

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΟΥ ΛΙΓΝΙΤΗ ΤΟΥ ΝΟΤΙΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΙΔΟΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΥΡΟΛΥΣΗ*

Β. ΚΑΠΙΝΑ¹, Α. ΓΕΩΡΓΑΚΟΠΟΥΛΟΣ¹, Α. ΚΑΣΩΛΗ-ΦΟΥΡΝΑΡΑΚΗ¹,
Α. ΦΙΛΙΠΠΙΔΗΣ¹

ΣΥΝΟΨΗ

Σκοπός της παρούσης εργασίας είναι η μελέτη της συμπεριφοράς του λιγνίτη του Νοτίου Πεδίου της λιγνιτοφόρου λεκάνης Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου κατά τη διαδικασία πυρόλυσης σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, καθώς και ο προσδιορισμός των αερίων προϊόντων αυτής. Κατά τις τρεις πυρόλυσεις του λιγνίτη του Νοτίου Πεδίου παρήχθησαν ένα στερεό, μαύρο υπόλειμμα, υγρά και υψηλής θερμογόνου δυνάμεως αέρια. Η συνολική Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη των συλλεχθέντων αερίων των τριών πυρόλυσεων ανήλθε σε 42021 kJ m⁻³ ή 10036.5 kcal m⁻³. Από το στερεό υπόλειμμα μπορεί, με κατάλληλη ανάμειξη με συνδετικό υλικό, να σχηματιστεί μπρικέτα, η οποία αποτελεί άκαπνο και άοσμο καύσιμο υλικό πολύ καλής ποιότητας. Τα υψηλής θερμογόνου δυνάμεως αέρια μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν ενεργειακή πρώτη ύλη κατά την πυρόλυση, καθιστώντας τη διαδικασία ενεργειακά αυτόαρκη.

ABSTRACT

In the present study the behavior of a lignite sample from Southern field, Ptolemais-Amynteon Lignite Center, is investigated during pyrolysis. Pyrolysis is a thermal depolymerization (cracking) of macromolecules in the absence of oxygen. The pyrolysis experiment was conducted three times and the pyrolysis temperatures were fixed at 600°C, 700°C and 800°C. A solid, black residue (carbonizate), no condensable gases and a liquid phase were produced. Course and product yields during pyrolysis are mainly influenced by such parameters as rank of the coal, final temperature, residence time, rate of heating, gas atmosphere and pressure. The weight of the solid phase is reduced during the process, depending on the quality and moisture content of the raw coal. At 800°C a weight loss of 52.95% is noted. The carbonizate contains more carbon and minerals than the starting material, but less volatile matter and moisture. The calorific value of the carbonizate is increased by the removal of low-energy components. Volatile compounds, such as CO₂, CO, CH₄, H₂, C_nH_m (tar), H₂O, H₂S, NH₃, are given off. A HP 6890 Gas Chromatograph was employed in this study. A thermal conductivity detector and a flame ionization detector were used to analyse the gases. Degasification began between 220 and 270°C. At the maximum temperature of 800°C, the volatile content is 4.39%. The total Gross Calorific Value of the pyrolysis gases is 42021 kJ m⁻³ (10036.5 kcal m⁻³). The continuous degasification of this high-volatility lignite by pyrolysis can reduce the volatile content prior to burning, in other words, to produce a smokeless fuel (briquette). The carbonizate is briquetted with a binder in a press using a pressure of 11 bars. The briquette produced is a smokeless and odorless fuel. The energy required for the pyrolysis is obtained from combustion of the volatiles leading to a thermally autarkic process.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: αέριος χρωματογραφία, μπρικέτα, λιγνίτης, πυρόλυση, θερμογόνος δύναμη

KEY WORDS: gas chromatography, briquette, lignite, pyrolysis, calorific value

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διαδικασία της πυρόλυσης είναι θερμικός αποπολυμερισμός μακρομορίων όπως κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη, που επιτυγχάνεται με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας ενός δείγματος άνθρακα, απουσία οξυγόνου. Από τη διαδικασία αυτή παράγονται ένα στερεό μαύρο υπόλειμμα, αέρια και μια υγρή φάση (Loison et al., 1989; Van Krevelen, 1993; Dikec et al., 1994). Με τη διαδικασία της πυρόλυσης επιτυγχάνεται ο

* STUDY OF THE BEHAVIOUR OF SOUTHERN FIELD LIGNITE, PTOLEMAIS LIGNITE BASIN, DURING PYROLYSIS.

1. Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 540 06 Θεσσαλονίκη. E-mail: ageorgak@geo.auth.gr

εμπλουτισμός σε άνθρακα ενός δείγματος, φαινόμενο γνωστό ως εξανθράκωση. Οι μηχανισμοί της πυρόλυσης διαφέρουν ανάλογα με το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας και τη τελική θερμοκρασία. Κατά τη διαδικασία του αποτολυμερισμού το βάρος της στερεής φάσης μειώνεται αισθητά, παράγονται πτητικές ενώσεις όπως CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , C_nH_m (πίσσα), H_2O , H_2S και NH_3 , το στερεό προϊόν της πυρόλυσης, συγκρινόμενο με το αρχικό, περιέχει περισσότερο άνθρακα αλλά λιγότερα πτητικά και υγρασία και τέλος η θερμογόνος δύναμη του εξανθρακωμένου προϊόντος είναι μεγαλύτερη αφού διαφεύγουν τα χαμηλής ενέργειας συστατικά (Kelter et al., 1999). Κατά την πυρόλυση, ορισμένες κατηγορίες ανθράκων μαλακώνουν, διογκώνονται και επανασυμπαγοποιούνται μετά από συνεχή διαφυγή αερίων. Το προϊόν που απομένει μετά τους 600°C καλείται κωκ. Τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης έχουν μεγάλη ενεργειακή αξία. Αποτελούνται από κορεσμένους και ακόρεστους υδρογονάνθρακες, ιδιαίτερα μεθάνιο. Επειδή η θερμογόνος δύναμη αυτών των αερίων είναι συνήθως πολύ μεγάλη, η καύση των βοηθά στην αύξηση και τη διατήρηση της θερμοκρασίας στις βιομηχανικές μονάδες παραγωγής κωκ. Τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης είναι οξυγονούχοι υδρογονάνθρακες με υψηλό ποσοστό νερού (προέρχεται από την αρχική υγρασία του υλικού) και άλλα προϊόντα αντιδράσεων (Ferrero et al., 1990). Το παραγόμενο από την πυρόλυση του λιγνίτη στερεό υπόλειμμα, μπορεί να σχηματίσει μπρικέτα μετά από ανάμειξη του με κατάλληλο συνδετικό υλικό υπό πίεση 11 bars. Η θερμογόνος δύναμη της μπρικέτας είναι μεγάλη αφού το ποσοστό του μόνιμου άνθρακα στο στερεό υπόλειμμα έχει αυξηθεί. Επίσης, λόγω της ελάττωσης των πτητικών ουσιών του στερεού υπολείμματος δεν θα υπάρχει διαφυγή βλαβερών ουσιών κατά την καύση της μπρικέτας, καθιστώντας την άκαπνη και άοσμη (Elliott, 1981; Sciazco et al. 1993; Weigandt et al., 1999). Η παραγόμενη μπρικέτα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως θερμαντικό μέσο σε μικρές βιομηχανικές μονάδες. Τα αέρια που παράγονται κατά την πυρόλυση μπορούν, μετά την καύση τους, να χρησιμοποιηθούν για αύξηση της θερμοκρασίας του καυστήρα πυρόλυσεως.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

ΑΜΕΣΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Από το Νότιο πεδίο της λιγνιτοφόρου λεκάνης Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου ελήφθη ένα δείγμα λιγνίτη 2.5 κιλών, σε υψόμετρο 475m από την επιφάνεια της θάλασσας, το οποίο ονομάστηκε SL2. Το δείγμα ξηράνθηκε σε περιβάλλον δωματίου για 10 ημέρες περίπου και στη συνέχεια κονιοποιήθηκε σε μέγεθος κόκκων $< 1\text{mm}$, σε ειδικό κονιοποιητή, στον οποίο τοποθετήθηκε για 30 δευτερόλεπτα. Η άμεση ανάλυση (proximate analysis) τόσο του λιγνιτικού δείγματος όσο και του παραγόμενου σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες στερεού υπολείμματος (carbonizate), περιελάμβανε τον προσδιορισμό της υγρασίας, της τέφρας, των πτητικών και του μόνιμου άνθρακα. Ο υπολογισμός της υγρασίας έγινε σύμφωνα με την DIN 51 718 (1995). Χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι προσδιορισμού της ολικής υγρασίας, με απόκλιση η μία από την άλλη κατά 0.1%. Σύμφωνα με την πρώτη μέθοδο ζυγίστηκε ποσότητα δείγματος 5 γραμμαρίων, η οποία θερμάνθηκε για 2 ώρες στους 106°C και ξηράνθηκε μέχρι σταθερού βάρους. Σύμφωνα με τη δεύτερη μέθοδο έγινε απόσταξη με τολουόλιο (οργανικός διαλύτης - C_7H_8). Το δείγμα (25 περίπου γραμμαρίων) θερμάνθηκε υπό ροή 100 ml τολουολίου και η μάζα του νερού συλλέχθηκε και προσδιορίστηκε σαν υγρό συμπύκνωμα. Ο υπολογισμός της τέφρας έγινε σύμφωνα με την DIN 51 719 (1978) ως εξής: 1 γραμμάριο δείγματος τοποθετήθηκε σε φούρνο με ελεγχόμενη αύξηση της θερμοκρασίας (30 λεπτά στους 250°C , 30 λεπτά στους 500°C και 60 λεπτά στους 815°C). Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε δύο φορές, για μεγαλύτερη αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Ο υπολογισμός των πτητικών έγινε σύμφωνα με την DIN 51 720 (1978), με θέρμανση στους 900°C για 7 λεπτά. Η διαδικασία επαναλήφθηκε τέσσερις φορές. Το ποσοστό του μόνιμου άνθρακα υπολογίστηκε έμμεσα από την διαφορά $100(\%) - \text{πτητικά}(\%) = \text{μόνιμος άνθρακας}(\%)$. Ο υπολογισμός της θερμογόνου δύναμης έγινε σύμφωνα με την DIN 51 900 (1989), όπου 1 γραμμάριο δείγματος τοποθετήθηκε σε κυλινδρικό δοχείο, μέσα στο οποίο εισήχθη βαμβακερή κλωστή δεμένη σε μεταλλικό νήμα (κράμα Cr/Ni). Το δοχείο τοποθετήθηκε σε οβίδα οξυγόνου υπό πίεση 30 bars. Στη συνέχεια η οβίδα τοποθετήθηκε μέσα σε δοχείο με 1.9 λίτρα νερού. Όλο το σύστημα εισήχθη τέλος μέσα σε θερμοδίομετρο τύπου IKA C400, το οποίο λειτουργεί με ακουστικά μηνύματα. Η ανάφλεξη του νήματος δημιουργεί καύση του λιγνίτη. Ολοκληρώνοντας την καύση, σε 5 ως 8 λεπτά, μετρήθηκαν οι διαφορές στην ενθαλπία (ΔH), οι οποίες έδωσαν την Ανώτερη Θερμογόνου Δύναμη του λιγνιτικού δείγματος.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ C, H, N ΚΑΙ S

Η εκατοστιαία περιεκτικότητα σε άνθρακα, υδρογόνο και άζωτο έγινε με τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή LECO CHN-2000. Σε ειδικές υποδοχές τοποθετήθηκαν 0.2 γραμμάρια δείγματος λιγνίτη ή υπολείμματος της πυρόλυσης, που καίγονται αυτόματα στους $1350\text{-}1400^\circ\text{C}$. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα, υδρογόνο και άζωτο υπολογίστηκε από την αύξηση του βάρους των προσροφητών που χρησιμοποιήθηκαν για να απορροφήσουν το

CO₂, το H₂O και το θειικό αμμώνιο. Η δοκιμή αυτή έγινε για κάθε δείγμα τρεις φορές. Ο υπολογισμός του θείου έγινε με τον αναλυτή θείου της LECO τύπου SC-144 DR με τη μέθοδο της υψηλής θερμοκρασίας, κατά την οποία ο λιγνίτης καίγεται στους 1350°C σε ρεύμα οξυγόνου και όλο το θείο μετατρέπεται σε SO₂. Το διοξείδιο του θείου μετατρέπεται κατόπιν σε θειικό οξύ, το οποίο προσδιορίζεται με τιτλοδότηση. Για τη διαδικασία αυτή το δείγμα του λιγνίτη ή του υπολείμματος, βάρους 0.2 περίπου γραμμαρίων, τοποθετήθηκε σε ειδική πυρίμαχη θήκη. Μετά από καύση του δείγματος για δύο (2) περίπου λεπτά προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα σε θείο (S). Η διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές και ελήφθη ο μέσος όρος. Τέλος ο υπολογισμός της περιεκτικότητας σε οξυγόνο έγινε με βάση τον τύπο: O(%) = 100 - [C(%) + H(%) + N(%) + Τέφρα(%) + Υγρασία(%)].

Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ

Η πυρόλυση εκτελείται σε μια διάταξη εντός της οποίας είναι δυνατή η εισαγωγή 600gr λιγνίτη περίπου. Στην παρούσα μελέτη εισάγονταν κάθε φορά 300gr λιγνίτη. Ο λιγνίτης θραύστηκε σε κοκκομετρία <5mm. Από την κοκκομετρία του λιγνίτη εξαρτάται η αποβολή των πτητικών. Όσο αυξάνεται η κοκκομετρία τόσο αυξάνεται και ο χρόνος παραμονής των πτητικών στο λιγνίτη. Η διάταξη της πυρόλυσης περιελάμβανε μία ηλεκτρική εστία (κυλινδρικός φούρνος), εντός της οποίας εισάγεται η οβίδα (bomb), κατασκευασμένη από ειδικό χάλυβα για να αντέχει στις υψηλές θερμοκρασίες, με το υλικό που πρόκειται να εξετασθεί, καθώς και μια συσκευή ελέγχου της λειτουργίας της ηλεκτρικής εστίας. Οι μέγιστες θερμοκρασίες του πειράματος ήταν 800°C μέσα στην οβίδα και 900°C ανάμεσα στην οβίδα και το μανδύα θέρμανσης. Τα αέρια της πυρόλυσης οδηγήθηκαν σε αποστακτήρα, ο οποίος περιβαλλόταν από παγωμένο νερό. Εκεί διαχωρίστηκαν τα αέρια από το υγρό συμπύκνωμα (νερό, έλαια, πίσσα). Ο αποστακτήρας συνδέεται με ένα προσροφητικό σύστημα, το οποίο αποτελείται από δύο φιαλίδια που περιέχουν το ένα βαμβάκι και το άλλο πυρίτιο, ώστε να συγκρατούν την πίσσα ή την υγρασία πριν εισέλθουν στο μετρητή αερίου. Ο όγκος των σταθερών αερίων που εξέρχονται κατά τη διάρκεια του πειράματος υπολογίζεται από το μετρητή αερίου σε λίτρα. Ο όγκος των αερίων που μετράται στη μονάδα του χρόνου παρέχει πληροφορίες για την πορεία της εξαέρωσης των δειγμάτων. Όλα τα τμήματα από τα οποία διέρχονται τα αέρια, από το καπάκι του θερμαινόμενου κλιβάνου μέχρι και τους σωλήνες που διοχετεύουν το αέριο έξω, ζυγίστηκαν. Οι ποσότητες που ζυγίστηκαν από κάθε τμήμα της συσκευής προστέθηκαν στο υγρό συμπύκνωμα (έλαια, πίσσα). Το χρονικό σημείο στο οποίο η θερμοκρασία της πυρόλυσης, μέσα σε 30 λεπτά, είχε μεταβληθεί το πολύ κατά ±5°C, χαρακτηρίσει το τέλος του πειράματος. Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των αέριων προϊόντων της πυρόλυσης έγινε με αέρια χρωματογραφία. Κατά την πορεία των τριών πυρόλυσεων (600°C, 700°C, 800°C) ελήφθησαν τρία δείγματα αερίων σε ειδικές σακούλες, τα οποία αναλύθηκαν με αέριο χρωματογράφο τύπου HP 6890, η χρωματογραφική στήλη του οποίου περιελάμβανε τριχοειδείς σωλήνες από τηγμένο διοξείδιο του πυριτίου με εσωτερική διάμετρο 0.5mm και μήκος 15-60m. Χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι ανιχνευτών, ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector, TCD) και ο ανιχνευτής φλογιοϊονισμού (Flame Ionization Detector, FID), ο οποίος επιτρέπει ανίχνευση ποσότητας οργανικών ουσιών μέχρι 10-12 g. Κατά τη χρήση του ανιχνευτή TCD ο θάλαμος της στήλης θερμοστατήθηκε με ακρίβεια, διότι η θερμοκρασία του επηρεάζει σημαντικά το χρωματογραφικό διαχωρισμό. Η αρχική θερμοκρασία ήταν 40°C και η τελική 100°C, ενώ ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ήταν 25°C/min. Η ανάλυση διήρκεσε 19 λεπτά, ενώ ο ρυθμός εισαγωγής του αερίου ήταν 66.9 ml/min. Με τον ανιχνευτή TCD αναλύθηκαν τα αέρια H₂, O₂, N₂, CO, CH₄ και CO₂. Στον ανιχνευτή φλογιοϊονισμού το φέρον αέριο, δηλαδή το ήλιο, αναμειχθηκε με υδρογόνο και κάπκε παρουσία αέρος και συλλέχθηκαν τα ηλεκτρόνια και τα θετικά ιόντα, που προέκυψαν από το φλογιοϊονισμό. Η αρχική θερμοκρασία ήταν 60°C και η τελική 200°C, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 25°C/min και ρυθμό εισαγωγής του αερίου 77.1 ml/min. Η ανάλυση διήρκεσε 12 λεπτά. Με τον ανιχνευτή FID ανιχνεύθηκαν τα αέρια αιθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, προπένιο, i-βουτάνιο, n-βουτάνιο, C₃, C₆ και C₇.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Με τη διαδικασία της πυρόλυσης, η οποία επαναλήφθηκε τρεις φορές σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, ελήφθησαν τρία δείγματα στερεού υπολείμματος (SL₁ 600°C, SL₂ 700°C, SL₂ 800°C), τα οποία υποβλήθηκαν σε άμεση ανάλυση και σε μέτρηση της θερμογόνου δύναμews. Τα αποτελέσματα της άμεσης ανάλυσης του λιγνιτικού δείγματος, του στερεού υπολείμματος καθώς και ο προσδιορισμός της Ανωτέρας Θερμογόνου Δυνάμews (ΑΘΔ) απεικονίζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Άμεση ανάλυση του λιγνιτικού δείγματος και των στερεών υπολειμμάτων.

Table 1: Proximate analysis results of the lignite sample as well as of the pyrolysis products (carbonizates).

	Υγρασία (%)	Τέφρα (%)	Τέφρα επί ξηρού (%)	Πτητικά (%)	Πτητικά (Σατ) (%)	ΑΘΔ J gr ⁻¹	ΑΘΔ cal gr ⁻¹
SL ₂	17.94	19.1	23.3	52.62	39.61	14437	3448
SL ₂ 600°C	<0.5	33.7	33.7	12.31	18.56	21925	5237
SL ₂ 700°C	<0.5	36.7	36.7	6.95	10.97	22008	5256
SL ₂ 800°C	<0.5	38	38	4.39	7.0	22120	5283

Σατ = ξηρό απαλλαγμένο τέφρας, ΑΘΔ = Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη

Από τα αποτελέσματα αυτά συνάγεται ότι η περιεκτικότητα σε πτητικά των προϊόντων της πυρόλυσης ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η περιεκτικότητα σε τέφρα του τελικού προϊόντος της πυρόλυσης αυξάνεται. Φαίνεται ότι η υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα συνδυάζεται με χαμηλή περιεκτικότητα σε πτητικά, ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας δεν επιφέρει αλλαγές στην Ανωτέρα Θερμογόνο Δύναμη των εξανθρακωμάτων. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης του λιγνιτικού δείγματος και των εξανθρακωμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Στοιχειακή ανάλυση επί ξηρού.

Table 2: Ultimate analysis results (on a dry basis).

Δείγμα	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)
SL ₂	49.9	3.57	1.34	20.94	0.95
SL ₂ 600°C	57.4	1.41	1.46	5.12	0.91
SL ₂ 700°C	58.2	0.70	1.17	2.06	1.17
SL ₂ 800°C	58.8	0.47	0.85	0.60	1.28

Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται το ποσοστό του άνθρακα και ελαττώνεται το ποσοστό του οξυγόνου. Το ποσοστό του άνθρακα αυξάνεται περίπου κατά 10%. Έτσι, στους 800°C ο άνθρακας φτάνει στο 58.8% έναντι 49.9% που είχε το αρχικό δείγμα λιγνίτη. Αντίθετα το οξυγόνο από 20.94% ελαττώνεται σε 0.60% όταν το δείγμα πυρολύεται στους 800°C. Το ποσοστό του θείου αυξάνεται από 0.95% σε 1.28%, ενώ τα ποσοστά του αζώτου και του υδρογόνου ελαττώνονται. Συγκεκριμένα, το ποσοστό του αζώτου στο δείγμα SL₂ 800°C φτάνει το 0.85%, ενώ το ποσοστό του υδρογόνου στο ίδιο δείγμα φτάνει το 0.47%. Η συνολική περιεκτικότητα σε θείο στο λιγνιτικό δείγμα SL₂ αλλά και στα δείγματα SL₂ 600°C, SL₂ 700°C, SL₂ 800°C κυμαίνεται μεταξύ 0.95% και 1.28%. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης η περιεκτικότητα σε θείο αυξάνεται ελαφρώς με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το οργανικό θείο διαφεύγει σαν αέριο κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης και το ανόργανο θείο παραμένει στο στερεό υπόλειμμα (Gryglewicz and Jasienko, 1992). Η περιεκτικότητα των προϊόντων της πυρόλυσης σε ενώσεις θείου εξαρτάται από τις ιδιότητες των ανθράκων όπως βαθμός, πετρογραφική σύσταση, πτητικά συστατικά, περιεκτικότητα σε θείο και μορφές αυτού και τις παραμέτρους της διαδικασίας της πυρόλυσης όπως θερμοκρασία, πίεση, χρόνος παραμονής και κατανομή του μεγέθους των κόκκων του άνθρακα που πυρολύεται (Czaplicki and Smolka, 1998). Κατά την πυρόλυση παράγονται στερεό υπόλειμμα, πίσσα και μία σειρά από χαμηλού μοριακού βάρους αέρια η ποσότητα των οποίων εξαρτάται από τις συνθήκες της πυρόλυσης (τελική θερμοκρασία, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τύπος λιγνίτη, κοκκομετρία και πειραματική συσκευή) (Wei-Chun Xu and Tomita, 1986; Butuzova et al., 1995; Cai et al., 1995; Engelhard et al., 1995; Rybak and Matuszkiewicz, 1995; Guldogan et al., 1999). Η απώλεια βάρους του αρχικού λιγνίτη (SL₂), η ποσότητα των αερίων που παρήχθη κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης καθώς και η ποσότητα της πίσσας δίνονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Αποτελέσματα των πυρολύσεων.
Table 3: The pyrolysis results.

Δείγμα	Απώλεια βάρους του λιγνίτη (%)	Υγρά (πίσσα & έλαια) (gr)	Αέρια (lit)
SL ₂ 600°C	49.15	86.76	48.75
SL ₂ 700°C	51.75	87.98	63.90
SL ₂ 800°C	52.95	88.74	78.1

Από τον παραπάνω Πίνακα διαπιστώνεται ότι η πυρόλυση του λιγνίτη στους 800°C έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της ποσότητας αυτού σε ποσοστό άνω του 50%. Το ποσοστό του εξανθρακωμένου προϊόντος που παραμένει εξαρτάται από την ποιότητα του αρχικού υλικού και την περιεκτικότητά σε υγρασία. Όσον αφορά στην υγρή φάση παράγονται πίσσα και έλαια. Παρατηρείται μεγάλη παραγωγή υγρών μέχρι τη θερμοκρασία των 600°C, ενώ από εκεί και πέρα παρουσιάζεται ελάχιστη διαφοροποίηση ως προς την ποσότητά τους. Μεγαλύτερη κοκκομετρία του αρχικού λιγνίτη, μπορεί να δώσει μεγαλύτερα ποσοστά πίσσας και μικρότερα ποσοστά αερίων και στερεών προϊόντων (Roy et al., 1985; Mansuy et al., 1995). Η εξαέρωση ξεκινά μεταξύ των 220°C και 270°C. Στους χαμηλού βαθμού άνθρακες υπάρχει γενικά η τάση να αρχίζει η εξαέρωση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τα παραγόμενα αέρια αποτελούνται από ενώσεις οξυγόνου, οι οποίες αποτελούνται κυρίως από CO₂, ειδικά στις χαμηλές θερμοκρασίες. Επίσης παράγονται σημαντικές ποσότητες μεθανίου (CH₄), αιθανίου (C₂H₆), αιθανίου (C₂H₄), προπενίου (C₃H₆), προπανίου (C₃H₈) κ.τ.λ.

Η παραγωγή αερίων μεγιστοποιείται στους 800°C. Τα αποτελέσματα της αέριας χρωματογραφίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4: Αποτελέσματα αέριας χρωματογραφίας (%).
Table 4: Gas Chromatography results (%).

Αέριο	SL ₂ 600°C	SL ₂ 700°C	SL ₂ 800°C
H ₂	25.6	30.6	41
O ₂	0	0	0
N ₂	0.2	0	3.1
CO	9.7	18.8	35.8
CH ₄	22.8	20.1	10.8
CO ₂	29.4	19.5	4
Αιθένιο	0.3	0.1	0
Αιθάνιο	1.7	0.7	0.1
Προπένιο	0.3	0.1	0
Προπάνιο	0.3	0.1	0
i-Βουτ.	0.2	0.1	0
n-Βουτ.	0.2	0.1	0
C ₅	0.2	0.2	0.1
C ₆	0	0.1	0.1
Σύνολο	90.9 %	90.5 %	95 %

Από τον Πίνακα 4 παρατηρείται ότι το άθροισμα του ποσοστού των αερίων σε κάθε περίπτωση είναι μικρότερο του 100%, κυμαινόμενο από 90.5% ως 95%. Το υπόλοιπο μπορεί να είναι υδρογονάνθρακες, οι οποίοι λόγω των ρυθμίσεων του αέριου χρωματογράφου δεν κατέστη δυνατόν να αναγνωριστούν και νερό. Το ποσοστό του CO₂ είναι υψηλό στις χαμηλές θερμοκρασίες (600°C) και ελαττώνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Παράγονται επίσης σημαντικές ποσότητες CO αλλά, σε αντίθεση με το CO₂, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται και η παραγωγή αυτού. Υψηλά ποσοστά υδρογόνου παράγονται μετά τους 700°C. Παρατηρούμε ότι στο δείγμα SL₂ 800°C το ποσοστό του υδρογόνου φτάνει μέχρι το 41%. Επίσης παρατηρείται υψηλή παραγωγή μεθανίου στους 600°C, η οποία ελαττώνεται κατά το ήμισυ περίπου στους 800°C. Τέλος η αύξηση του παραγόμενου μεθανίου και αιθανίου οδηγεί σε αύξηση της θερμογόνου δυνάμεως των αερίων (Cloke et al., 1999). Αυτό είναι πλεονέκτημα της διαδικασίας των πυρολύσεων γιατί η καύση των αερίων μπορεί να βοηθήσει στην αύξηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα πυρολύσεως. Ο υπολογισμός της Ανωτέρας

Θερμογόνου Δύναμης των αερίων έγινε σύμφωνα με τη DIN 51 857 (1997). Για τον υπολογισμό της Ανωτέρας Θερμογόνου Δύναμης των αερίων απαιτείται να είναι γνωστή η επί τοις εκατό σύσταση του μείγματος, η οποία προκύπτει από την αέρια χρωματογραφία (Πίνακας 4). Η θερμογόνος δύναμη ενός μείγματος αερίων είναι το άθροισμα της θερμογόνου δύναμης των επί μέρους αερίων. Ο υπολογισμός της γίνεται σε τρία στάδια:

1. Υπολογισμός της θερμογόνου δύναμης κάθε αερίου σε kJ m⁻³, στις ιδανικές συνθήκες. Η θερμογόνος δύναμη του κάθε αερίου, H(T_b) σε kJ m⁻³, υπολογίζεται με βάση την εξίσωση: $H(T_b) = H_m(T_b) \cdot P / R \cdot T \cdot Z$, όπου H_m(T_b) είναι η θερμογόνος δύναμη των αερίων σε kJ mol⁻¹ με βάση την DIN 51 857 (1997). Για τις ιδανικές συνθήκες ισχύει P=101.325 kPa, T_b=273.15 Kelvin, R=8.31451 kJ/(kmol*Kelvin), ενώ Z είναι ο συντελεστής των ιδανικών αερίων.

Πίνακας 5: Υπολογισμός θερμογόνου δύναμης κάθε αερίου σε kJ m-3
Table 5: The determination of the calorific value of the gases (in kJ m-3)

Στοιχείο	H (T _b) kJ m ⁻³	H _m (T _b) kJ mol ⁻¹	Z	P kPa	T _b Kelvin	R kJ/(kmol*K)
H	10781.8	241.81	1.0006	101.325	273.15	8.31451
N	0	0	0.9995	101.325	273.15	8.31451
CO	12633.9	282.98	0.9993	101.325	273.15	8.31451
CO2	0	0	0.9933	101.325	273.15	8.31451
Μεθάνιο	35894	802.6	0.9976	101.325	273.15	8.31451
Αιθένιο	59478.1	1323.15	0.9925	101.325	273.15	8.31451
Αιθάνιο	64382.3	1428.64	0.99	101.325	273.15	8.31451
Προπένιο	87591	1925.97	0.981	101.325	273.15	8.31451
Προπάνιο	93117.7	2043.11	0.9789	101.325	273.15	8.31451
i-Βουταν.	123324.9	2648.12	0.958	101.325	273.15	8.31451
n-Βουταν.	123856.8	2657.32	0.9572	101.325	273.15	8.31451
C5	158921.9	3270	0.918	101.325	273.15	8.31451
C6	194064.3	3880	0.892	101.325	273.15	8.31451

2. Υπολογισμός της Ανωτέρας Θερμογόνου Δύναμης των αερίων των τριών πυρολύσεων του λιγνίτη του Νοτίου Πεδίου (σε kJ m⁻³), με βάση την εκατοστιαία σύσταση των αερίων (Πίνακας 6). Για τον υπολογισμό αυτό χρησιμοποιείται ο τύπος $H = H(T_b) \cdot M / 100$.

Πίνακας 6: Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη των αερίων σε kJ m-3.
Table 6: Gross Calorific Value of the pyrolysis gases (in kJ m-3).

Στοιχείο	ζ (kJ m ⁻³) 600°C	H (kJ m ⁻³) 700°C	H (kJ m ⁻³) 800°C
H	2760.1	3299.2	4420.5
N	0	0	0
CO	1225.5	2375.2	4522.9
CO2	0	0	0
Μεθάνιο	8219.7	7214.7	3876.6
Αιθένιο	178.4	59.5	0
Αιθάνιο	1094.5	450.7	64.4
Προπένιο	262.8	87.6	0
Προπάνιο	279.4	93.1	0
i-Βουτάνιο	246.6	123.3	0
n-Βουτάνιο	247.7	123.9	0
C5	317.8	317.8	158.9
C6	0	194.1	194.1
Σύνολο σε kJ m⁻³	14833	14145	13043

Η τιμές H(T_b) προκύπτουν από την πρώτη στήλη του Πίνακα 5, ενώ M είναι η εκατοστιαία σύσταση των αερίων, όπως αυτή προέκυψε από την αέρια χρωματογραφία.

Το άθροισμα της θερμογόνου δύναμης των αερίων της ίδιας θερμοκρασίας παρουσιάζεται στην τελευταία σειρά του Πίνακα 6. Από τους παραπάνω υπολογισμούς διαπιστώνεται ότι η συνολική θερμογόνος δύναμη στη θερμοκρασία των 600°C είναι η μεγαλύτερη και ανέρχεται σε 14833 kJ m⁻³.

3. Υπολογισμός της συνολικής Ανωτέρας Θερμογόνου Δύναμης των συλλεχθέντων αερίων. Η Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη των αερίων των τριών πυρολύσεων στους 600, 700 και 800°C προκύπτει από την άθροιση των τριών επιμέρους θερμογόνων δυνάμεων των αερίων και ανέρχεται σε 42021 kJ m⁻³, δηλαδή σε 10036.5 kcal m⁻³.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η συμπεριφορά του λιγνίτη του Νοτίου Πεδίου Πτολεμαΐδας κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης. Στους 800°C η ποσότητα του λιγνίτη ελαττώνεται περίπου κατά 50%. Καθώς η θερμοκρασία πυρόλυσης του λιγνίτη αυξάνεται τα πτητικά ελαττώνονται και η τέφρα αυξάνεται. Τα πτητικά ελαττώνονται σε 4.39%, η τέφρα ανέρχεται στο 38%, ενώ η Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη του στερεού υπολείμματος ανέρχεται σε 5283 cal gr⁻¹ στους 800°C.

Τόσο η περιεκτικότητα σε άνθρακα όσο και η περιεκτικότητα σε τέφρα του τελικού προϊόντος της πυρόλυσης αυξάνονται. Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 800°C αυξάνεται το ποσοστό σε μόνιμο άνθρακα και θείο ενώ ελαττώνεται το ποσοστό σε οξυγόνο, υδρογόνο και άζωτο.

Η υγρή φάση αποτελείται από πίσσα και έλαια. Η παραγωγή των αερίων αρχίζει μεταξύ των 220 και 270°C και μεγιστοποιείται στους 800°C. Κατά τον υπολογισμό της συνολικής Ανωτέρας Θερμογόνου Δυνάμεως των αερίων των τριών πυρολύσεων παρατηρείται ότι αυτή ανέρχεται σε 42021 kJ m⁻³, δηλαδή σε 10036.5 kcal m⁻³ συνολικά.

Τα αέρια, όπως αναλύθηκαν με αέρια χρωματογραφία, κυριαρχούνται από ενώσεις οξυγόνου και συγκεκριμένα CO₂, ειδικά στις χαμηλές θερμοκρασίες (600°C). Επίσης παράγονται μεγάλες ποσότητες CO αλλά, σε αντίθεση με το CO₂, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται και η παραγωγή αυτού. Υψηλά ποσοστά υδρογόνου παράγονται μετά τους 700°C. Υψηλή παραγωγή μεθανίου παρατηρείται στους 600°C, ενώ μετά την αύξηση της θερμοκρασίας ελαττώνεται κατά 50% περίπου. Ο λιγνίτης του Νοτίου Πεδίου της λεκάνης της Πτολεμαΐδας, μετά τη διαδικασία της πυρόλυσης μπορεί, με κατάλληλη επεξεργασία και ανάμιξη με συνδετικό υλικό να σχηματίσει μπρικέτα υψηλής ποιότητας, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως θερμοαντικό μέσο σε μικρές βιομηχανίες. Η μπρικέτα αυτή κατά την καύση είναι άκαπνη και άοσμη. Η θερμογόνος δύναμή της είναι μεγάλη και λόγω της μεγάλης μείωσης των πτητικών δεν παρατηρείται αποβολή επικίνδυνων για τον άνθρωπο ουσιών. Επίσης τα αέρια που παράγονται κατά την πυρόλυση μπορούν, με καύση τους, να χρησιμοποιηθούν για αύξηση της θερμοκρασίας του καυστήρα πυρολύσεως.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι αναλύσεις έγιναν στο Ινστιτούτο Lehrstuhl und Institut für Aufbereitung, Kokerei und Brikettierung του Rheinische, Westfälische Technische Hochschule-RWTH-Aachen. Οι συγγραφείς εκφράζουν τις θερμότερες ευχαριστίες για την πολύτιμη βοήθειά τους στους Prof. Dipl. Ing. J-K. Heil, Dipl. Ing. Joerg Niederdraenk, Dipl. Ing. Christian Wirtgen και Dipl. Ing. Georg Grunheidt.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- BUTUZOVA, L.F., KRZTON, A. & ZHERYAKOVA, G.I. 1995. Nature of changes in oxygen-containing groups during pyrolysis of brown coal. Coal Science and Technology 24. Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science. Edited by J.A. Pajares and J.M.D. Tascon, Oviedo, Spain. Vol. 1, 853-856.
- CAI, H.Y., GUELL, A.J., CHATZAKIS, I.N., LIM, J.Y., DUGWELL, D.R. & KANDIYOTI, R. 1995. Changes in coal char reactivity and structure with pyrolysis conditions: effect of temperature, heating rate and pressure. Coal Science and Technology 24. Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science. Edited by J.A. Pajares and J.M.D. Tascon, Oviedo, Spain. Vol. 1, 515-518.
- CLOKE, M., LESTER, E. & LENEY, M. 1999. Effect of volatile retention on the products from low temperature pyrolysis in fixed bed batch reactor. Fuel 78, 1719-1728.
- CZAPLICKI, A. & SMOLKA, W. 1998. Sulfur distribution within coal pyrolysis products. Fuel Processing Technology 55, 1-11.
- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e.V. DIN 51 718 (1995): Bestimmung des Wassergehaltes und der Analysenfeuchtigkeit.
- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e.V. DIN 51 719 (1978): Bestimmung des Aschegehaltes.
- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e.V. DIN 51 720 (1978): Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen.
- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e.V. DIN 51 900 (1989): Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe.

- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e.V. DIN 51 857 (1997): Berechnung von Brennwert, Heizwert, Dichte, relativer Dichte und Wobbeindex von Gasen und Gasgemischen.
- DIKEC, F., ATEKOK, G. & ARSLAN, C. 1994. Coking of coal. In: COAL Resources, Properties, Utilization, Pollution. Orhan Kural (Ed.), Istanbul, Turkey, 309-333.
- ELLIOTT, M. A. 1981. Chemistry of coal utilization (Wiley-Interscience publication, John Wiley & Sons, New York).
- ENGELHARD, J., ERKEN, M. & LENZ, U. 1995. Investigations about the reaction kinetics of Brown Coal Coke. Coal Science and Technology 24. Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science. Edited by J.A. Pajares and J.M.D. Tascon, Oviedo, Spain. Vol. 1, 523-526.
- FERRERO, G.L., MANIATIS, K., BUEKENS, A. & BRIDGWATER, A.V. 1990. Pyrolysis and Gasification (Elsevier Applied Science, London).
- GRYGLEWICZ, G. & JASIENKO, S. 1992. The behaviour of sulphur forms during pyrolysis of low-rank coal. Fuel 71, 1225-1229.
- GULDOGAN, Y., DURUSOY, T. & BOZDEMIR, T.O. 1999. Pyrolysis Kinetics of blends of Tuncbilek lignite with Denizli peat. Thermochemica Acta 332(1), 75-81.
- KELTER, D., WIRTGEN, C. & HEIL, J. 1999. Environmentally friendly production of smokeless fuel from high volatile coals. Federal Institute for Geosciences and Natural Resources (BGR) Document, Hanover, Germany.
- LOISON, R., FOCH, P. & BOYER, A. 1989. COKE: Quality and Production, 555pp. (Butterworths, England).
- MANSUY, L., LANDAIS, P. & MICHELS, R. 1995. Interactions between water, tars and coke during coal pyrolysis. Coal Science and Technology 24. Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science. Edited by J.A. Pajares and J.M.D. Tascon, Oviedo, Spain. Vol. 1, 861-864.
- ROY, C., DE CAUMIA, C. & KALKREUTH, W. 1985. Vacuum pyrolysis of Prince Mine coal, Nova Scotia, Canada. Fuel 64, 1662-1666.
- RYBAK, W. & MATUSZKIEWICZ, R. 1995. The effects of properties and pyrolysis conditions on coal and char ignition and oxidation reactivity. Coal Science and Technology 24. Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science. Edited by J.A. Pajares and J.M.D. Tascon, Oviedo, Spain. Vol. 1, 599-602.
- SCIAZKO, M., KUBICA, K. & RZEPA, S. 1993. The smokeless fuel-properties and testing methodology. Fuel Processing Technology 36, 123-128.
- VAN KREVELEN, D. W. 1993. Coal: typology, physics, chemistry, constitution, 436pp. (Elsevier, 4th edition, Amsterdam).
- WEIGANDT, J., HEIL, J. & WIRTGEN, C. 1999. Examinations on the Environmentally Friendly Production of High-quality, Smokeless Fuel Gained from Brown Coal in a Shaft Carbonization Reactor in Malaysia. Federal Institute for Geosciences and Natural Resources (BGR) Document, Hanover, Germany.
- WEI-CHUN XU & TOMITA, A. 1986. Effect of coal type on the flash pyrolysis of various coals. Fuel 66, 627-631.