

Στους γονείς μου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Κατά τη διάρκεια της ενασχόλησής μου με την εκπόνηση της παρούσης διπλωματικής εργασίας, πολλοί παράγοντες συνέβαλαν τα μέγιστα για την επίτευξη του σκοπού αυτού.

Καταρχάς, η Καθηγήτρια κ. Δρ. Δέσποινα Βάμβουκα Καλουμένου, η οποία όχι μόνο μου ανέθεσε το θέμα της διπλωματικής, αλλά με τη συνεργασία, την καθοδήγηση και τη συμπαράσταση που επέδειξε, κατέστη ο ακρογωνιαίος λίθος αυτής.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Καθηγητές κ. Δρ. Αντώνιο Φώσκολο και κ. Δρ. Νικόλαο Πασαδάκη για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Πολλές ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω και στους κ. Γεώργιο Αλεβίζο, κ. Όλγα Παντελάκη, κ. Δέσποινα Πεντάρη για την καθοριστική συμβολή τους στη διεκπεραίωση των πειραμάτων, αλλά και στους Δημήτριο Ζωγράφο και Ελένη Καστανάκη για την πολύτιμη βοήθειά τους και την προθυμία τους καθ'όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο «ευχαριστώ» και να εκφράσω τη βαθιά μου ευγνωμοσύνη στην οικογένειά μου, για τη στήριξη (τόσο υλική όσο και ψυχική) που μου παρείχε, όχι μόνο κατά τη διάρκεια της φοιτητικής μου ζωής, αλλά και καθ'όλη τη διάρκεια της μέχρι τώρα ζωής μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος αυτής της εργασίας ήταν να ερευνηθεί η επίδραση των ανοργάνων συστατικών στη θερμική συμπεριφορά γαιανθράκων χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης, καθώς και γεωργικών και δασικών παραπροϊόντων, κατά τη διάρκεια των διαδικασιών πυρόλυσης και καύσης. Έλαβε χώρα απορυκτοποίηση κάθε καυσίμου με οξέα, ενώ στα αρχικά και τα απορυκτοποιημένα δείγματα έγιναν αναλύσεις για το περιεχόμενό τους σε τέφρα, ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις και μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους. Η έκταση της αφαίρεσης των ανοργάνων συστατικών από τα μελετηθέντα υλικά, η σύνθεση της τέφρας και τα δομικά χαρακτηριστικά εξαρτήθηκαν από τον τύπο των καυσίμων και τη μέθοδο της όξινης επεξεργασίας. Τέλος, εκτελέστηκαν πειράματα κινητικής ανάλυσης με τη θερμοβαρυτο-μετρική μέθοδο, σε θερμοκρασιακό εύρος 25-850°C, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min.

Συμπερασματικά, τα ορυκτά του ασβεστίου, του μαγνησίου, του καλίου και του πυριτίου εμπόδισαν τους ρυθμούς πυρόλυσης και καύσης των δειγμάτων, αλλά αύξησαν την ευαισθησία των αντιδράσεων, χαμηλώνοντας τις μέγιστες θερμοκρασίες. Οι παράλληλες αντιδράσεις πρώτης τάξεως, που προσομοίασαν την πυρόλυση και ένα πρότυπο εκθετικό μοντέλο για την καύση προσέγγισαν τα πειραματικά αποτελέσματα με ακρίβεια. Τα ανόργανα συστατικά είχαν μια μικρή επιρροή στις κινητικές παραμέτρους των δειγμάτων της βιομάζας, αλλά φάνηκε να εμποδίζουν τη γενική διαδικασία στην περίπτωση των γαιανθράκων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
2.1 Ο Ρόλος των Στερεών Καυσίμων στην Ευρωπαϊκή και Παγκόσμια Αγορά Ενέργειας.....	9
2.1.1 Η Συμβολή των Γαιανθράκων στην Παραγωγή Ενέργειας.....	9
2.1.2 Η Συμβολή της Βιομάζας στην Παραγωγή Ενέργειας.....	16
2.2 Ενεργειακή Αξιοποίηση Στερεών Καυσίμων.....	18
2.2.1 Τεχνολογίες Μετατροπής των Γαιανθράκων.....	18
I . Καύση.....	18
II . Αεριοποίηση.....	22
III. Υγροποίηση.....	25
2.2.2 Τεχνολογίες Μετατροπής της Βιομάζας.....	28
I . Καύση – Μικτή Καύση.....	28
II . Αεριοποίηση.....	30
III. Πυρόλυση.....	33
IV. Παραγωγή Βιοαερίου.....	35
2.3 Συμπεριφορά της Ανόργανης Ύλης των Γαιανθράκων και της Βιομάζας κατά την Καύση.....	37
2.3.1 Επίδραση στις Συνθήκες Λειτουργίας του Κλιβάνου.....	37
2.3.2 Επικαθίσεις και Επισκωριώσεις.....	40
2.4 Κινητική Ανάλυση Πυρόλυσης / Καύσης Γαιανθράκων και Βιομάζας.....	44
2.4.1 Πειραματικές Τεχνικές.....	44
2.4.2 Μαθηματικά Μοντέλα.....	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
3.1 Μεθοδολογία Εκτέλεσης των Δοκιμών.....	50

3.2 Προέλευση και Χαρακτηρισμός των Δειγμάτων.....	51
3.2.1 Προέλευση και Προετοιμασία.....	51
3.2.2 Προσεγγιστική Ανάλυση.....	51
3.2.3 Στοιχειακή Ανάλυση.....	53
3.2.4 Ορυκτολογική και Χημική Ανάλυση Τέφρας.....	57
3.2.5 Προσδιορισμός Πορώδους και Ειδικής Επιφανείας	59
3.3 Απομάκρυνση Ανοργάνων Συστατικών των δειγμάτων.....	62
3.3.1 Διαλυτοποίηση με Υδροχλωρικό Οξύ.....	62
3.3.2 Απομάκρυνση με Οξικό Οξύ.....	62
3.3.3 Απομάκρυνση με Υδροχλωρικό / Υδροφθορικό Οξύ.....	62
3.4 Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση.....	63
3.4.1 Περιγραφή Εξοπλισμού.....	63
3.4.2 Πειραματική Διαδικασία.....	66
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	
4.1 Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά.....	67
4.2 Χαρακτηριστικά Θερμικής Διάσπασης.....	74
4.2.1 Πυρόλυση Λιγνίτη και Βιομάζας.....	74
4.2.2 Καύση Λιγνίτη και Βιομάζας.....	90
4.3 Κινητική Ανάλυση.....	98
4.3.1 Μαθηματικό Μοντέλο.....	98
4.3.2 Υπολογισμός Κινητικών Παραμέτρων.....	101
4.4 Κινητικές Παράμετροι.....	103
4.4.1 Πυρόλυση Λιγνίτη και Βιομάζας.....	103
4.4.2 Καύση Λιγνίτη και Βιομάζας.....	107
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	109
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	110
 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	114

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Καθώς οι ενεργειακές απαιτήσεις και η ρυπογόνος φύση των υπαρχουσών πηγών ενέργειας αυξάνονται, υπάρχει η ανάγκη να διασφαλιστεί ότι οι νέες και βελτιωμένες ενεργειακές τεχνολογίες προσφέρουν την υψηλότερη αποδοτικότητα και την ελάχιστη περιβαλλοντική επιβάρυνση. Η αντικατάσταση μέρους των καυσίμων από μια ανανεώσιμη, ανέξοδη και άφθονη πηγή ενέργειας, όπως υπολείματα βιομάζας (για την παραγωγή θερμότητας και ενέργειας), θα επέτρεπε όχι μόνο τη μείωση της κατανάλωσης καυσίμων, αλλά και τη μείωση διοξειδίου του άνθρακα και άλλων επιβλαβών εκπομπών.

Το πρόβλημα της ορθολογικής χρήσης των γαιανθράκων δεν έχει λυθεί ακόμα. Στην Ελλάδα, όπου οι λιγνίτες αποτελούν τη σημαντικότερη ενεργειακή πηγή, καλύπτοντας το 70% της ηλεκτρικής παραγωγής, το πρόβλημα εντοπίζεται στο σημαντικό ποσοστό μη καυσίμων συστατικών και στις ανεπιθύμητες χημικές τους ιδιότητες, οι οποίες οδηγούν σε χαμηλότερη αποδοτικότητα και υψηλότερο κόστος εγκαταστάσεων. Αφ' ετέρου, στην Ελλάδα υπάρχει ένα μεγάλο ποσοστό βιομάζας, υπό μορφή γεωργικών υπολειμμάτων, τα οποία αν μετατραπούν με διάφορες θερμοχημικές διεργασίες ή αν χρησιμοποιηθούν παράλληλα με τους λιγνίτες θα μπορούσαν να μειώσουν τον όγκο των αποβλήτων και να επιφέρουν τεχνικά, οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη.

Για τον αποτελεσματικό σχεδιασμό και λειτουργία των μονάδων θερμοχημικής μετατροπής, απαιτείται βαθιά γνώση της θερμικής συμπεριφοράς και της αντιδραστικότητας των στερεών καυσίμων. Ωστόσο, αυτές οι ιδιότητες δεν εξαρτώνται μόνο από τον τύπο του καυσίμου, αλλά και από το περιεχόμενο και τη σύνθεση των ανόργανων συστατικών στα καύσιμα. Συνήθως η παρουσία ανόργανων συστατικών έχει αρνητικά αποτελέσματα, μιας και προκαλούν περιβαλλοντικά και τεχνολογικά προβλήματα στις μονάδες παραγωγής ρεύματος, όπως επισκωρώσεις, επικαθίσεις, διαβρώσεις στον εξοπλισμό και μείωση του ρυθμού καύσης, αλλά μπορούν να έχουν και θετική επίδραση δρώντας ως καταλύτες.

Η εργασία αυτή έχει ως στόχο τη διερεύνηση της επίδρασης των ανόργανων συστατικών στη θερμική συμπεριφορά γαιανθράκων χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης (λιγνίτης και ξυλίτης) και γεωργικών (υπολείματα βαμβακιού) και δασικών υπολειμάτων (υπολείματα ξύλου) κατά τη διάρκεια των διαδικασιών πυρόλυσης και καύσης. Με διάφορες μεθόδους όξινης επεξεργασίας καθορίστηκε ο βαθμός αφαίρεσης των ανόργανων συστατικών και η επίδραση αυτής της αφαίρεσης στη σύνθεση της τέφρας, στις διακυμάνσεις των τιμών της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους, στα χαρακτηριστικά θερμικής διάσπασης, στην αντιδραστικότητα και στις κινητικές παραμέτρους. Τα εξαγόμενα δεδομένα θα μπορούσαν έτσι να παρέχουν μια σαφή εικόνα του ρόλου των ανόργανων συστατικών των γαιανθράκων χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης και των βιομαζών, η οποία θα είναι χρήσιμη κατά τις διεργασίες χρήσης τους, καθώς επίσης και κατά την αξιολόγηση της συν-επεξεργασίας αυτών των καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας. Η χρήση της θερμοβαρυτομετρικής μεθόδου ήταν ουσιαστική για τον προσδιορισμό της κινητικής συμπεριφοράς και ως εκ τούτου για το σχεδιασμό και τον έλεγχο της διαδικασίας χρήσης τέτοιων υλικών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Ο Ρόλος των Στερεών Καυσίμων στην Ευρωπαϊκή και Παγκόσμια Αγορά Ενέργειας

2.1.1 Η συμβολή των γαιανθράκων στην παραγωγή ενέργειας

Ο γαιάνθρακας αποτελεί την πιο σημαντική ενεργειακή πρώτη ύλη του ανθρώπου. Το εμπόριο του γαιάνθρακα χρονολογείται από τη Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία, ενώ η Βιομηχανική επανάσταση του 19^{ου} αιώνα στηρίχθηκε στην αξιοποίηση του γαιάνθρακα. Είναι επίσης γνωστό ότι η ανάπτυξη της βιομηχανίας σιδήρου και γαιάνθρακα εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τον γαιάνθρακα. [3]

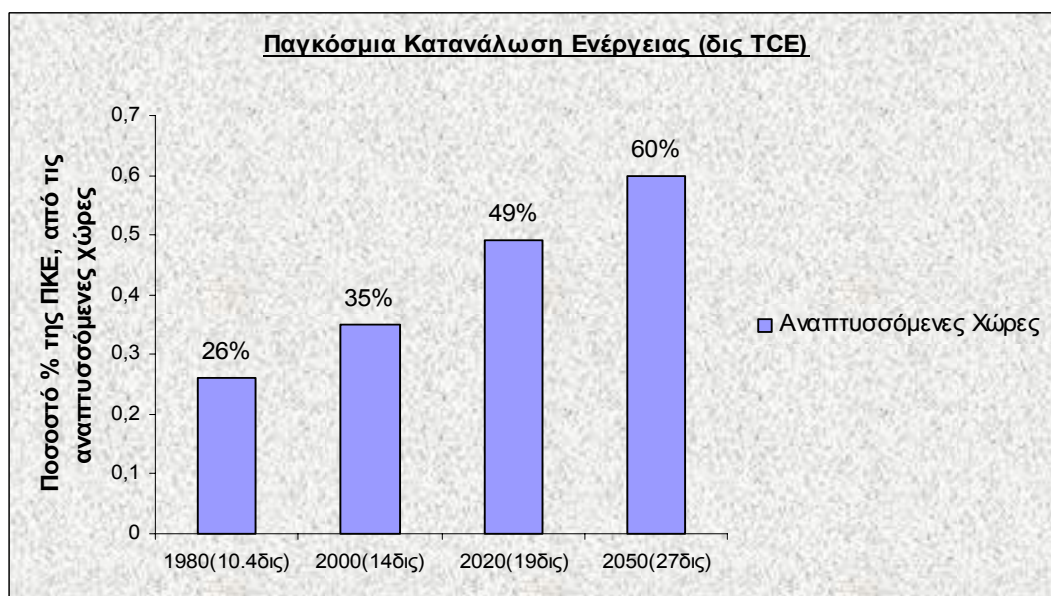
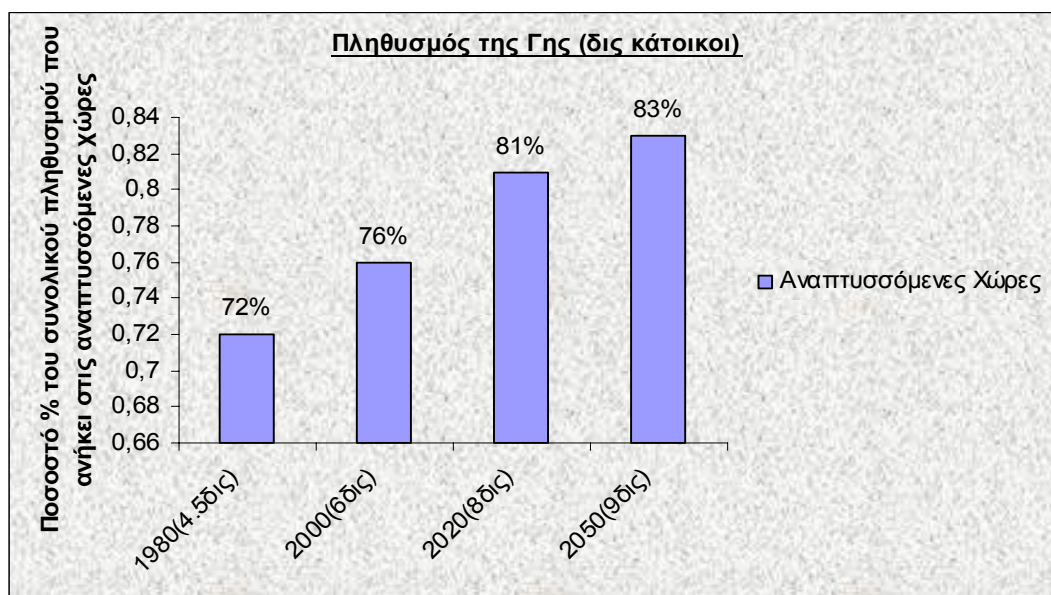
Μετά το δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο, το πετρέλαιο κυριάρχησε σαν πηγή ενέργειας για πολλούς λόγους. Πιο συγκεκριμένα, προσέφερε μεγάλη θερμογόνο δύναμη και ευχέρεια στη χρήση του, πράγμα που συνδυάζεται με την εξέλιξη και διάδοση του αυτοκινήτου. Εξάλλου, με την ανάπτυξη της χημικής τεχνολογίας, το πετρέλαιο έγινε η βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή μεγάλου αριθμού προϊόντων (χρώματα, φάρμακα, πλαστικά).

Τα υγρά καύσιμα αποτελούσαν, μέχρι το 1973, την κύρια ενεργειακή πηγή, λόγω της χαμηλής τιμής τους. Έτσι, δεν υπήρχε άμεσο οικονομικό ενδιαφέρον στην ανεύρεση εναλλακτικών πηγών ενέργειας. Οι συνεχώς αυξανόμενες παγκόσμιες ενεργειακές απαιτήσεις, σε συνδυασμό με την αύξηση της τιμής του πετρελαίου, αλλά και τον κίνδυνο της οριστικής εξάντλησης των αποθεμάτων του, είχε σαν αποτέλεσμα την αναζήτηση και αξιοποίηση άλλων εναλλακτικών πηγών ενέργειας.

Παρά την εκτόπισή τους ως πρώτες ύλες της χημικής βιομηχανίας, τα στερεά καύσιμα αποτελούν για πολλά χρόνια κύρια μορφή πρωτογενούς καυσίμου για ηλεκτροπαραγωγή.

Χώρες με εκτεταμένα κοιτάσματα ανθράκων και λιγνίτη βάσισαν σε αυτή την πηγή την ενεργειακή τους στρατηγική, μεταξύ αυτών και η Ελλάδα. [25]

Το 1980, ο πληθυσμός της γης ήταν περίπου 4,5δισ και η παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας ανερχόταν σε 10,4δισ TCE (Σχήμα 2.1.1). Το 2000, ο πληθυσμός της γης ανερχόταν σε 6δισ περίπου και η κατανάλωση ενέργειας ήταν της τάξεως των 14,0δισ TCE, αύξηση 34,6% σε σχέση με την αντίστοιχη του 1980 (μέσος ετήσιος ρυθμός αύξησης 1,73%). Το έτος 2020 ο πληθυσμός του πλανήτη αναμένεται να αυξηθεί σε 8δισ, ενώ η κατανάλωση ενέργειας εκτιμάται ότι θα ανέλθει σε 19δισ TCE αύξηση 82,61% και 36% σε σχέση με το 1980 και 2000 αντίστοιχα (μέσος ετήσιος ρυθμός αύξησης 2,1% και 1,6% αντίστοιχα). Η μεγαλύτερη αύξηση θα σημειωθεί στις εκτός ΟΟΣΑ χώρες, λόγω των αναμενόμενων υψηλών ρυθμών ανάπτυξης των οικονομικών τους.



Έτος	Συνολική Ενέργειας TCE*10 ⁹	Κατανάλωση	Παραγωγή Ενέργειας	Ηλεκτρικής
		Δείκτης Αύξησης	TWh	Δείκτης Αύξησης
1980	10,4	100,0	8.300	100,0
2000	14,0	134,6	15.200	183,1
2020	19,0	182,7	25.000	301,2

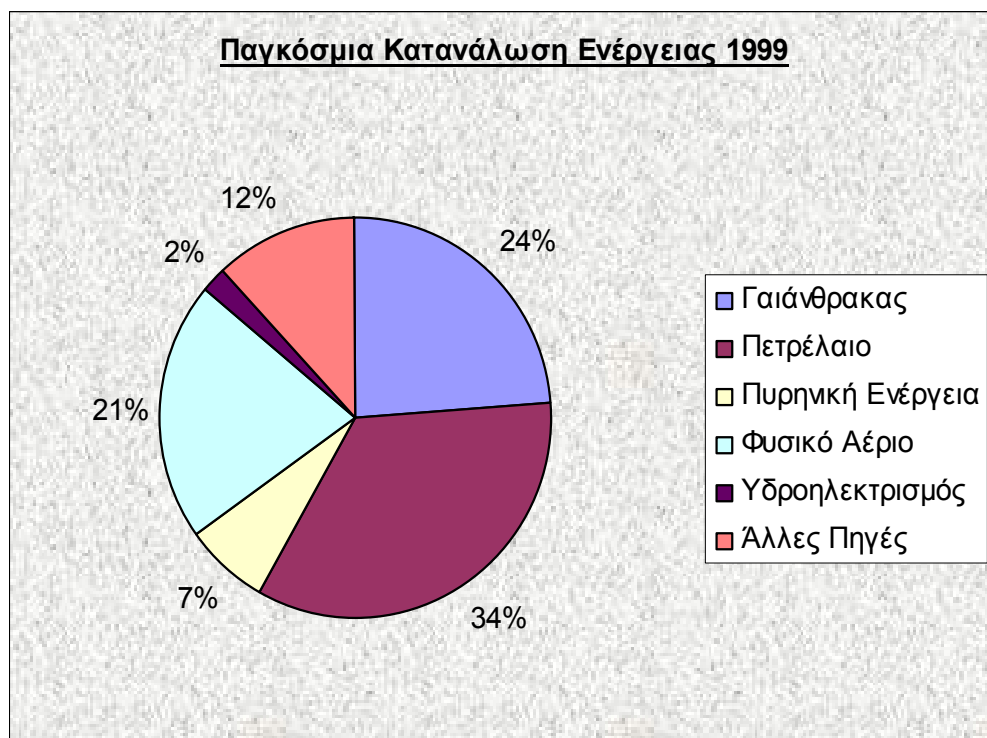
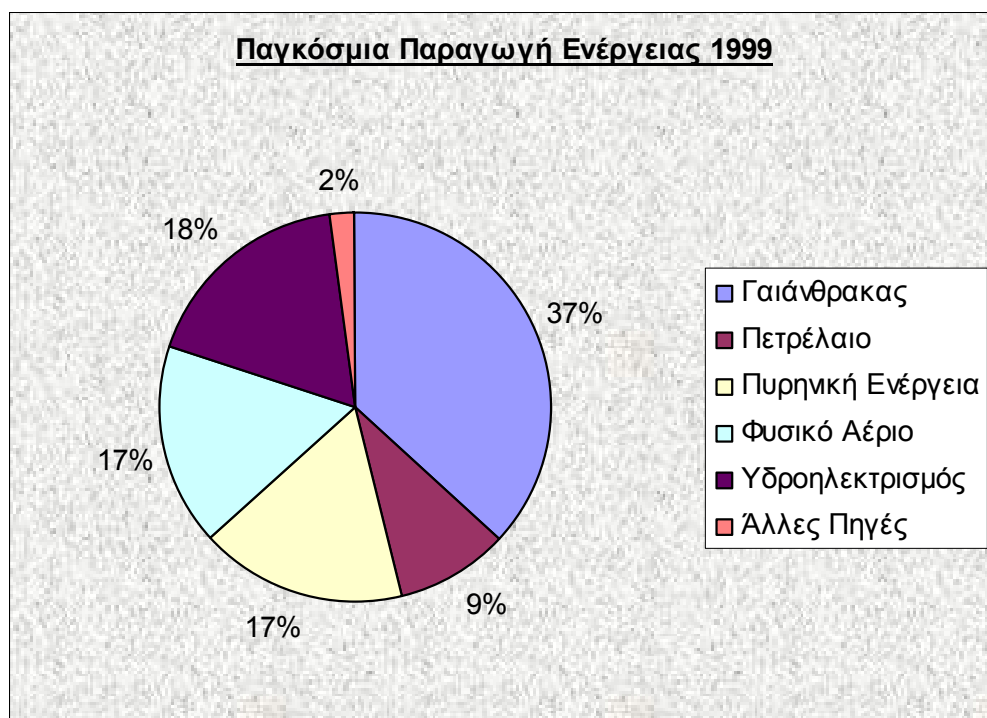
Σχήμα 2.1.1 Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας με βάση την πληθυσμιακή αύξηση κατά το χρονικό διάστημα 1980-2050 (Πηγή: Παγκόσμιο Ινστιτούτο Γαϊάνθρακα)

Από τα προαναφερθέντα στοιχεία προκύπτει ξεκάθαρα ότι η παγκόσμια ζήτηση ενέργειας αναμένεται να αυξηθεί σημαντικά κατά τα επόμενα χρόνια. Η αύξηση ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας αναμένεται να είναι ταχύτερη από όλες τις άλλες μορφές ενέργειας.

Σύμφωνα με τα στοιχεία του Παγκοσμίου Ινστιτούτου Γαιάνθρακα το 1999, το 37% της παγκόσμιας ηλεκτροπαραγωγής προέρχεται από τον άνθρακα, ενώ η συμμετοχή του στις συνολικές ενεργειακές ανάγκες ανέρχεται στο 24% περίπου (Σχήμα 2.1.2).

Εκτιμάται ότι από τα μέσα του 21^{ου} αιώνα και κατά τον 22^ο αιώνα η κατανάλωση γαιάνθρακα θα φτάσει στα μέγιστα επίπεδα παίζοντας πρωτεύοντα ρόλο στην κάλυψη των ενεργειακών αναγκών. Η πρόβλεψη αυτή στηρίζεται στο γεγονός ότι τα άλλα καύσιμα (φυσικό αέριο και πετρέλαιο) μακροπρόθεσμα δεν αποτελούν μια ρεαλιστική και οικονομική λύση.

Τα συνολικά αποθέματα γαιάνθρακα ανέρχονται σε 984,2δισ τόνους ή 547δισ TOE (509,5δισ τόνοι λιθάνθρακας και 474,7δισ τόνοι λιγνίτης). Με το σημερινό ρυθμό κατανάλωσης (κατανάλωση λιθάνθρακα 1893εκ.TOΕ/έτος, κατανάλωση λιγνιτών 298εκ.TOΕ/έτος) τα αποθέματα αυτά επαρκούν για περισσότερα από 200 χρόνια. (Πίνακας 2.1.1)



Σχήμα 2.1.2 Συμμετοχή των διαφόρων πηγών ενέργειας στην παγκόσμια παραγωγή και κατανάλωση ενέργειας το έτος 1999 (Πηγή: Παγκόσμιο Ινστιτούτο Γαίανθρακα)

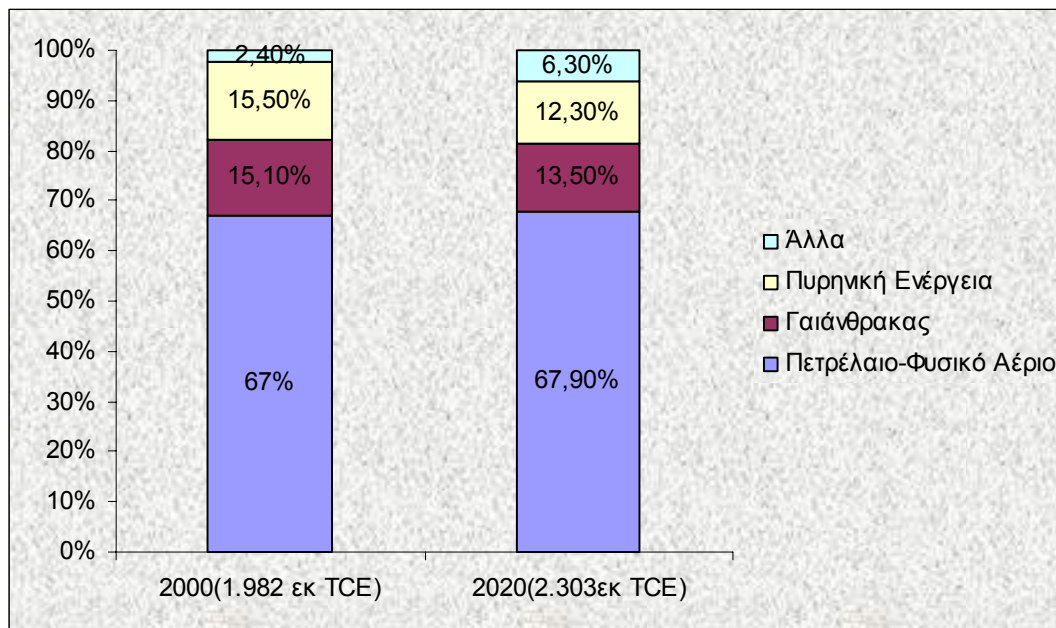
Πίνακας 2.1.1 Εκμεταλλεύσιμα αποθέματα ορυκτών καυσίμων στο τέλος του 2000
(Πηγή: ΔΕΗ)

	Πετρέλαιο	Φυσικό Αέριο	Άνθρακας (Λιθάνθρακας και Λιγνίτης)	
			Λιθάνθρακας	Λιγνίτης
Κόσμος	142.10 (σε δις τόνους) 40.6 έτη	150.19 (σε τρις m ³) (135.171 δις TOE) 62.5 έτη	509.491 (σε δις τόνους) (357 δις TOE) 188 έτη	474.720 (σε δις τόνους) (190 δις TOE) 637 έτη
			984.211 (σε δις τόνους) (547 δις TOE) 250 έτη	
Ευρώπη	2.50 (σε δις τόνους) 3.3 έτη	5.22 (σε τρις m ³) (4.7 δις TOE) 11.4 έτη	41.664 (σε δις τόνους) (29 δις TOE) 175 έτη	80.368 (σε δις τόνους) (32 δις TOE) 177 έτη
			122.032 (σε δις τόνους) (61 δις TOE) 176 έτη	
Πρώην Σοβιετική Ένωση	9.00 (σε δις τόνους) 52 έτη	56.70 (σε τρις m ³) (50.4 δις TOE) 102 έτη	97.476 (σε δις τόνους) (68 δις TOE)	132.702 (σε δις τόνους) (53 δις TOE)
			690 έτη	

Από τα στοιχεία αυτά προκύπτει ότι τα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα γαιάνθρακα αποτελούν τα πιο σημαντικά ενεργειακά αποθέματα, παρουσιάζοντας έντονη γεωγραφική εξάπλωση με ομαλή κατανομή σχεδόν σε όλες τις ηπείρους. Αποθέματα γαιάνθρακα απαντούν σε πάνω από 100 χώρες. Αντίθετα, τα αποθέματα φυσικού αερίου και πετρελαίου είναι συγκεντρωμένα σε μικρό αριθμό χωρών και κυρίως σε περιοχές που τα τελευταία χρόνια χαρακτηρίζονται από αστάθεια και συγκρούσεις. Το γεγονός αυτό καθιστά τον γαιάνθρακα την ασφαλέστερη πηγή τροφοδοσίας.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση αποτελεί μια από τις πλέον ανεπτυγμένες περιοχές του κόσμου. Για τη συνέχιση της ανάπτυξής της βασική προϋπόθεση αποτελεί ο ομαλός εφοδιασμός της με ενέργεια.

Με βάση επίσημες εκτιμήσεις, η συνολική κατανάλωση ενέργειας στην Ευρωπαϊκή Ένωση αναμένεται να αυξηθεί το 2020 σε ποσοστό 16% περίπου σε σχέση με το 2000. Η αύξηση αυτή θα καλυφθεί κυρίως από το φυσικό αέριο και από το πετρέλαιο (Σχήμα 2.1.3).



Σχήμα 2.1.3 Ποσοστό της καταναλισκόμενης ενέργειας στην Ευρωπαϊκή Ένωση που καλύπτεται από τις ενεργειακές πηγές (Πηγή: ΔΕΗ)

Παρά τη σημαντική μείωση της παραγωγής στερεών καυσίμων, που σημειώθηκε τα τελευταία χρόνια στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η συμβολή του άνθρακα στην κάλυψη των συνολικών ενεργειακών αναγκών και στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στη διευρυμένη Ευρωπαϊκή Ένωση παραμένει σήμερα σημαντική.

Είναι βέβαιο λοιπόν ότι ο λιθάνθρακας και ο λιγνίτης θα συνεχίσουν και στο μέλλον να παίζουν πρωτεύοντα ρόλο στις ενεργειακές ανάγκες της Ευρωπαϊκής Ένωσης διότι:

- η προμήθεια στερεών καυσίμων στις χώρες της είναι αξιόπιστη. Εισαγωγή άνθρακα γίνεται από μεγάλες κυρίως χώρες (ΗΠΑ, Καναδάς, Αυστραλία, Νότια Αφρική, Κολομβία, Βενεζουέλα κλπ).

- Οι τιμές του άνθρακα είναι και θα παραμείνουν ανταγωνιστικές. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές του άνθρακα παγκοσμίως παρουσιάζουν μια αξιοσημείωτη σταθερότητα. Για περισσότερα από 20 έτη οι τιμές άνθρακα για ηλεκτρική παραγωγή κυμάνθηκαν από \$38-\$40 ανά τόνο (πώληση σε ευρωπαϊκό λιμάνι). Αντίθετα, οι τιμές φυσικού αερίου και πετρελαίου παρουσιάζουν έντονες διακυμάνσεις και είναι απρόβλεπτες και μη ελεγχόμενες.
- Οι καθαρές τεχνολογίες καύσεως και υψηλού βαθμού απόδοσης που αναπτύσσουν οι Ευρωπαϊκές χώρες και οι ΗΠΑ θα μειώσουν τις αυξημένες εκπομπές και τα περιβαλλοντικά προβλήματα των ανθρακικών μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. [3]

2.1.2 Η συμβολή της βιομάζας στην παραγωγή ενέργειας

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που αντιμετωπίζει σήμερα η ανθρωπότητα είναι το φαινόμενο του θερμοκηπίου, που οφείλεται στις ενεργειακές δραστηριότητες και στην αύξηση του CO₂ και άλλων αερίων ρύπων στην ατμόσφαιρα. [2] Επιπλέον, η αύξηση των καταναλωτικών απαιτήσεων των ήδη ανεπτυγμένων κρατών και η επιθυμία των χωρών του τρίτου κόσμου για γρήγορη και με χαμηλό κόστος ανάπτυξη, δημιούργησε αυξανόμενους ρυθμούς απαίτηση κάθε μορφής ενέργειας.

Οι απαιτήσεις σε ενέργεια αρχικά καλύφθηκαν από τα ορυκτά καύσιμα, χωρίς ιδιαίτερη πρόνοια για την ορθολογική τους χρήση και με πλήρη άγνοια των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Σύμφωνα με ένα από τα σενάρια της παγκόσμιας ενεργειακής υπόθεσης, τα αποθέματα εξαντλήσιμων πηγών ενέργειας σε παγκόσμια κλίμακα που μπορούν να αποκτηθούν με μια γνωστή τεχνολογία έχουν διάρκεια ζωής, για τους γαιάνθρακες 640 χρόνια, για το φυσικό αέριο 65 χρόνια και για το πετρέλαιο 43 χρόνια.

Για όλους τους προαναφερθέντες λόγους καθίσταται αναγκαία η ανάπτυξη των τοπικών πηγών ενέργειας κάθε περιοχής με άξονα την αξιοποίηση των εφαρμογών των

ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και την ενσωμάτωσή τους στο σχεδιασμό της ενεργειακής πολιτικής των αμέσως επομένων χρόνων.

Οι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) αντιπροσωπεύουν μια υποσχόμενη λύση για μια φιλική προς το περιβάλλον παραγωγή ενέργειας, ενώ η βιομάζα θεωρείται μια ελκυστική λύση εξ αυτών. Η από κοινού χρησιμοποίησή της με το γαιάνθρακα σε εν λειτουργία εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας είναι επιθυμητή, με σκοπό την απόκτηση σημαντικών τεχνικών, οικονομικών και περιβαλλοντικών οφελών.

Η βιομάζα που παράγεται κάθε χρόνο παγκοσμίως ανέρχεται περίπου σε 172δισ τόνους ξηρού υλικού ενεργειακού περιεχομένου της τάξεως των $3 \cdot 10^{12}$ GJ. Η ενέργεια αυτή είναι περίπου δεκαπλάσια της καταναλισκόμενης σε ολόκληρο τον κόσμο ενέργειας και ίση με τα διαπιστωμένα αποθέματα ορυκτής προέλευσης.

Στις χώρες του ΟΟΣΑ, η βιομάζα υπολογίζεται περίπου στο 3,5% της πρωτογενούς ενεργειακής χρήσεως και κατανάλωσης, ενώ αποτελεί πηγή του 14% της συνολικής παραγωγής θερμικής ενέργειας στις χώρες αυτές. Το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας από βιομάζα καταναλώνεται από τα νοικοκυριά (καυσόξυλα), καθώς κι από βιομηχανίες ξύλου και χαρτοπολτού. [30]

Η σημασία που αποδίδεται στην ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας και γενικότερα των ΑΠΕ γίνεται αισθητή και από τους στόχους που έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση. Σύμφωνα με τη δημοσίευση της Λευκής Βίβλου για τις ΑΠΕ, ο κυριότερος στόχος είναι ο διπλασιασμός της συνεισφοράς των ΑΠΕ στις ενεργειακές ανάγκες μέχρι το 2010. Οι προβλέψεις για το ποσοστό της βιομάζας στην ενεργειακή κατανάλωση της γηραιάς ηπείρου είναι ακόμη πιο αισιόδοξες, καθώς ως κύριο στόχο θέτουν του τριπλασιασμού του μεριδίου της (Πίνακας 2.1.2). Ήδη το ήμισυ των συνολικών επενδύσεων και περισσότερο από το 50% της μείωσης των εκπομπών CO₂ από όλες τις ΑΠΕ αποδίδονται σε έργα της βιομάζας. Βάσει των στοιχείων που παρατίθενται στον Πίνακα 1.1 είναι πλέον σίγουρο ότι η συμμετοχή της βιομάζας στην κάλυψη των ευρωπαϊκών αναγκών πρόκειται να αυξηθεί στο άμεσο μέλλον. [2]

Πίνακας 2.1.2 Χαρακτηριστικά μεγέθη για την ανάπτυξη των ΑΠΕ σύμφωνα με τη Λευκή Βίβλο της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ) για τις ΑΠΕ

Τεχνολογία ΑΠΕ	Ποσοστό στην ΕΕ 1995	Προβλεπόμενο ποσοστό 2010	Επενδύσεις 1997-2010 (δισ ΕΥΡΩ)	Μείωση CO ₂ εκ. τόνοι/έτος 2010
Αιολικά	2.5 GW	40 GW	28.8	72
Υδροηλεκτρικά	92 GW	105 GW	14.3	48
Φωτοβολταϊκά	0.03 GWp	3 GWp	9	3
Βιομάζα	44.8 Mtoe	135 Mtoe	84	255
Γεωθερμία	0.5 GWe + 1.3 GWth	1 GWe + 6 GWth	5	5
Ηλιακοί Συλλέκτες	6.5 10 ⁶ m ²	100 10 ⁶ m ²	24	19
Σύνολο ΕΕ			165.1	402

2.2 Ενεργειακή Αξιοποίηση Στερεών Καυσίμων

2.2.1 Τεχνολογίες μετατροπής των γαιανθράκων

Ι. Καύση

Η καύση του γαιάνθρακα είναι προϊόν εξελικτικής διαδικασίας, η οποία περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: α) έκλυση της πτητικής ύλης, αποτελούμενης κυρίως από αέρια όπως H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄ και ελαφρείς υδρογονάνθρακες, καθώς επίσης και ατμούς πίσσας β) οξείδωση της πτητικής ύλης στην αέρια φάση και γ) καύση του ανθρακούχου υπολείμματος ή εξανθρακώματος. Τα στάδια αυτά, αν και διακριτά, συχνά εξελίσσονται εν μέρει παράλληλα, ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης.

Υπάρχουν δυο κύριοι τρόποι καύσης του γαιάνθρακα: σε κλίνη καυσίμου και σε αιώρηση.

Στην περίπτωση της καύσης σε κλίνη καυσίμου, σχετικά χονδρόκοκκος γαιάνθρακας τροφοδοτείται σε μια εσχάρα και ο τύπος της καύσης προσδιορίζεται από τη διεύθυνση της ροής του καυσίμου και του αέρα. Αυτός ο τύπος συστήματος καύσης είναι γνωστός σαν εστία καύσης.

Σε μια εστία καύσης ο θραυσμένος γαιάνθρακας (συνήθως 95% μικρότερος των 32mm και 20-60% μικρότερος των 6mm) τροφοδοτείται στην εσχάρα διαμέσου της οποίας ο πρωτεύων αέρας ρέει προς τα πάνω και μέσω της κλίνης των σωματιδίων γαιάνθρακα. Ο ακατέργαστος γαιάνθρακας θερμαίνεται, ξηραίνεται, αποβάλλει τις πτητικές ουσίες και καίγεται, αφήνοντας την τέφρα στο κάτω μέρος της κλίνης. Το σχηματιζόμενο στην εσχάρα στρώμα της τέφρας την προστατεύει από την υπερβολική θερμότητα. Ανάλογα με τις διάφορες τεχνικές τροφοδοσίας του γαιάνθρακα στην εσχάρα, οι εστίες καύσης ταξινομούνται στις τροφοδοτούμενες από πάνω ή από κάτω. Οι τροφοδοτούμενες από πάνω είναι οι εστίες διασποράς, οι εστίες αλυσωτής εσχάρας και οι εστίες δονούμενης εσχάρας, ενώ οι τροφοδοτούμενες από κάτω περιλαμβάνουν μονάδες απλής και πολλαπλής αντεπιστροφής.

Οι εστίες διασποράς είναι κατάλληλες για την καύση μεγάλου εύρους γαιανθράκων. Σε αυτές, ο γαιάνθρακας ρίπτεται και απλώνεται πάνω σε όλη την επιφάνεια της εσχάρας, με μηχανικούς τροφοδότες. Τα αιωρούμενα λεπτά σωματίδια του γαιάνθρακα καίγονται σε κάποιο βαθμό πάνω από την κλίνη, η οποία όταν είναι πολύ λεπτή επιτρέπει γρήγορη απόκριση σε αλλαγές φορτίου.

Οι εστίες αλυσωτής εσχάρας χαρακτηρίζονται από μικρές ποσότητες ιπτάμενης τέφρας και σε αυτές ο γαιάνθρακας τροφοδοτείται από χοάνες στην εσχάρα, η οποία αποτελείται από μια ατέρμονη αλυσίδα που εκτείνεται μέσα στον κλίβανο.

Σε μια εστία καύσης δονούμενης εσχάρας, ολόκληρη η δομή υποστηρίζεται από έναν αριθμό ελαστικών πλακών, επιτρέποντας στο πλέγμα και στην εσχάρα του να κινούνται ελεύθερα με μια παλμική κίνηση, η οποία μεταφέρει το γαιάνθρακα από τη χοάνη

τροφοδοσίας στην εσχάρα και σταδιακά στο πίσω μέρος της εστίας. Η τέφρα απορρίπτεται αυτόματα σε ένα ρηχό ή υπόγειο λάκκο τέφρας.

Στις εστίες καύσης με τροφοδοσία κάτω από την εσχάρα, ο γαιάνθρακας εισάγεται διαμέσου επιμήκων στενών αγωγών, κάτω από το επίπεδο των αγωγών εμφύσησης του αέρα. Έτσι, η τροφοδοσία του γαιάνθρακα βρίσκεται στο χαμηλότερο σημείο, η τέφρα αποβάλλεται από το στενό αγωγό από πάνω και η καύση διεξάγεται ανάμεσά τους.

Η καύση σε αιώρηση αφορά την καύση κονιοποιημένου γαιάνθρακα σε ροή αέρα, ενώ διέρχεται μέσα στον κλίβανο. Η τεχνική αυτή αποτρέπει την ανάγκη εσχάρας υποστήριξης, απαλείφοντας τους περιορισμούς του μεγέθους του εξοπλισμού και επιτρέπει την ικανοποιητική καύση πρακτικά οπουδήποτε μη πλαστικού γαιάνθρακα. Οι κλίβανοι κονιοποιημένου γαιάνθρακα ταξινομούνται συνήθως, ανάλογα με τη μέθοδο απομάκρυνσης της τέφρας, σε κλιβάνους ξηρού και σε υγρού πυθμένα.

Στην καύση ξηρού πυθμένα, οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κοντά στα τοιχώματα προξενούν λίγη ή και καθόλου σύντηξη της τέφρας και τα προϊόντα της καύσης ψύχονται αρκετά πριν εγκαταλείψουν τον κλίβανο, για την αποφυγή προβληματικής προσκόλλησης της τέφρας στα τοιχώματα των σωλήνων απαγωγής, κάτι που σπάνια επιτυγχάνεται, καθώς οι περισσότερες μονάδες υπόκεινται σε επισκωριώσεις ή/και επικαθίσεις στις επιφάνειες μεταφοράς θερμότητας.

Οι κλίβανοι υγρού πυθμένα είναι ανοικτοί κλίβανοι ενός σταδίου. Η υψηλή θερμοκρασία που είναι αναγκαία για την τήξη και την κατακράτηση της τέφρας παραγόταν με την τοποθέτηση των καυστήρων σε κοντινή απόσταση, κοντά στον πυθμένα του κλιβάνου και με τη χρήση πολύ λεπτόκοκκου γαιάνθρακα και αέρα προθερμασμένου σε υψηλή θερμοκρασία.

Οι κλίβανοι καύσης τύπου κυκλώνα αναπτύχθηκαν αρχικά για την καύση γαιανθράκων με χαμηλή θερμοκρασία τήξης τέφρας, ωστόσο έχουν χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για όλες τις τάξεις γαιάνθρακα. Ο τύπος καύσης τύπου κυκλώνα μπορεί να καύσει σχετικά χονδρόκοκκο γαιάνθρακα (-6mm) και καύσιμο υπό μορφή πολφού.

Μια αναδύομενη καθαρή τεχνολογία είναι η τεχνολογία ρευστοστερεάς κλίνης, η οποία, αν και γνωστή από το 1940, έχει μόλις πρόσφατα καταστεί μια από τις πιο σημαντικές εξελίξεις για την καύση του γαιάνθρακα. Η ρευστοστερεά κλίνη είναι μια κλίνη στερεών σωματιδίων (κυρίως αδρανή σωματίδια, όπως τέφρα γαιάνθρακα ή απορροφητικά υλικά θείου, όπως ασβεστόλιθος ή δολομίτης) , τα οποία αιωρούνται στην τυρβώδη ροή του αέρα της καύσης που παρέχεται από κάτω.

Τα κύρια πλεονεκτήματα της καύσης σε ρευστοστερεά κλίνη έναντι της συμβατικής καύσης κονιοποιημένου γαιάνθρακα είναι: α) υψηλότεροι ρυθμοί μεταφοράς θερμότητας στην κλίνη, με αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους των μονάδων και κατά συνέπεια τη μείωση των επενδύσεων κεφαλαίων και του κόστους συντήρησης, β) αυξημένη απόδοση καύσης και αυξημένοι ρυθμοί απαγωγής θερμότητας, γ) μειωμένες επικαθίσεις και διαβρώσεις των κλιβάνων, διότι οι θερμοκρασίες καύσης είναι σημαντικά υποδεέστερες των θερμοκρασιών τήξης της τέφρας, δ) καύση σε σημαντικά χαμηλότερη θερμοκρασία (κάτω από 1000°C) και ομαλότερη κατανομή θερμοκρασιών, που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των εκπομπών NO_x, ε) σημαντική μείωση εκπομπών SO_x, λόγω της χρήσης υλικών, που απορροφούν το θείο στην κλίνη, εξαλείφοντας την ανάγκη ελέγχου εκπομπών οξειδίων του θείου μετά την καύση, στ) εύχρηστο και χρήσιμο υποπροϊόν και ζ) ευελιξία επιλογής καυσίμου και δυνατότητα χρήσης γαιανθράκων χαμηλής τάξης, ακόμη και με μεγάλη περιεκτικότητα σε τέφρα, καθότι λειτουργούν με χαμηλό απόθεμα καυσίμων στην κλίνη.

Η χρήση των γαιανθράκων χαμηλής τάξης σε κλιβάνους ρευστοστερεάς κλίνης προσφέρει επιπλέον πλεονεκτήματα, όπως μεγαλύτερες αποδόσεις καύσης, μέχρι και 99%, κατακράτηση θείου, λόγω του εγγενούς αλκαλικού χαρακτήρα της τέφρας, χωρίς την προσθήκη απορροφητικών υλικών και δυνατότητα λειτουργίας για ένα μεγάλο εύρος ιδιοτήτων του γαιάνθρακα.

Παρόλα αυτά, η επιτυχής χρησιμοποίηση των γαιανθράκων χαμηλής τάξης σε κλιβάνους ρευστοστερεάς κλίνης εξαρτάται από την επίλυση ορισμένων προβλημάτων, μερικά εκ των οποίων είναι συνήθη σε εφαρμογές ρευστοστερεάς κλίνης (σχεδιασμός των βιομηχανικών εγκαταστάσεων, συσσωμάτωση στερεών σε κλιβάνους ρευστοστερεάς κλίνης) και μερικά εκ των οποίων αποτελούν ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των γαιανθράκων

χαμηλής τάξης (έλεγχος των εκπομπών θείου, λόγω της εγγενούς περιεκτικότητας των γαιανθράκων χαμηλής τάξης σε αλκάλια). [1]

II. Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση του γαιάνθρακα, γενικά αφορά την αντίδραση του γαιάνθρακα με αέρα ή οξυγόνο και ατμό, για την παραγωγή ενός αερίου προϊόντος με προορισμό την άμεση χρήση του σαν καύσιμο ή σαν τροφοδοσία για την σύνθεση άλλων αερίων ή υγρών καυσίμων ή χημικών ενώσεων. Οι διεργασίες αεριοποίησης, όσον αφορά τον τρόπο μεταφοράς του γαιάνθρακα και του μέσου αεριοποίησης μπορούν να ταξινομηθούν ως διεργασίες σταθερής κλίνης, ρευστοστερεάς κλίνης και παρασυρόμενης κλίνης.

Η τεχνολογία αεριοποίησης σταθερής κλίνης αναφέρεται σε μια κλίνη καυσίμου υπό μορφή τεμαχίων, το ύψος της οποίας παραμένει αμετάβλητο μεταξύ δυο σταθερών άκρων. Ο γαιάνθρακας τροφοδοτείται από το άνω άκρο, ενώ το υπόλειμμα απομακρύνεται από το χαμηλότερο άκρο, το οποίο παρέχει επίσης στήριξη στην κλίνη. Ο γαιάνθρακας κινείται σε αντίθετη κατεύθυνση με το ανερχόμενο ρεύμα αερίου, μέσω τεσσάρων καθοριζόμενων, αλλά όχι διακριτά ξεχωριστών ζωνών.

Γενικά, τα συστήματα αεριοποίησης σταθερής κλίνης είναι απλά και αξιόπιστα, προσφέροντας υψηλή θερμική αποδοτικότητα και αποδοτικότητα χρησιμοποίησης του γαιάνθρακα, λόγω των μικρών απωλειών θερμότητας και της ελάχιστης παράσυρσης λεπτόκοκκου άνθρακα και τέφρας στο αέριο ρεύμα. Είναι κατάλληλα για μεγάλα κομμάτια γαιάνθρακα, στο εύρος μεγεθών 50mm έως 6mm και έχουν περιορισμένη μόνο δυνατότητα αποδοχής υλικών μικρότερων από 3mm, ενώ οι γαιάνθρακες που έχουν τάσεις συσσωμάτωσης δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς μια προεπεξεργασία, μετά την οποία δεν θα δημιουργούν συσσωρεύσεις.

Στην ρευστοστερεά κλίνη, ο γαιάνθρακας τροφοδοτείται υπό μορφή σκόνης, μεγέθους συνήθως μικρότερου από 3mm, η οποία στη συνέχεια διατηρείται σε κατάσταση αιώρησης συνεχούς τυχαίας κίνησης, από το μέσον αεριοποίησης. Στο σύστημα αυτό δεν

είναι δυνατό να διαμορφωθούν ζώνες αντίδρασης, όπως στην περίπτωση της σταθερής κλίνης, λόγω της έντονης ανάμειξης των στερεών σωματιδίων.

Πλεονεκτήματα της αεριοποίησης σε ρευστοστερεά κλίνη είναι η υψηλή αποδοτικότητα εναλλαγής θερμότητας, η ομοιόμορφη και μέτρια θερμοκρασία, ο υψηλός ειδικός ρυθμός αεριοποίησης, η ομοιομορφία των τελικών προϊόντων, η μεγάλη ευελιξία χρήσης για ένα μεγάλο εύρος συνθέσεων τροφοδοσίας και η δυνατότητα χειρισμού λεπτών σωματιδίων.

Στα μειονεκτήματα συγκαταλέγονται η διάβρωση, οι επικαθίσεις, η έμφραξη του περαιτέρω εξοπλισμού της μονάδας, η δημιουργία υγρής σκωρίας (λόγω υψηλής αναλογίας μήκους προς διάμετρο της κλίνης, μη ευρείας κατανομής μεγέθους των σωματιδίων ή λόγω δημιουργίας συσσωματώσεων από το γαιάνθρακα τροφοδοσίας) και ο μειωμένος ρυθμός παραγωγής αερίου (λόγω των υψηλών απαιτήσεων σε τέφρα για την επίτευξη αποδεκτού βαθμού μετατροπής του γαιάνθρακα).

Σε έναν αεριοποιητή παρασυρόμενης κλίνης, ο κονιοποιημένος γαιάνθρακας (μεγέθους σωματιδίων μικρότερου από 0.12mm) παρασύρεται μαζί με το μέσον αεριοποίησης αντιδρώντας σε ομορροή, με φλόγα υψηλής θερμοκρασίας, από όπου μέρος της τέφρας μπορεί να διαχωριστεί υπό μορφή υγρής σκωρίας. Με αυτή την τεχνική μπορούν να αεριοποιηθούν σχεδόν όλοι οι τύποι γαιάνθρακα.

Οι αεριοποιητές παρασυρόμενης κλίνης είναι απλοί στο σχεδιασμό τους και το εσωτερικό τους αποτελείται από περιορισμένο αριθμό εξαρτημάτων. Η υψηλότερη αντιδραστικότητα των γαιανθράκων χαμηλής τάξης έχει σαν αποτέλεσμα υψηλότερη αποδοτικότητα μετατροπής. Επιπροσθέτως, η χαμηλή περιεκτικότητα σε μεθάνιο του αερίου προϊόντος είναι ένα πλεονέκτημα αν το προϊόν προορίζεται για σύνθεση αμμωνίας ή μεθανόλης. Τα κύρια μειονεκτήματα απορρέουν από τη χαμηλή συγκέντρωση του καυσίμου στο μέσον αεριοποίησης και την ομορροή των αντιδρώντων. Η διάταξη αυτή μειώνει τους ρυθμούς αεριοποίησης στην έξοδο του αντιδραστήρα και οδηγεί σε μη ευνοϊκές συνθήκες μεταφοράς θερμότητας, οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα υψηλές θερμοκρασίες εξόδου, σε σύγκριση με τις διεργασίες σταθερής και ρευστοστερεάς κλίνης. Επίσης, λόγω των απαιτήσεων υψηλής θερμοκρασίας, η κατανάλωση οξυγόνου στον αεριοποιητή είναι σχετικά υψηλή, συγκρινόμενη με αυτή διαφορετικών τύπων.

Μια άλλη διεργασία αεριοποίησης είναι το λουτρό τήγματος, όπου ο γαιάνθρακας βρίσκεται σε έμμεση επαφή με ατμό και/είτε αέρα ή οξυγόνο, μέσα σε ένα λουτρό τηγμένης σκωρίας, μετάλλου ή άλατος. Η ανάπτυξη τέτοιων συστημάτων έχει ενθαρυνθεί από τη δυνατότητά τους να υπερνικήσουν κάποια από τα μειονεκτήματα των συστημάτων αντίδρασης αερίου-στερεού.

Τα πλεονεκτήματα αυτών των διεργασιών είναι ότι οι γαιάνθρακες με ισχυρές ιδιότητες συσσωμάτωσης, ακόμα και με μεγάλη περιεκτικότητα σε τέφρα ή θείο μπορούν να αεριοποιηθούν, η δε κατακράτηση του θείου στο τήγμα μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή ενός αερίου ρεύματος, ελεύθερου ουσιαστικά από θείο. Επίσης, το υπόλειμα μπορεί να απομακρυνθεί πολύ απλά, αφού τόσο αυτό, όσο και ο φορέας της θερμότητας είναι σε υγρή κατάσταση.

Τα κύρια μειονεκτήματα είναι οι υψηλές απαιτήσεις σε οξυγόνο, οι μεγάλες απώλειες θερμότητας και τα προβλήματα, τα οποία σχετίζονται με την έντονη διάβρωση, που προξενείται από τα υψηλής θερμοκρασίας τηγμένα άλατα και μέταλλα.

Οι διεργασίες αεριοποίησης εκείνες που έχουν τεθεί σε εμπορική εφαρμογή είναι οι εξής τέσσερις: (1) η διεργασία Lurgi (αεριοποιητής σταθερής κλίνης, με πίεση λειτουργίας 3.5 MPa, (2) η διεργασία Wellman-Galusha (αεριοποιητής σταθερής κλίνης, με πίεση λειτουργίας ίση με την ατμοσφαιρική), (3) η διεργασία Winkler (αεριοποιητής ρευστοστερεάς κλίνης, με πίεση λειτουργίας ίση με την ατμοσφαιρική) και (4) η διεργασία Koppers-Totzek (αεριοποιητής παρασυρόμενης κλίνης, με πίεση λειτουργίας ίση με την ατμοσφαιρική).

Αν και οι εμπορικές διεργασίες αεριοποίησης είναι απόλυτα ικανές να παράγουν συνθετικό αέριο, κατάλληλο για μετατροπή σε υποκατάστατο του φυσικού αερίου και άλλα πετροχημικά, τεράστιες προσπάθειες έχουν καταβληθεί με στόχο την ανάπτυξη των αντιδραστήρων δεύτερης γενιάς. Επιγραμματικά, οι υπό ανάπτυξη ή κοντά στο επίπεδο εμπορικής εκμετάλλευσης διεργασίες, που ανήκουν στις γενικές κατηγορίες των διεργασιών σταθερής, ρευστοστερεάς, παρασυρόμενης κλίνης και λουτρού τήγματος είναι οι εξής:

Στις διεργασίες αεριοποίησης σταθερής κλίνης: (1) η διεργασία GEGAS, (2) η διεργασία KILnGAS, (3) η διεργασία MORGAS, (4) το έργο ολοκληρωμένης αεριοποίησης συνδυασμένου κύκλου και (5) το έργο ENCOAL ήπιας αεριοποίησης του γαιάνθρακα.

Στις διεργασίες αεριοποίησης ρευστοστερεάς κλίνης: (1) η διεργασία U-GAS, (2) η διεργασία HYGAS, (3) η διεργασία αποδέκτη CO₂, (4) η διεργασία, (5) το έργο παραγωγής ισχύος με μονάδα IGCC της Pinon Pine και (6) το έργο Kobra (της εταιρείας RWE Energie Ab).

Στις διεργασίες αεριοποίησης παρασυρόμενης κλίνης: (1) η διεργασία Texaco, (2) η διεργασία της εταιρείας COMBUSTION ENGINEERING, (3) η διεργασία SHELL, (4) η διεργασία Dow και (5) το έργο αναβάθμισης μονάδας της Combustion Engineering IGCC.

Στις διεργασίες αεριοποίησης λουτρού τήγματος: (1) η διεργασία SAARBERG-OTTO, (2) η διεργασία KELLOGG και (3) η διεργασία ATGAS [1]

III. Υγροποίηση

Η άμεση υγροποίηση του γαιάνθρακα περιλαμβάνει την υδρογόνωση του γαιάνθρακα με την παρουσία ενός διαλύτη δότη υδρογόνου, καθώς και μοριακού υδρογόνου, σε αυξημένη θερμοκρασία (370-480°C) και πίεση (10.2-27.2MPa). Τα παραγόμενα υγρά είναι δύο τύπων βασικά. Ο πρώτος τύπος είναι ένα συνθετικό – κυρίως αρωματικό – αργό πετρέλαιο κατάλληλο για επεξεργασία, προορισμένο για παραγωγή βενζίνης και άλλων προϊόντων και ο δεύτερος ένα βαρύ καύσιμο πετρέλαιο για χρήση σε λέβητες. Ο διαλύτης απαιτείται για τη δημιουργία πολτού με τον γαιάνθρακα, τη δωρεά ατόμων υδρογόνου και τη μεταφορά υδρογόνου από την αέρια φάση στο γαιάνθρακα.

Οι κύριες διεργασίες δεύτερης γενιάς (οι οποίες είναι απόγονοι της διεργασίας Bergius που αναπτύχθηκε στη Γερμανία το 1919) ομαδοποιούνται στις (1) διεργασίες εκχύλισης με διαλύτη, (2) διεργασίες διαλύτη-δότη και (3) καταλυτικές διεργασίες.

Διεργασίες εκχύλισης με διαλύτη: (1) η διεργασία SRC, η οποία εκτελέστηκε σε δυο παραλλαγές, την SRC-I, στόχος της οποίας είναι η μετατροπή των υψηλής περιεκτικότητας σε θείο και τέφρα γαιανθράκων σε καύσιμα με μηδενική σχεδόν περιεκτικότητα στα δυο αυτά στοιχεία και την SRC-II, η οποία αποτελεί μια τροποποίηση της διεργασίας SRC-I και παράγει ένα συνολικό απόσταγμα καύσιμου ελαίου από γαιάνθρακα με μικρή περιεκτικότητα σε θείο και (2) η διεργασία COSTEAM, η οποία αναπτύχθηκε ειδικά για λιγνίτες και υποασφαλτούχους γαιάνθρακες και κύριο χαρακτηριστικό της είναι η χρήση αργού αερίου σύνθεσης, με περιεκτικότητα περίπου 50-60% CO και 30-50% H₂, το οποίο έχει δειχθεί ότι αυξάνει σημαντικά την ανάκτηση υγρών προϊόντων, όταν συγκρίνεται με το καθαρό υδρογόνο. Η χρήση αργού αερίου σύνθεσης και ενδογενών καταλυτών αντιπροσωπεύει εξοικονόμηση ενέργειας σε σχέση με άλλες διεργασίες, όμως η εξοικονόμηση αυτή εξουδετερώνεται σε κάποιο βαθμό, λόγω των περισσότερο σφοδρών συνθηκών αντίδρασης που απαιτούνται για την διάλυση των γαιανθράκων χαμηλής τάξης.

Διεργασίες διαλύτη-δότη: (1) η διεργασία διαλύτη-δότη της Exxon (EDS) επιτυγχάνει την υδροποίηση του γαιάνθρακα σε έναν διαλύτη-δότη υδρογόνου, με συνεπακόλουθη καταλυτική υδρογονοδιάσπαση των υγρών, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή αναγεννημένου διαλύτη και προϊόντων υψηλότερης ποιότητας. Ο διαχωρισμός του βήματος καταλυτικής επανυδρογόνωσης του διαλύτη επιτρέπει σε αυτόν να αποκτήσει την βέλτιστη δράση ως δότης για την διεργασία, αποφεύγοντας τη δηλητηρίαση του καταλύτη από την ανόργανη ύλη του γαιάνθρακα.

Καταλυτικές διεργασίες: (1) η διεργασία H-Coal, η οποία είναι μια καταλυτική διεργασία υδροποίησης που μετατρέπει ένα εύρος διαφόρων ποικιλιών γαιανθράκων, από λιγνίτες μέχρι ασφαλτούχους είτε σε καύσιμο για λέβητες ή σε συνθετικό αργό πετρέλαιο, το οποίο μπορεί να αναβαθμιστεί για την παραγωγή καυσίμων προοριζόμενων για τις μεταφορές και (2) η διεργασία χλωριδίου του ψευδαργύρου της Conoco που σχεδιάστηκε για να μετατρέψει με σφοδρή υδρογονοδιάσπαση ασφαλτούχους και υποασφαλτούχους γαιάνθρακες σε ελαφρά έλαια, κατάλληλα μετά από εξευγενισμό για να χρησιμοποιηθούν ως υψηλής ποιότητας καύσιμα μεταφορικών μέσων.

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι ερευνητικές προσπάθειες για την βελτιστοποίηση των παραμέτρων των διεργασιών και την βελτίωση των τεχνικών μείωσης των δυνητικών επιπτώσεων στο περιβάλλον και την υγεία, των υφιστάμενων διεργασιών υδροποίησης δεύτερης γενιάς, εξακολουθούν να λαμβάνουν χώρα κυρίως στις ΗΠΑ, το Ηνωμένο Βασίλειο, τη Γερμανία και την Ιαπωνία. Έτσι, οι κύριες υπό ανάπτυξη διεργασίες (οι οποίες στηρίζονται από το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ) είναι η ολοκληρωμένη διεργασία υδροποίησης δυο σταδίων και η συν-επεξεργασία γαιάνθρακα-βαρέων υπολειμμάτων πετρελαίου.

Στην ολοκληρωμένη διεργασία υδροποίησης δυο σταδίων περιλαμβάνεται: (1) η πιλοτική μονάδα διεργασίας Wilsonville, όπου επιτυγχάνονται υψηλότερες αποδόσεις σε υγρά προϊόντα, συγκρινόμενες με αυτές των κυρίων διεργασιών δεύτερης γενιάς. Το προϊόν δεν περιέχει τέφρα και έχει αμελητέα δράση μετάλλαξης ή/και καρκινογόνου δράση, παρόμοια με τα αποστάγματα αργού πετρελαίου. (2) η πιλοτική μονάδα διεργασίας BCL και (3) η πιλοτική μονάδα διεργασίας LSE, όπου με φιλτράρισμα της μη διαλυτής ανόργανης ύλης και του αδιάλυτου γαιάνθρακα, με υδρογονοδιάσπαση του διαλύματος του εκχυλισμένου γαιάνθρακα και με την κλασματοποίησή του λαμβάνονται διαλύτες ανακύκλωσης και ελαφρά αποστάγματα για χρήση καυσίμων προοριζομένων για μεταφορές

Η συν-επεξεργασία γαιάνθρακα-βαρέων υπολειμμάτων πετρελαίου είναι μια διεργασία δυο σταδίων για τη μετατροπή του γαιάνθρακα και των βαρέων διαλυτών, προερχομένων από το πετρέλαιο σε ελαφρύτερα υγρά. Στο πρώτο στάδιο, ο γαιάνθρακας διαλύεται σε έναν διαλύτη πετρελαίου, σε θερμοκρασίες 400-480°C, χωρίς τη χρήση καταλύτη. Στο δεύτερο στάδιο, το προϊόν που αποτελείται από διαλυμένο γαιάνθρακα, διαλύτη πετρελαίου και αδιάλυτα στερεά υδρογονοδιασπάται με ένα συμβατικό καταλύτη. [1]

2.2.2 Τεχνολογίες μετατροπής της βιομάζας

I. Καύση – Μικτή Καύση

Η καύση αποτελεί την πιο ανεπτυγμένη και διαδεδομένη τεχνολογία για ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας. Η τεχνολογία αυτή έγκειται στη θερμική διάσπαση της βιομάζας με περίσσεια αέρα, με σκοπό την παραγωγή υπέρθερμου, υψηλής πίεσης ατμού. Η ενέργεια του ατμού στη συνέχεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική (κυρίως) ενέργεια με τη διοχέτευσή του σε αεριοστροβίλους, οι οποίοι οδηγούν ηλεκτρικές γεννήτριες.

Η βασική κατηγοριοποίηση των υφιστάμενων συστημάτων καύσης αφορά τη χρήση τους και περιλαμβάνει τα οικιακά και τα βιομηχανικά συστήματα. Στα πρώτα περιλαμβάνονται απλοί μηχανισμοί (σόμπες, τζάκια), με σκοπό είτε τη θέρμανση των οικιακών χώρων είτε την παραγωγή ζεστού νερού οικιακής χρήσης.[42] Τα βιομηχανικά συστήματα χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και δευτερευόντως για την παραγωγή θερμότητας, που απαιτείται στη βιομηχανία. Οι υφιστάμενες τεχνολογίες καύσης βιομηχανικής κλίμακας διακρίνονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες, αυτή της σταθερής και αυτή της ρευστοποιημένης κλίνης (η οποία περιλαμβάνει και την ρευστοποιημένη κλίνη με ανακυκλοφορία).

Στα συστήματα σταθερής κλίνης, η βιομάζα καίγεται πάνω σε μια εσχάρα με τη βοήθεια παροχής αέρα, που γίνεται ταυτόχρονα από την εσχάρα και από την πάνω πλευρά του καυσίμου. Βασικές παράμετροι στο σχεδιασμό είναι ο τρόπος μεταφοράς της τροφοδοσίας, η μεταφορά της θερμότητας και η απαγωγή της στάχτης.[43] Για την αύξηση της απόδοσης της καύσης έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές που περιλαμβάνουν δόνηση, αργή και ομαλή κίνηση, καθώς και ταλάντωση της κλίνης. Σημαντικό μειονέκτημα, που απαιτεί προσοχή στο σχεδιασμό δονούμενων κλινών είναι το γεγονός ότι η κίνηση οδηγεί σε αυξομειώσεις στο πάχος του στρώματος της κλίνης, με αποτέλεσμα ο εισερχόμενος πρωτεύων αέρας να μην κατανέμεται ομοιόμορφα. Αν και ως μέθοδος καύσης είναι αξιόπιστη και σχετικά μη δαπανηρή, παραμένει ένα σχήμα με περιορισμένη προσαρμοστικότητα ως προς το είδος της τροφοδοσίας.

Στα συστήματα ρευστοποιημένης κλίνης, η καύσιμη ύλη καίγεται πάνω σε ένα στρώμα από άμμο ή άλλο αργιλικό υλικό, το οποίο αναμιγνύεται βίαια από ρεύμα αέρα. Ενδεικτικές διαστάσεις των κόκκων της άμμου και του πάχους του στρώματός της είναι 1mm και 1m αντίστοιχα. Η παροχή αέρα γίνεται από ακροφύσια, κατάλληλα διατεταγμένα κατά μήκος της κλίνης, επιτυγχάνοντας ταχύτητες ροής της τάξεως των 1-2.5m/sec. Η τροφοδοσία γίνεται με κατάλληλο ρυθμό, έτσι ώστε η θερμοκρασία της κλίνης να διατηρείται στο επίπεδο των 800-900°C. Με δεδομένη την ανατάραξη της καύσιμης ύλης, οι εναλλάκτες δεν τοποθετούνται κοντά στην κλίνη, όπως συμβαίνει στα συμβατικά συστήματα, εξαιτίας του κινδύνου της διάβρωσης των σωληνώσεων.[43]

Σημαντικό πλεονέκτημα της ρευστοποιημένης κλίνης είναι η ευελιξία της ως προς το είδος της τροφοδοσίας, γεγονός που την καθιστά χρήσιμη σε συστήματα συνδυασμένου κύκλου παραγωγής θερμότητας και ενέργειας, όπου συνηθίζεται η μεμονωμένη ή ταυτόχρονη καύση ξύλου, άνθρακα, τύρφης και αστικών αποβλήτων. Παρόλο που η ρευστοποιημένη κλίνη μπορεί να χειριστεί διαφορετικούς συνδυασμούς καυσίμων, εν τούτοις είναι δύσκολη η αλλαγή του καυσίμου, διότι απαιτείται πλήρης καθαρισμός του στρώματος από τα υπολείματα. Επίσης, το σύστημα αυτό παρέχει τη δυνατότητα καύσης υλικών, που δεν καίγονται τόσο εύκολα, δεδομένου ότι η κίνηση της τροφοδοσίας από το ρεύμα αέρα επιτρέπει την καλύτερη θέρμανση, άρα και καύση της.

Στο σύστημα της ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία, η ταχύτητα του παρεχόμενου αέρα αυξάνεται έως τα 6m/sec περίπου, ενώ μειώνεται ελαφρά το μέγεθος των κόκκων της άμμου, ώστε αυτοί να παρασυρθούν από τα παραγόμενα αέρια. Στο σύστημα αυτό τοποθετείται ένας επιπλέον κυκλώνας για την αποκομιδή της άμμου, που έχει απομακρυνθεί από το στρώμα καύσης. Το όφελος στην περίπτωση αυτή είναι η εξαιρετικά τυρβώδης ροή, που με τη σειρά της προκαλεί καλύτερη ανάμιξη κι επομένως μεγαλύτερους χρόνους παραμονής του καυσίμου σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό το χαρακτηριστικό μειώνει τις ατέλειες της καύσης και ελαχιστοποιεί την παραγωγή οξειδίων του θείου.

Στα μειονεκτήματα του συστήματος συγκαταλέγονται το υψηλότερο κόστος επένδυσης, λόγω μεγάλου μεγέθους της εγκατάστασης, καθώς και το γεγονός ότι απαιτείται ο

τεμαχισμός της καύσιμης ύλης (αν αυτό είναι εφικτό) σε μικρά τμήματα (συνήθως κάτω από 10mm). [23]

Μια λιγότερο διαδεδομένη τεχνολογία είναι οι καυστήρες κονιοποιημένου καυσίμου υπό αιώρηση, όπου απαιτείται κονιοποίηση του καυσίμου σε εξαιρετικά χαμηλή κοκκομετρία (20-80 μ m), γεγονός που την καθιστά δαπανηρή και ασύμφορη. Η συγκεκριμένη τεχνολογία χρησιμοποιείται σε εγκαταστάσεις με θάλαμο μετακάυσεως και όταν η επεξεργασία του στερεού βιοκαυσίμου δεν είναι εξαιρετικά δαπανηρή (π.χ υπολείμματα βιομηχανίας ξυλείας). [2]

Η μικτή καύση βιομάζας με γαιάνθρακα σε συμβατικούς σταθμούς έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για αντικατάσταση του γαιάνθρακα από βιομάζα σε ποσοστό 20% της προσδιδόμενης ισχύος. Το αντίστοιχο ποσοστό για τη χρησιμοποίηση άχυρου σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης ανέρχεται σε 60%. Γενικότερα η μικτή καύση βιομάζας αποτελεί μια από τις φθηνότερες προοπτικές για τη θερμική χρησιμοποίηση μεγάλων ποσοτήτων βιοκαυσίμου. Η τεχνολογία είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη στις Σκανδιναβικές χώρες, στην Ολλανδία και στη Δανία και διατυπώνεται έντονα η τάση τα τελευταία χρόνια για αύξηση του ποσοστού συμμετοχής της βιομάζας στο καύσιμο μίγμα. [2]

II. Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση αποτελεί τη δεύτερη πιο σημαντική τεχνολογία ενεργειακής αξιοποίησης βιομάζας, μιας και όχι μόνο μετατρέπει τα άχρηστα απόβλητα και τα υπολείμματα σε χρήσιμα προϊόντα, αλλά και εξαφανίζει ή ελαττώνει σημαντικότερα την επεξεργασία και το κόστος απόθεσής τους. Πρόκειται για τη θερμοχημική μετατροπή ενός υλικού, που περιέχει άνθρακα, σε αέριο καύσιμο. Η μετατροπή αυτή λαμβάνει χώρα με θέρμανση, παρουσία αεριοποιητικού παράγοντα, όπως αέρας, οξυγόνο ή ατμός. Ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο αεριοποιητικό παράγοντα και τις συνθήκες λειτουργίας, το προκύπτον αέριο μπορεί να έχει διαφορετικά ποιοτικά χαρακτηριστικά. Ο πλέον συνήθης παράγοντας αεριοποίησης είναι ο αέρας, ο οποίος όμως έχει ως μειονέκτημα την αραιώση του αερίου προϊόντος από το εισαγόμενο άζωτο, γεγονός που επιφέρει τη μείωση της θερμογόνου δύναμής του (αερίου προϊόντος).

Η θερμοχημική μετατροπή της τροφοδοσίας σε καύσιμο αέριο γίνεται μέσα σε αντιδραστήρες που ονομάζονται αεριοποιητές. Οι βασικοί τύποι αεριοποιητών είναι οι εξής τρεις: οι αεριοποιητές σταθερής κλίνης, ρευστοποιημένης κλίνης και οι έμμεσοι αεριοποιητές.

Οι αεριοποιητές σταθερής κλίνης θεωρούνται οι πλέον ανταγωνιστικοί και ευρύτατα χρησιμοποιούμενοι, λειτουργούν σε ατμοσφαιρική πίεση και διαχωρίζονται κυρίως στους αεριοποιητές ανοδικού και καθοδικού ρεύματος αερίου.

Ο αεριοποιητής ανοδικού ρεύματος αερίου είναι ένας κατ' αντιρροή αντιδραστήρας (δηλαδή το καύσιμο και το παραγόμενο αέριο ρέουν προς αντίθετες κατευθύνσεις), όπου η τροφοδοσία εισάγεται στην κορυφή του και το οξειδωτικό μέσο εισάγεται στον πυθμένα. Τα στερεά μετατρέπονται σε καύσιμο αέριο κατά την καθοδική τους πορεία και η σειρά των διεργασιών που γίνονται από επάνω προς τα κάτω είναι: ξήρανση, πυρόλυση, αναγωγή και καύση. Στη ζώνη καύσης η θερμοκρασία του αντιδραστήρα ξεπερνά τους 1200°C. Ως αποτέλεσμα της διαμόρφωσης του αντιδραστήρα, οι παραγόμενες στη ζώνη πυρόλυσης πίσσες μεταφέρονται προς τα επάνω από το ρέον ζεστό παραγόμενο αέριο και το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή αερίου υψηλής περιεκτικότητας σε πίσσες και χαμηλής σε αιωρούμενα σωματίδια.[44]

Ο αεριοποιητής καθοδικού ρεύματος αερίου είναι ένας κατ' ομορροή αντιδραστήρας (δηλαδή το καύσιμο και το παραγόμενο αέριο ρέουν μαζί προς το κάτω τμήμα του αντιδραστήρα), στον οποίο η τροφοδοσία εισάγεται στην κορυφή του, το οξειδωτικό μέσο από τα πλάγια και πιο πάνω από την εσχάρα, ενώ το παραγόμενο καύσιμο αέριο αποσύρεται – εξάγεται κάτω από την εσχάρα. Ως αποτέλεσμα της διαμόρφωσης του αντιδραστήρα, τα παραγόμενα στο στάδιο της πυρόλυσης αέρια επιτρέπουν την αποτελεσματική θερμική διάσπαση των πισσών. Έτσι η περιεκτικότητα του αερίου προϊόντος σε πίσσες είναι χαμηλή, από την άλλη όμως είναι υψηλή όσον αφορά τα αιωρούμενα σωματίδια. Επίσης, λόγω του ότι η θερμοκρασία του προϊόντος είναι 900-1000°C, η ενεργειακή απόδοση του αντιδραστήρα είναι χαμηλή σε σχέση με τον αντιδραστήρα ανοδικού ρεύματος αερίου.[45]

Οι αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης αναπτύχθηκαν αρχικά σε μια προσπάθεια να υπερβούν τα προβλήματα των αεριοποιητών σταθερής κλίνης, που είχαν σχέση με την τροφοδοσία υψηλής περιεκτικότητας σε τέφρα και την αύξηση της αποδοτικότητας της διεργασίας. Χαρακτηριστικό του τύπου αυτού των αεριοποιητών είναι ότι δεν διαθέτουν ζώνες στις οποίες λαμβάνει χώρα η κάθε ομάδα αντιδράσεων. Διαθέτουν μια ισοθερμική κλίνη, η οποία λειτουργεί σε θερμοκρασίες από 700-900°C και υφίστανται δυο διαφορετικές διαμορφώσεις: τους αεριοποιητές ρευστοστερεάς κλίνης τύπου φυσαλίδων, όπου η διόγκωση της κλίνης καταλαμβάνει το κατώτερο μέρος του αντιδραστήρα, ενώ η άμμος της κλίνης και το εξανθράκωμα δεν εξέρχονται του αντιδραστήρα, λόγω της χαμηλής χρησιμοποιούμενης ταχύτητας και οι αεριοποιητές τύπου ανακυκλοφορίας, όπου η διογκωμένη κλίνη καταλαμβάνει ολόκληρο τον αντιδραστήρα, ενώ ένα μέρος της άμμου και του εξανθρακώματος εξέρχονται του αντιδραστήρα μαζί με το ρεύμα του αερίου προϊόντος.[45]

Οι έμμεσοι αεριοποιητές είναι οι αντιδραστήρες, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την αεριοποίηση με ατμό και χωρίζονται σε δυο κατηγορίες, στους έμμεσους αεριοποιητές εξανθρακώματος και στους έμμεσους αεριοποιητές αερίου, ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη εσωτερική πηγή ενέργειας.

Ένας έμμεσος αεριοποιητής εξανθρακώματος αποτελείται από δυο ξεχωριστούς αντιδραστήρες: έναν αεριοποιητή τύπου ανακυκλοφορίας, που χρησιμοποιεί ατμό και έναν καυστήρα τύπου ανακυκλοφορίας για την καύση του υπολειματικού εξανθρακώματος, για να παρέχει την απαραίτητη θερμότητα για την αεριοποίηση της τροφοδοσίας στον πρώτο αεριοποιητή. Ανάμεσα στους δυο αντιδραστήρες κυκλοφορεί άμμος και δρα ως μέσο μεταφοράς θερμότητας (δηλαδή η άμμος μεταφέρει τη θερμότητα που δημιουργείται στο θάλαμο καύσης προς τον αεριοποιητή, για να ξεκινήσουν οι αντιδράσεις πυρόλυσης και αεριοποίησης του στερεού υπολείματος. Το γεγονός ότι το σύστημα είναι αυτοθερμικό, λόγω της καύσης του εξανθρακώματος εξυπηρετεί στη διαφύλαξη των παραγόμενων αερίων και πισσών για την παραγωγή του τελικού καυσίμου αερίου προϊόντος.

Οι έμμεσοι αεριοποιητές αερίου χρησιμοποιούν έναν αεριοποιητή ρευστοστερεάς κλίνης, εντός της οποίας υφίστανται αυλοί εναλλαγής θερμότητας. Τμήμα του παραγόμενου

αερίου καίγεται με αέρα σε καυστήρα προς παραγωγή της απαιτούμενης θερμότητας για την αεριοποίηση της τροφοδοσίας. [45]

Άλλοι τύποι αεριοποιητών είναι συμπαρασυρόμενης ροής, περιστρεφόμενου κλιβάνου, δίδυμοι αεριοποιητές ρευστοστερεάς κλίνης κ.α.

III Πυρόλυση

Πρόκειται για τη θερμική διάσπαση της βιομάζας στους 400-800°C απουσία οξειδωτικού μέσου και είναι περίπλοκη διαδικασία. Τα προϊόντα της πυρολύσεως μπορούν να διακριθούν σε τρεις ομάδες: α) αέρια προϊόντα β) υγρά προϊόντα (βιοέλαιο) και στερεά προϊόντα (βιοάνθρακας). Οι αποδόσεις των παραγόμενων προϊόντων εξαρτώνται από το είδος της βιομάζας και από τις συνθήκες πυρολύσεως, δηλαδή από τη θερμοκρασία, την πίεση, το ρυθμό θέρμανσης και το χρόνο αντίδρασης.

Το παραγόμενο αέριο καύσιμο χρησιμοποιείται σε ατμοπαραγωγούς, ενώ εκτεταμένη είναι και η χρήση του παραγόμενου υγρού καυσίμου στην κίνηση οχημάτων. Το ενδιαφέρον σχετικά με την πυρόλυση της βιομάζας εστιάζεται στο γεγονός ότι το παραγόμενο προϊόν μεταφέρεται και αποθηκεύεται πιο εύκολα από ότι η βιομάζα ως στερεό καύσιμο. Στα πλαίσια ευρωπαϊκών ερευνητικών προγραμμάτων έχουν ερευνηθεί μέθοδοι παραγωγής βιοελαίου ως καύσιμο για θερμοηλεκτρικές εγκαταστάσεις και λέβητες, καθώς και η βελτίωση του καυσίμου με φυσικές και χημικές μεθόδους π.χ με χρήση καταλυτών. Το ερευνητικό ενδιαφέρον εστιάζεται στην καταλληλότητα του βιοελαίου ως καύσιμο σε μηχανές εσωτερικής καύσεως, οι οποίες αποτελούν τμήμα θερμοηλεκτρικού σταθμού.

Ενώ ένα μεγάλο πλήθος αντιδραστήρων έχει χρησιμοποιηθεί, αυτοί που αποτελούν τις πιο συνηθισμένες εφαρμογές είναι οι αντιδραστήρες υγρής κλίνης, εξαιτίας της εύκολης χρήσης τους και της βολικής αύξησής τους υπο κλίμακα. Οι αντιδραστήρες αυτοί κάνουν χρήση των παραγόμενων αερίων και στερεών υποπροϊόντων για την παροχή της θερμοκρασίας που απαιτείται για τη διαδικασία. Επιπλέον, η τροφοδοσία της βιομάζας ξηραίνεται σε ποσοστό υγρασίας λιγότερο από 10%, με σκοπό της ελαχιστοποίηση της ποσότητας του νερού στα παραγόμενα υγρά και αλέθεται σε μέγεθος περίπου γύρω στα

2mm για την παροχή ικανοποιητικά μικρών κόκκων, ώστε να εξασφαλιστεί η ταχεία αντίδραση.

Οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης έχουν επιλεγεί για περαιτέρω ανάπτυξη από αρκετές εταιρείες (π.χ η Dynamotive, που διαθέτει μια μονάδα δυνατότητας επεξεργασίας 80kg/h στον Καναδά και η Wellman που διαχειρίζεται μια μονάδα δυνατότητας επεξεργασίας 250kg/h στο Ηνωμένο Βασίλειο) και προτιμούνται εξαιτίας της ευκολίας και της αξιοπιστίας τους κατά την χρήση, καθώς επίσης και της ευκολίας τους για την κατασκευή μονάδων σε επίπεδα εκμετάλλευσης. Οι αποδόσεις σε υγρά είναι της τάξεως του 75% κατά βάρος σε ξηρή τροφοδοσία, με ταυτόχρονη παραγωγή 10-15% εξανθρακωμάτων και τα αέρια να συμπληρώνουν το υπόλοιπο ποσοστό.[46]

Οι αντιδραστήρες αφαιρετικής πυρόλυσης αποτελούν ενδιαφέρουσα τεχνολογία, καθώς στην τροφοδοσία χρησιμοποιούνται μεγαλύτεροι κόκκοι από ότι στα υπόλοιπα συστήματα και η διεργασία περιορίζεται από το ρυθμό τροφοδοσίας της θέρμανσης στον αντιδραστήρα και όχι από το ρυθμό απορρόφησης της θερμότητας από την πυρολύμενη βιομάζα. Κύριο πλεονέκτημά τους είναι η ικανότητα τροφοδοσίας με μεγαλύτερους κόκκους, καθώς και ο μηχανισμός της μετάδοσης θερμότητας, ο οποίος είναι διαφορετικός με την απουσία ενός ρευστού ή αερίου μέσου μεταφοράς της θερμότητας. Και τα δυο παραπάνω χαρακτηριστικά συμβάλλουν στη δημιουργία ενός πιο συμπαγούς και εντατικού συστήματος αντίδρασης.[46]

Οι αντιδραστήρες ταχείας πυρόλυσης παρασυρόμενης ροής αποτελούν μια τεχνολογία που δεν εφαρμόζεται πλέον, πιθανώς εξαιτίας των δυσκολιών που συναντήθηκαν στην επίτευξη κατάλληλης μετάδοσης θερμότητας από τον αέριο μεταφορέα θερμότητας στη στερεή βιομάζα.[46]

Οι αντιδραστήρες περιστρεφόμενου κώνου είναι μια πρόσφατη τεχνολογία, η οποία λειτουργεί αποτελεσματικά ως αντιδραστήρας μεταφερόμενης κλίνης, με τη μεταφορά να επηρεάζεται από φυγοκεντρικές δυνάμεις και όχι από αέρια. Οι αποδόσεις σε υγρά είναι χαμηλότερες από άλλες τεχνολογίες και κυμαίνονται στο 65% κατά βάρος, αλλά η ποιότητα των προϊόντων είναι συγκρίσιμη με τα συστήματα ρευστοποιημένης κλίνης.[46]

Οι αντιδραστήρες πυρόλυσης κενού αποτελούν μια ιδιαίτερη τεχνολογία, καθώς ο ρυθμός θέρμανσης είναι πολύ χαμηλός, εν συγκρίσει με άλλα συστήματα, αλλά η αποτελεσματικότητα επιτυγχάνεται με απομάκρυνση των ατμών, μόλις αυτοί σχηματίζονται με τη βοήθεια του κενού. Οι αποδόσεις σε υγρά είναι περίπου 55-60% κατά βάρος επί ξηρής τροφοδοσίας, με ανάλογα υψηλές αποδόσεις σε εξανθρακώματα. Τα υγρά είναι αρκετά διαφορετικά από άλλες διαδικασίες ταχείας πυρόλυσης, περιέχουν αρκετό νερό, έχουν υψηλότερη θερμική αξία και αρκετές διαφορές σε φυσικές ιδιότητες. [46]

IV. Παραγωγή βιοαερίου

Το βιοαέριο παράγεται από την αναερόβια αποσύνθεση οργανικών υπολειμάτων. Αποτελείται κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, μαζί με υδρατμούς και μικρές ποσότητες οργανικών ενώσεων. Η σημαντική περιεκτικότητα μεθανίου στο βιοαέριο το καθιστά κατάλληλο για χρήση ως καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας (ηλεκτρικής και θερμικής). [47],[48]

Από τις διάφορες μεθόδους που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας από τα οργανικά απόβλητα, αυτή που έχει τη μεγαλύτερη χρησιμότητα είναι η αναερόβια χώνευση. Η αναερόβια ζύμωση της βιομάζας, εκτός του ότι οδηγεί στην παραγωγή αερίων προϊόντων αξιόλογης θερμογόνου ικανότητας (παραγωγή ενέργειας), συμβάλλει στον περιορισμό της περιβαλλοντικής υποβάθμισης, λόγω μείωσης του ρυπαντικού φορτίου των προς επεξεργασία λυμάτων. Επιπλέον, τα παραγόμενα υποπροϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λιπάσματα καλής ποιότητας στον γεωργικό τομέα. [49],[50]

Η αναερόβια ζύμωση είναι ένα σύνολο βιοχημικών αντιδράσεων, που πραγματοποιούνται από μικροοργανισμούς που δρουν απουσία αέρα, κατά τις οποίες τα πολύπλοκα οργανικά μόρια μετατρέπονται σε χημικά απλούστερες ενώσεις. Βασικό προϊόν των αντιδράσεων αυτών είναι το βιοαέριο, κύριο συστατικό του οποίου αποτελεί το μεθάνιο, ενώ η υγρή φάση του προϊόντος της επεξεργασίας περιέχει αξιόλογη συγκέντρωση μεταλλικών αλάτων, που το καθιστά λίπασμα καλής ποιότητας. [49]

Η αναερόβια ζύμωση μπορεί να ρυθμιστεί σε ένα χωνευτήρα (αεροστεγής δεξαμενή) ή ένα καλυμμένο χώρο (λίμνη για αποθήκευση της ιλύος) για την επεξεργασία των αποβλήτων. Το παραγόμενο βιοαέριο αποτελείται από μεθάνιο (50-80%), διοξείδιο του άνθρακα (20-50%) και μικρά ποσοστά άλλων αερίων, όπως υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα, άζωτο, οξυγόνο και σουλφίδιο υδρογόνου. Το σχετικό ποσοστό αυτών των αερίων στο βιοαέριο εξαρτάται από το υλικό τροφοδοσίας και τη διαχείριση της διαδικασίας. [48],[51]

Η παραγωγή και η συγκέντρωση του βιοαερίου επιτυγχάνεται σε κλειστού τύπου αναερόβιες δεξαμενές, ύψους που κυμαίνεται μεταξύ 2.5 και 6m για να εξασφαλίζεται η αναερόβια δράση και ο περιορισμός των θερμικών απωλειών. Στις δεξαμενές αυτές υφίσταται επεξεργασία (χώνευση) η ενεργή ιλύς, που συλλέγεται στις δεξαμενές καθιζήσεως των μονάδων πρωτοβάθμιου και δευτεροβάθμιου καθαρισμού.

Οι αναερόβιοι χωνευτήρες κατασκευάζονται από σκυρόδεμα, χάλυβα, τούβλο ή πλαστικό, διαμορφώνονται σε σιλό, γούρνες, λεκάνες ή λίμνες και μπορούν να τοποθετηθούν υπόγεια ή επιφανειακά. Σε όλους τους τύπους ενσωματώνονται μια περιοχή ή μια δεξαμενή πρόσμιξης, ένα σκάφος χώνευσης, ένα σύστημα για το βιοαέριο και ένα σύστημα διανομής του υπολείματος της χώνευσης.[48]

Υπάρχουν δυο βασικοί τύποι χωνευτήρων, ο διαλείποντος έργου και ο συνεχής. Οι χωνευτήρες διαλείποντος έργου κατασκευάζονται εύκολα και η λειτουργία τους αποτελείται από τη φόρτωση του χωνευτήρα με τα οργανικά υλικά και την οδήγησή του προς χώνευση. Ο χρόνος διατήρησης εξαρτάται από τη θερμοκρασία και άλλους παράγοντες. Κατά την ολοκλήρωση της χώνευσης, τα υπολείματα απομακρύνονται και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. [48]

Στους συνεχείς χωνευτήρες το οργανικό υλικό τροφοδοτείται συνεχώς ή τακτικά. Το υλικό κινείται μέσω του χωνευτήρα μηχανικά ή από τη δύναμη της νέας τροφής που απομακρύνει έξω το υπόλειμα. Σε αντίθεση με τους χωνευτήρες διαλείποντος έργου, οι συνεχείς χωνευτήρες παράγουν βιοαέριο χωρίς διακοπή της τροφοδοσίας του υλικού και την απομάκρυνση του υπολείματος και είναι χρήσιμοι σε μεγάλης κλίμακας λειτουργίες.

Υπάρχουν τρεις τύποι συνεχών χωνευτήρων, τα συστήματα καθέτων δεξαμενών, τα συστήματα οριζοντίων δεξαμενών ή εμβολικής ροής και τα συστήματα πολλαπλών δεξαμενών. Το κατάλληλο σχέδιο, η λειτουργία και η συντήρηση των συνεχών χωνευτήρων παράγουν μια σταθερή και προβλέψιμη παροχή βιοαερίου. [52]

2.3 Συμπεριφορά της Ανόργανης Ύλης των Γαιανθράκων και της Βιομάζας κατά την καύση

2.3.1 Επίδραση στις συνθήκες λειτουργίας του κλιβάνου

Η χρήση καυσίμων βιομάζας σε σύγχρονα συστήματα καύσης μπορεί να δημιουργήσει σημαντικά προβλήματα κατά τη διάρκεια λειτουργίας τους, ακόμα και να οδηγήσει σε απενεργοποίηση των μονάδων, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο το λειτουργικό κόστος των μονάδων αυτών. Η πλειοψηφία των προβλημάτων αυτών συνδέεται με το χαμηλό σημείο ρευστώσης της τέφρας των βιοκαυσίμων, λόγω των μεγάλων ποσοστών της σε αλκαλικά μέταλλα, δηλαδή κάλιο και νάτριο και αλκαλικές γαίες, δηλαδή ασβέστιο και μαγνήσιο, καθώς επίσης και σε πυρίτιο, χλώριο και θείο, τα οποία θεωρούνται τα κυριότερα προβληματικά στοιχεία. [31], [32]

Επίδραση του καλίου: Οι βιομάζες περιέχουν κάλιο σε οργανική μορφή, το οποίο εξαερώνεται και ανασυντίθεται κατά την καύση, σχηματίζοντας οξείδια, υδροξείδια, χλωρίδια και θειικά, η παρουσία των οποίων εξαρτάται από τη σύσταση και το χρόνο παραμονής του καυσίμου στις συνθήκες καύσης. Τα παραπάνω συστατικά παρουσιάζουν πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ρευστώσης. Η συνεισφορά τους στις επικαθίσεις εξαρτάται από την πίεση εξαέρωσής τους. Όσον αφορά τη συμπεριφορά του καλίου, μπορεί να συμπυκνωθεί ομογενώς στις επιφάνειες των σωληνώσεων, δημιουργώντας ένα ρευστοποιημένο φλοιό ή μπορεί να συμπυκνωθεί ετερογενώς προκαλώντας αρχικά το σχηματισμό κολλώδους επιφάνειας στην ιπτάμενη τέφρα και να προσκρούει στη συνέχεια στην επιφάνεια των σωληνώσεων.

Όταν το κάλιο υγροποιηθεί σε ένα σωματίδιο ιπτάμενης τέφρας, σχηματίζει ένα σωματίδιο εμπλουτισμένο σε κάλιο, συνεπώς, η θερμοκρασία ρεύστωσης και η κολλώδης υφή της επιφάνειάς του θα εξαρτώνται από τους ρυθμούς υγροποίησης και διάχυσης του καλίου στον πυρήνα του σωματιδίου και θα είναι μικρότερες από αυτές των κόκκων SiO_2 που εξαρχής βρίσκεται στο σωματίδιο.

Το κάλιο είναι ένα πολύ ευκίνητο στοιχείο των φυτών και βρίσκεται σε νεότερους και αναπτυσσόμενους ιστούς σε μεγαλύτερο ποσοστό, από ότι στον κορμό ή τα κοτσάνια. Το γεγονός αυτό σκιαγραφεί την τάση σε διάφορα είδη βιομάζας να προκαλούν επικαθίσεις. Έτσι, τα ξύλα από κορμούς αναμένεται να παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά από ένα φυλλώδες καύσιμο, όσον αφορά τις επικαθίσεις. [31], [32]

Επίδραση του νατρίου: Το νάτριο έχει παρόμοια δράση με το κάλιο, αλλά είναι λιγότερο σημαντικό από το κάλιο στη δημιουργία επικαθίσεων. Αντίθετα, το νάτριο είναι ιδιαίτερα σημαντικό στη δημιουργία παρόμοιων φαινομένων με καύσιμη ύλη γαιάνθρακες.

Επίδραση ασβεστίου και μαγνησίου: Τα στοιχεία αυτά θεωρούνται σημαντικά διότι συμβάλλουν στη δημιουργία επικαθίσεων στα τοιχώματα των λεβήτων καύσης.

Επίδραση του θείου: Γενικά, τα βιοκαύσιμα, τα οποία είναι πλούσια σε θείο προκαλούν επικαθίσεις πλούσιες σε K_2SO_4 και CaSO_4 . Το θείο, όπως και τα αλκάλια, εξαερώνεται κατά την καύση και υγροποιείται, αφού αντιδράσει με τα αλκάλια και το χλώριο στα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας ή απευθείας πάνω στις επιφάνειες που είναι παράλληλες στο ρέον αέριο, σχηματίζοντας μια λευκή επίστρωση. Το θείο με τη μορφή του CaSO_4 λειτουργεί ως σύνδεσμος μεταξύ των σωματιδίων που είναι προσκολλημένα στις σωληνώσεις των υπερθερμαντών. [31], [32]

Επίδραση του χλωρίου: Κατά τη διάρκεια της καύσης παράγονται σταθερά αέρια, που περιέχουν χλώριο υπό μορφή χλωρικών αλκαλίων και υδροχλωρίου. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η καταλυτική δράση του χλωρίου στην αεριοποίηση των αλκαλίων. Το χλώριο είναι από τα λίγα στοιχεία που αντιδρούν εύκολα με τα πυριτικά αλκάλια. Η αντίδραση αυτή σχηματίζει αέριο χλωρικό αλκάλιο, το οποίο είναι συγχρόνως σταθερό και πτητικό, ενώ έχει την ιδιότητα να προκαλεί την υγροποίηση των αερίων που βρίσκονται μέσα στον

καυστήρα. Η περιεκτικότητα του χλωρίου καθορίζει το ποσό των αλκαλίων που εξαερώνονται και μέσω αυτών το βαθμό των εναποθέσεων. Για το λόγο αυτό, η περιεκτικότητα του χλωρίου και των αλκαλίων σε ένα καύσιμο είναι πολύ σημαντικοί παράγοντες στο σχηματισμό των επικαθίσεων. Είναι συνηθισμένο, καύσιμα με μεγάλη περιεκτικότητα σε αλκάλια και μικρή σε χλώριο να προκαλούν λιγότερα προβλήματα επικαθίσεων, σε σύγκριση με καύσιμα μέσης συγκέντρωσης αλκαλίων και μεγαλύτερης σε χλώριο.

Επίδραση του πυρίτιου: Το πυρίτιο, υπό μορφή SiO_2 σχηματίζει ευτηκτικά μίγματα χαμηλής θερμοκρασίας ρευστώσης αντιδρώντας με ενώσεις αλκαλίων. Έτσι, ενώ το SiO_2 ως ένωση τήκεται στους 1700°C , ως μίγμα 68% SiO_2 και 32% K_2O τήκεται στους 769°C . Σημειώνεται ότι το ποσοστό των αλκαλίων που βρίσκονται στην τέφρα είναι της τάξεως του 25-35%. Οι επικαθίσεις σε ρευστοποιημένες κλίνες σε θερμοκρασίες $760-900^\circ\text{C}$ αποτελούνται κυρίως από ενώσεις SiO_2 . [31], [32]

Επίδραση των βαρέων μετάλλων: Η συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στην τέφρα, αυξάνεται από την τέφρα στον πυθμένα της κλίνης προς την ιπτάμενη τέφρα στα φίλτρα, όπου μειώνεται η θερμοκρασία και το μέγεθος των σωματιδίων, για τα οικολογικού ενδιαφέροντος μέταλλα, όπως ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος και το κάδμιο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα στοιχεία αυτά εξαερώνονται ή αντιδρούν σχηματίζοντας αέριες φάσεις κατά τη διαδικασία της καύσης. Στη συνέχεια και κατά την ψύξη του ρέοντος αερίου, τα βαρέα αυτά μέταλλα σχηματίζουν αεροζόλ και συγκεντρώνονται στα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας.

Ο υδράργυρος διαφεύγει εξολοκλήρου με το ρέον αέριο λόγω της υψηλής του πίεσης εξαέρωσης. Οι συγκεντρώσεις όμως υδραργύρου στα μη χημικά επεξεργασμένα βιοκαύσιμα είναι πολύ χαμηλές και συγκεκριμένα μεταξύ 0.01 και 0.1 mg/kg. [33]

Οι ποσότητες ψευδαργύρου και καδμίου στην τέφρα είναι ιδιαίτερης οικολογικής σημασίας, αν η τέφρα πρόκειται να ανακυκλωθεί σε δασικές ή αγροτικές καλλιέργειες. Η μεγαλύτερη ποσότητα των στοιχείων αυτών συγκεντρώνεται στο διαχωριστήρα ιπτάμενης τέφρας, γεγονός που υποδεικνύει τη χρήση αποτελεσματικού διαχωριστήρα, προκειμένου να αποφευχθεί η εκπομπή βαρέων μετάλλων με το ρέον αέριο.

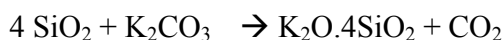
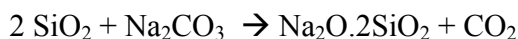
Πολλά από τα προβληματικά στοιχεία, συμπεριλαμβανομένου του καλίου και του χλωρίου είναι κατά κάποιο τρόπο διαλυτά στο νερό και μπορούν να απομακρυνθούν σε μεγάλο ποσοστό με εκχύλιση, η οποία βελτιώνει σημαντικά τις ιδιότητες της καύσης της βιομάζας. Η εκχύλιση λοιπόν αποτελεί έναν πιθανό τρόπο να αμβλυνθούν οι ανεπιθύμητες επιδράσεις της τέφρας της βιομάζας στα θερμικά συστήματα, με την απλή τεχνική της εξάλειψης των προβληματικών στοιχείων του καυσίμου πριν αυτό εισέλθει στον κλίβανο ή τον αντιδραστήρα. [34]

2.3.2 Επικαθίσεις και επισκωριώσεις

Τα προβλήματα που δημιουργούνται από την παρουσία μεγάλων ποσοτήτων των ανοργάνων στοιχείων της τέφρας της βιομάζας περιλαμβάνουν συσσωρεύσεις στο αδρανές υλικό της κλίνης, επικαθίσεις, επισκωριώσεις και διαβρώσεις των επιφανειών εναλλαγής θερμότητας και των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα. [35]

Ως επισκωριώσεις περιγράφονται τα φαινόμενα κατά τα οποία οι εναποθέσεις είναι σε μορφή τήγματος ή υψηλού ιξώδους και ως επικαθίσεις οι εναποθέσεις που δημιουργούνται από άκαυστα κομμάτια, τα οποία αρχικά εξαερώθηκαν και εναποτέθηκαν σταδιακά. Οι επισκωριώσεις συχνά απαντώνται σε ζώνες που είναι εκτεθειμένες σε εκπομπή φλόγας (στα θερμότερα σημεία του καυστήρα), ενώ οι επικαθίσεις συναντώνται σε ψυχρότερες περιοχές του κλιβάνου (τμήματα μεταφοράς). [36]

Όσον αφορά στις συσσωρεύσεις αυτές, λαμβάνουν χώρα όταν σωματίδια της τέφρας της κλίνης μεταβαίνουν στην υγρή φάση, με αποτέλεσμα την προσκόλλησή τους σε επιφάνειες της κλίνης. Συσσωρεύσεις προκαλούνται όταν αλληλεπιδράσουν βασικά σωματίδια με όξινες επιφάνειες, σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών. Αν η θερμοκρασία των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται είναι χαμηλότερη της θερμοκρασίας της κλίνης, τότε έχουμε την εμφάνιση συσσωρεύσεων. Οι κυριότερες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην περίπτωση αυτή είναι:



Οι αντιδράσεις αυτές υποδεικνύουν ότι καλιούχα και νατριούχα άλατα αντιδρούν με το SiO_2 του υλικού της κλίνης, σχηματίζοντας ευτηκτικά μίγματα χαμηλών σημείων τήξης. Σε αντίθεση με τους γαιάνθρακες, τα περισσότερα καύσιμα βιομάζας χαρακτηρίζονται από μικρό ποσοστό παραγόμενης τέφρας και ως εκ τούτου απαιτείται περιοδική πρόσθεση αδρανούς, ώστε να διατηρηθεί το επίπεδο της κλίνης. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις K/ Na, το σημείο τήξης των ευτηκτικών μιγμάτων είναι της τάξης των 650 με 700°C, αρκετά χαμηλότερο από μια τυπική θερμοκρασία λειτουργίας μιας ρευστοποιημένης κλίνης. [37]

Το μεγαλύτερο πρόβλημα, που επιφέρουν οι συσσωρεύσεις, είναι η δημιουργία μεγάλων συσσωματωμάτων αδρανούς της κλίνης και τέφρας που οδηγούν στην απορυστοποίηση της κλίνης και κατά συνέπεια την διακοπή λειτουργίας του συστήματος καύσης. [32]

Όσον αφορά τις επικαθίσεις και επισκωριώσεις, τα συστατικά της τέφρας, που σχηματίζονται ως αποτέλεσμα της διαδικασίας καύσης αντιδρούν με τα ρέοντα αέρια ή μεταξύ τους με ένα πολύπλοκο τρόπο και σχηματίζουν διάφορα προϊόντα, τα οποία μπορεί να βρίσκονται σε αέρια, υγρή ή στερεή φάση. Οι αέριες ή οι υγρές φάσεις των προϊόντων αυτών σχηματίζουν εναποθέσεις σε ψυχρές επιφάνειες ή στα τοιχώματα του κλιβάνου, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως επικαθίσεις ή επισκωριώσεις αντίστοιχα. [37]

Σκωρίες πλούσιες σε πυρίτιο σχηματίζονται συχνά στις περιοχές υψηλής θερμοκρασίας του φούρνου, καθώς αλκαλικά και γαιοαλκαλικά μέταλλα αντιδρούν με πυρίτιο ή θείο προς σχηματισμό τήγματος και γυαλιού. Το κύριο μέρος των σκωριών σχηματίζεται και συσσωρεύεται στις εσχάρες. Οι ρέουσες σκωρίες μπορεί να σχηματιστούν στα τοιχώματα και κυρίως σε πυρίμαχους τοίχους με επιφάνειες υψηλών θερμοκρασιών, όπως επίσης και στις επιφάνειες των σωληνώσεων νερού. Σκωρίες στα τοιχώματα συνήθως συναντώνται στην περιοχή της τροφοδοσίας του καυσίμου. Οι μορφές υπό τις οποίες συναντώνται χαρακτηρίζονται ως πετρώδεις, ταινιώδεις, ινώδεις ή μορφές άλλης δομής.

Επικαθίσεις συμβαίνουν σε όλες τις επιφάνειες μεταφοράς θερμότητας, αλλά κυρίως σε σωληνώσεις διασταυρωμένης ροής, που αποτελούν διόδους ροής των προϊόντων της καύσης. Τα προβλήματα επικαθίσεων στις επιφάνειες των σωληνώσεων νερού του καυστήρα δεν χαρακτηρίζονται ανησυχητικά, λόγω της δράσης απόξεσης που παρατηρείται από τα σωματίδια της κλίνης. Οι επικαθίσεις στις σωληνώσεις διασταυρωμένης ροής θεωρούνται σοβαρότερες από αυτές που συμβαίνουν στις διόδους ροής και στις επιφάνειες των σωληνώσεων νερού. Οι συσκευές διαχωρισμού των σωματιδίων, όπως οι κυκλώνες, οι οποίες βρίσκονται στις εξόδους των κλιβάνων σε ρευστοποιημένες κλίνες συνδυασμένου κύκλου, υπόκεινται επίσης σε έντονες επικαθίσεις.

Τα αποτελέσματα όλων των ειδών των εναποθέσεων επιφέρουν στις κλίνες τα εξής αποτελέσματα:

- Οι εναποθέσεις επιβραδύνουν τη μεταφορά θερμότητας και οδηγούν τελικά σε πτώση της απόδοσης και παραγωγικότητας του καυστήρα, αν δεν έχει προβλεφθεί η δυνατότητα αφαίρεσής τους κατά τη σχεδίαση του καυστήρα.
- Οι εναποθέσεις μπορεί να αυξηθούν σε τέτοιο βαθμό, ώστε να είναι δύσκολη η ροή αέρα μέσω των σωληνώσεων και να προκληθεί μηχανική ζημιά.
- Συσσώρευση εναποθέσεων, για παράδειγμα στα σιλό και στις εσχάρες, υπό μορφή ποσοτήτων που δεν μπορούν να διαχειριστούν από την εγκατάσταση, οδηγεί σε πρόωρο κλείσιμο για συντήρηση και σχετίζεται με μείωση της διαθεσιμότητας της μονάδας.
- Οι εναποθέσεις συσχετίζονται άμεσα με διαβρώσεις και άρα καταστροφή του εξοπλισμού.

Σημαντικός παράγοντας για το σχηματισμό πάσης φύσεως εναποθέσεων αποτελεί ο σχεδιασμός και οι συνθήκες λειτουργίας της κλίνης. Έτσι έχουν παρατηρηθεί μεγάλες διαφορές στο σχηματισμό επισκωρίσεων και επικαθίσεων για διαφόρους τύπους εσχάρων, ρευστοποιημένης κλίνης και διαθεσιμότητας του καυστήρα. [32], [38]

Άλλοι παράγοντες είναι η σύσταση της αέριας και στερεής φάσης, καθώς και η θερμοκρασία, παράγοντες οι οποίοι ευθύνονται επίσης για τη δομή και το ρυθμό αύξησης των εναποθέσεων. [34]

Οι βασικές προσεγγίσεις για τον έλεγχο των επικαθίσεων και επισκωριώσεων είναι: α) ο συντηρητικός σχεδιασμός του ύψους και της επιφάνειας του κλιβάνου, ώστε να υπάρξει άφθονος χρόνος για καύση και επομένως να μειωθεί η θερμοκρασία εξόδου του κλιβάνου, β) η εγκατάσταση ενός ικανοποιητικού αριθμού φυσητήρων αιθάλης σε σημεία που αναμένονται να είναι προβληματικά (και στην πράξη να επιτρέπουν την επανατοποθέτηση μερικών από τους φυσητήρες αιθάλης, αν αυτό είναι αναγκαίο), γ) η χρήση πρόσθετων στο καύσιμο που περιέχουν ασβέστιο ή μαγνήσιο για την μείωση της δυνατότητας ροής κάθε φάσης τηγμένης τέφρας ή που περιέχουν αλουμίνιο για το σχηματισμό υλικών υψηλού σημείου τήξης, δ) ο περιορισμός της περιεκτικότητας του καυσίμου σε νάτριο με χρήση επιλεκτικής εξόρυξης, ανάμειξης ή εναλλαγής ιόντων, ε) η θραύση του καυσίμου σε μεγέθη μικρών, για την παραγωγή μικροτέρων και πιο αδύναμων επικαθίσεων και στ) η συν-καύση του γαιάνθρακα με άλλα καύσιμα για την παραγωγή επικαθίσεων που περιέχουν κυρίως πυρίτιο, σίδηρο και αλουμίνιο και λιγότερο από 0.8% νάτριο. [1]

Εναποθέσεις, οι οποίες είναι λιγότερο συνεκτικές και μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν με μεθόδους, όπως οι φυσητήρες αιθάλης, αντιπροσωπεύουν μικρό πρόβλημα για τις εγκαταστάσεις. Μεγάλο πρόβλημα αποτελούν οι εναποθέσεις, οι οποίες εξάγονται δύσκολα και απαιτούν κλείσιμο του καυστήρα για να καθαριστούν.

Παρόλο που ο κύριος μηχανισμός των επικαθίσεων και των επισκωριώσεων είναι αρκετά κατανοητός, δραστικά μέσα για την καταπολέμηση των φαινομένων αυτών, από τη στιγμή που το καύσιμο έχει εισαχθεί στον κλίβανο ή τον αντιδραστήρα δεν υπάρχουν. Τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας βασίζουν την επιλογή καυσίμων στο αν τα καύσιμα αυτά περιέχουν τέφρα χαμηλής περιεκτικότητας σε αλκαλικά μέταλλα και χλώριο, ώστε να αποφευχθούν οι επικαθίσεις στους κλιβάνους και τους καυστήρες. Η πρακτική αυτή αξιαιρεί πολλά είδη καυσίμων που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας με μικρότερο κόστος και σε μερικές περιπτώσεις εμποδίζει τη βιομηχανία να χρησιμοποιήσει αγροτικά υπολείμματα και άλλα καύσιμα, τα οποία θα μπορούσαν να βελτιώσουν την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα σε τοπικό επίπεδο. [9]

2.4 Κινητική Ανάλυση Πυρόλυσης/ Καύσης Γαιανθράκων και Βιομάζας

Η θερμική ανάλυση πραγματοποιείται με πλήθος τεχνικών, στις οποίες καταγράφεται συνεχώς μια ιδιότητα του δείγματος (μάζα συναρτήσει του χρόνου ή της θερμοκρασίας, σε συγκεκριμένη ατμόσφαιρα σε ρυθμιζόμενη θερμοκρασία). Κατά τη διάρκεια της θερμικής ανάλυσης υπάρχει η δυνατότητα θέρμανσης ή ψύξης του δείγματος με ορισμένο ρυθμό ή διατήρησης της θερμοκρασίας σε σταθερή τιμή ή συνδυασμός αυτών των δύο μεθόδων.

2.4.1 Πειραματικές τεχνικές

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται ευρέως για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων κατά την πυρόλυση και την καύση της βιομάζας είναι οι εξής: θερμοσταθμική ανάλυση (TGA), διαφορική θερμική ανάλυση (DTA), διαφορική θερμιδομέτρηση (DSC), μέθοδοι ανάλυσης αερίου (EGA) και συσκευή θερμαινόμενου πλέγματος.

♦ Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)

Η διαδικασία αυτή παρέχει δεδομένα για τη μεταβολή της μάζας του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου, καθώς το δείγμα θερμαίνεται με έναν προγραμματισμένο ρυθμό. Οι βασικές απαιτήσεις της πειραματικής αυτής διαδικασίας είναι ο ζυγός ακριβείας και ο φούρνος, ενώ τα αποτελέσματα μπορούν να απεικονιστούν σε καμπύλες μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου και / ή ως ρυθμός μεταβολής της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου (λέγεται διαφορική θερμοσταθμική καμπύλη DTG).

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι απαιτούνται δείγματα μικρού μεγέθους, ενώ επαρκεί μόνο ένα δείγμα και λιγότερα δεδομένα σε σχέση με άλλες μεθόδους για τον υπολογισμό των κινητικών παραμέτρων σε μεγάλο εύρος

θερμοκρασιών. Δυο βασικά μειονεκτήματα είναι αφενός ο χαμηλός ρυθμός θέρμανσης και αφετέρου η απόκλιση της μετρούμενης θερμοκρασίας του αδρανούς αερίου από την πραγματική θερμοκρασία της αντίδρασης του δείγματος. Τούτο έχει ως αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση των τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης που δίνονται στη διεθνή βιβλιογραφία.

♦ Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA)

Στη μέθοδο αυτή γίνεται σύγκριση της θερμοκρασίας του δείγματος με εκείνη ενός θερμικά αδρανούς υλικού. Η θερμοκρασιακή διαφορά καταγράφεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας που μετράται στο φούρνο, ο οποίος θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό. Η διαφορική θερμική ανάλυση δίνει μια ποιοτική μέτρηση του σήματος και την τάξη μεγέθους της ενεργειακής απορρόφησης ή μεταβολής, λόγω των θερμοκρασιακών μεταβολών, οι οποίες οφείλονται στις ενδόθερμες ή εξώθερμες ενθαλπικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την εξάτμιση, συμπίκνωση και αποσύνθεση του υλικού.

Οι κυριότερες μεταβλητές στη διαφορική θερμική ανάλυση σχετίζονται με το μέγεθος και το σχήμα του δείγματος και του υλικού αναφοράς. Πιο συγκεκριμένα, το μέγεθος πρέπει να είναι μικρό, ώστε οι θερμοκρασιακές διαφορές στο εσωτερικό του να μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες. Το βέλτιστο υλικό αναφοράς έχει τα ίδια θερμικά χαρακτηριστικά με το δείγμα, δεν υφίσταται σημαντικές θερμικές μεταβολές, δεν αντιδρά ή δε λειτουργεί καταλυτικά σε αντιδράσεις με το δείγμα και έχει ομοιόμορφο πορώδες.

♦ Διαφορική θερμιδομέτρηση (DSC)

Έχουν αναπτυχθεί τουλάχιστον δύο είδη συσκευών διαφορικής θερμιδομέτρησης, που βασίζονται σε εντελώς διαφορετικά πρότυπα σχεδιασμού: η συσκευή DSC θερμικής ροής, η οποία είναι όμοια με τη συσκευή διαφορικής θερμικής ανάλυσης (κατασκευή Dupont) και η συσκευή της ενεργειακής εξισορρόπησης (κατασκευή Perkin-Elmer). Το κυρίως λειτουργικό μέρος του μηχανισμού ενεργειακής εξισορρόπησης αποτελείται από το δειγματολήπτη και το λήπτη του υλικού αναφοράς, όπου και οι δυο διαθέτουν από μια ανεξάρτητα ελεγχόμενη, πλατινένια θερμική αντίσταση στη βάση τους.

Η αρχή λειτουργίας της συσκευής διαφορικής θερμιδομέτρησης βασίζεται στη διατήρηση των ληπτών και των δύο υλικών στην ίδια θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, πράγμα που επιτυγχάνεται με προσθαφαιρέσεις θερμότητας από το δείγμα. Το λαμβανόμενο αποτέλεσμα είναι η διαφορά στην απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια, προκειμένου να διατηρηθούν τα υλικά στην ίδια θερμοκρασία. Η μέθοδος αυτή παρέχει περισσότερο άμεσες και ποσοτικές πληροφορίες όσον αφορά τις αλλαγές στην ενθαλπία, σε σχέση με τη διαφορική θερμική ανάλυση (DTA).

♦ Μέθοδοι ανάλυσης αερίου (EGA)

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό των αερίων προϊόντων που παράγονται κατά τη διάρκεια της θερμικής μετατροπής, ενώ μπορεί να εφαρμοστεί σε συνδυασμό με τις μεθόδους TGA και DSC για την επίτευξη ταυτοχρόνως ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης. Η ανάλυση των αερίων γίνεται με διακοπτόμενο ή συνεχή τρόπο με τη βοήθεια διαφορετικών τεχνικών, όπως η χρωματογραφία αερίων (GC), η υγρή χρωματογραφία υγρών (HPLC), η φασματομέτρηση μάζας (MS) ή υπέρυθρη φασματομέτρηση (IR). Μερικές φορές η μέτρηση των προϊόντων υψηλού μοριακού βάρους (π.χ πίσσα) μπορεί να είναι προβληματική, καθώς αποτίθενται στη συσκευή. Στην περίπτωση που η γραμμή μεταφοράς είναι πολύ θερμή τότε θα δημιουργηθούν δευτερογενείς αντιδράσεις, ενώ όταν η θέρμανσή της δεν είναι επαρκής τότε η πίσσα δεν θα οδηγηθεί στον αναλυτή.

♦ Συσκευή θερμαινόμενου πλέγματος

Η συσκευή αναπτύχθηκε για τη μελέτη της έκλυσης των πτητικών του γαιάνθρακα, σε πολύ υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης ($100-10^5$ °C/sec). Το δείγμα τοποθετείται σε ένα συμπίετο πλέγμα και θερμαίνεται σε μια προεπιλεγμένη θερμοκρασία με συνεχές ή εναλλασσόμενο ρεύμα. Η απώλεια μάζας καταγράφεται ζυγίζοντας το δείγμα πριν και μετά το πέρας της δοκιμής. Η συσκευή του θερμαινόμενου πλέγματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με τη μέθοδο EGA για τη μελέτη της σύστασης των προϊόντων και της στοιχειακής ανάλυσης των εξανθρακωμάτων, αερίων και πίσσας, ως

συνάρτηση της τελικής θερμοκρασίας του δείγματος, του ρυθμού θέρμανσης και του χρόνου παραμονής. [2]

2.4.2 Μαθηματικά μοντέλα

Το εγχείρημα της μοντελοποίησης της πυρόλυσης περικλείει δυσκολίες που συνδέονται με την πολυπλοκότητα των αντιδράσεων και τη σύσταση και δομή των υλικών, την ετερογένεια των σωματιδίων, το μεγάλο αριθμό προϊόντων ενώσεων και ενδιάμεσων, τις δυσκολίες απομόνωσης πολλών από αυτά, την παρουσία δευτερογενών αντιδράσεων και την εξάρτηση των αποτελεσμάτων από τις πειραματικές συνθήκες. Η εξαγωγή των κινητικών παραμέτρων της θερμικής αποσύνθεσης του εκάστοτε υλικού, δηλαδή εκείνων που σχετίζονται με την ταχύτητα της αντίδρασης, την ενέργεια ενεργοποίησης κλπ πραγματοποιείται με τη χρήση δεδομένων θερμοβαρυτομετρικών αναλύσεων ή αλλιώς προφίλ της πυρόλυσης και τη μαθηματική επεξεργασία αυτών. Ως προφίλ πυρόλυσης ορίζεται μια συνεχής γραμμή, η οποία εκφράζει το ρυθμό απώλειας βάρους ενός κονιοποιημένου δείγματος συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας.

Κατά την κινητική ανάλυση, το πραγματικό σύστημα των αντιδράσεων που περιγράφουν μια διαδικασία πυρόλυσης είναι εξαιρετικά πολύπλοκο, ώστε να χαρακτηριστεί επακριβώς. Έτσι γίνεται η υπόθεση ότι η αντίδραση της πυρόλυσης περιγράφεται από μια ή συνδυασμό μερικών ψευδοαντιδράσεων, οι οποίες χαρακτηρίζουν την παρουσία μιας οικογένειας ομοειδών υλικών ή μιγμάτων. Για τις ψευδοαντιδράσεις αυτές γίνεται η υπόθεση ότι γίνονται εν σειρά, δηλαδή η μια αρχίζει όταν τελειώνει η άλλη ή παράλληλα, δηλαδή οι ψευδοαντιδράσεις εξελίσσονται ταυτόχρονα, χωρίς αμοιβαίες αλληλεπιδράσεις.

Στόχος των μεθόδων είναι η εύρεση της ενέργειας ενεργοποίησης και του συντελεστή του Arrhenius A, όπως εκφράζονται μέσω της εκθετικής εξίσωσης του Arrhenius

$$K = A \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right)$$

όπου K ο συντελεστής της ταχύτητας της αντίδρασης

A ο συντελεστής Arrhenius ή συντελεστής συχνότητας

Ea η ενέργεια ενεργοποίησης

R η παγκόσμια σταθερά των αερίων

T η απόλυτη θερμοκρασία

Η εξίσωση δια λογαριθμώσεως δίδει

$$\ln K = \ln A - \frac{Ea}{R} * \frac{1}{T}$$

Από τις εξισώσεις αυτές εξάγεται η παρατήρηση ότι ο λογάριθμος της σταθεράς της ταχύτητας της αντίδρασης είναι γραμμική συνάρτηση του αντιστρόφου της απόλυτης θερμοκρασίας $1/T$, με κλίση λ ίση προς $-Ea/R$ και τεταγμένη επί την αρχή το λογάριθμο του συντελεστή συχνότητας.

Η κλίση της χαρακτηριστικής αυτής ευθείας θα είναι τόσο πιο μεγάλη, όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης Ea.

Με μια απλούστευση, από την κλίση αυτής της ευθείας υπολογίζεται, βάσει πειραματικών μετρήσεων, η ενέργεια ενεργοποίησης της υπό εξέτασιν αντίδρασης. Η απλούστερη αριθμητική μέθοδος υπολογισμού των δεδομένων είναι η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων. Σήμερα έχουν αναπτυχθεί πολύπλοκες αριθμητικές μέθοδοι επίλυσης, που χρησιμοποιούν παραλλαγές του παραπάνω βασικού λογαριθμικού τύπου. Η χρήση ηλεκτρονικών υπολογιστών επιτρέπει την εκτέλεση πολύπλοκων πράξεων και την εύρεση αποτελεσμάτων υψηλής ακριβείας. [4]

Στην περίπτωση που το εξεταζόμενο δείγμα αποτελείται από πολλά συστατικά, καθένα από τα οποία θεωρείται ότι αποσυντίθεται ξεχωριστά (μοντέλο ανεξαρτητών αντιδράσεων), η ολική απώλεια βάρους για N αντιδράσεις περιγράφεται ως εξής:

$$m = 1 - \sum_i c_i a_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, N$$

$$- \frac{dm}{dt} = \sum_i c_i \frac{da_i}{dt}$$

όπου a_i το ποσοστό συμμετοχής του κάθε συστατικού στην απώλεια βάρους. Το ποσοστό αυτό εκφράζεται από την εξίσωση

$$\alpha_i = \frac{m_{o,i} - m_i}{m_{o,i} - m_{char,i}}$$

όπου $m_{o,i}$ η αρχική μάζα του συστατικού i

m_i η μάζα του συστατικού i σε χρόνο t και θερμοκρασία T

$m_{char,i}$ η τελική μάζα του συστατικού i

Ο συντελεστής c_i εκφράζει τη συμμετοχή του κάθε συστατικού στη συνολική απώλεια μάζας και υπολογίζεται με βάση τον τύπο

$$c_i = m_{o,i} - m_{char,i}$$

Το m στις παραπάνω εξισώσεις εκφράζεται ως το κλάσμα της στιγμιαίας προς την αρχική μάζα. [2]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Μεθοδολογία εκτέλεσης των δοκιμών

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, τα βήματα που ακολουθήθηκαν κατά την εκτέλεση των πειραμάτων ήταν τα εξής:

Τα δείγματα που ελήφθησαν ήταν λιγνίτης, ξυλίτης και βιομάζα, ήτοι υπολείμματα βαμβακιού και δασικά υπολείμματα. Οι βιομάζες υπέστησαν λειοτριβήση με τη βοήθεια μαχαιρόμυλου, μοντέλου Pulverisette 15 της εταιρείας FRITSCH με σκοπό την επίτευξη της κοκκομετρίας $-250\mu\text{m}$. Ο ξυλίτης, λόγω αυξημένης αντοχής λειοτριβήθηκε σε λειοτριβητή περιστρεφόμενου δίσκου, τύπου UA, της εταιρείας BICO, ενώ ο λιγνίτης λειοτριβήθηκε σε σφαιρόμυλο. Η ληφθείσα κοκκομετρία των δυο δειγμάτων ήταν $-250\mu\text{m}$.

Ακολούθησε η διεργασία της εκχύλισης με διάφορα οξέα, με σκοπό την απομάκρυνση ανοργάνων συστατικών και ο χημικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων, ο προσδιορισμός δηλαδή της εκατοστιαίας περιεκτικότητας σε υγρασία, καύσιμη ύλη και τέφρα.

Τα εκχυλισμένα και μη εκχυλισμένα δείγματα εισήχθησαν σε κλίβανο υψηλών θερμοκρασιών για καύση. Οι ληφθείσες τέφρες υπέστησαν ορυκτολογική ανάλυση με χρήση της διαθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) και τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS), για τον προσδιορισμό των κυρίων συστατικών (Fe, Al, Si, K, Na κλπ).

Ένα μέρος των εκχυλισμένων και μη εκχυλισμένων δειγμάτων τοποθετήθηκε μέσα σε θερμοζυγό τύπου TGA-6 για τη διεξαγωγή του πειράματος της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης, ενώ ένα άλλο μέρος υπέστη προσδιορισμό πορώδους και ειδικής επιφανείας, με χρήση του εξοπλισμού NOVA 2000.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αναλύθηκαν, αξιολογήθηκαν και παρατίθενται στα επόμενα κεφάλαια.

3.2 Προέλευση και χαρακτηρισμός δειγμάτων

3.2.1 Προέλευση και προετοιμασία

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν ένας λιγνίτης από την περιοχή της Πτολεμαΐδας, ένας ξυλίτης από την περιοχή της Βεύης στη Φλώρινα και 2 είδη βιομάζας, βαμβάκι και δασικά υπολείμματα, από την περιοχή της Θεσσαλίας.

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν υλικά κοκκομετρίας – 250μm. Για την επίτευξη της επιθυμητής κοκκομετρίας των βιομαζών χρησιμοποιήθηκε μαχαιρόμυλος μοντέλου Pulverisette της εταιρείας FRITSCH, ενώ για τη λειοτρίβηση του λιγνίτη σφαιρόμυλος της εταιρείας RADIOTROL-BOSTON GEAR. Ο ξυλίτης, λόγω της αυξημένης αντοχής που επέδειξε, υπέστη λειοτρίβηση σε λειοτριβητή περιστρεφόμενου δίσκου, τύπου UA, της BICO. Κατόπιν, τα δείγματα υπέστησαν κοσκίνηση σε δονούμενο κόσκινο ANALYSETTE 3 της εταιρείας FRITSCH και συνελέγησαν τα επιθυμητά κλάσματα.

3.2.2 Προσεγγιστική ανάλυση

▪ Προσδιορισμός υγρασίας

Ο προσδιορισμός της υγρασίας έγινε κατά τα πρότυπα ASTM D3172-89, σύμφωνα με τα οποία λαμβάνεται αντιπροσωπευτικό δείγμα 2g, ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας της τάξεως του 0.1mg, εισάγεται σε ξηραντήριο και θερμαίνεται για 1 ώρα και 15 λεπτά στους 110°C. Κατόπιν, φυλάσσεται σε συνθήκες ελλείψεως υγρασίας για μισή ώρα

περίπου και ξαναζυγίζεται. Επαναλαμβάνεται η διαδικασία μέχρι δύο διαδοχικές τιμές να έχουν διαφορά της τάξεως του 0.1mg. Με βάση την κάτωθι σχέση υπολογίζεται η υγρασία.

$$\text{Υγρασία \%} = [(W_{\text{αρχ}} - W_{\text{τελ}})/W_{\text{αρχ}}] * 100 \quad (3.1)$$

όπου $W_{\text{αρχ}}$ το αρχικό βάρος του δείγματος σε g

$W_{\text{τελ}}$ το βάρος του δείγματος μετά την ξήρανση σε g

▪ Προσδιορισμός τέφρας

Ο προσδιορισμός της τέφρας, τόσο για τους γαιάνθρακες, όσο και για τις βιομάζες έγινε κατά τα πρότυπα ASTM D 3174-93, σύμφωνα με τα οποία δείγματα καίγονται σε θερμοκρασία 780°C για τουλάχιστον 2 ώρες μέχρι απόκτησης σταθερού βάρους. Μετά τη διαδικασία αυτή, οι τέφρες μεταφέρονται σε συνθήκες ελλείψεως υγρασίας, έτσι ώστε η θερμοκρασία να γίνει ίση με εκείνη του περιβάλλοντος. Αφού επιτευχθεί αυτός ο στόχος ζυγίζονται στον αναλυτικό ζυγό και με βάση την ακόλουθη σχέση υπολογίζεται η τέφρα.

$$\text{Τέφρα \%} = [(F-G)/W_{\text{αρχ}}] * 100 \quad (3.2)$$

όπου F το βάρος του χωνευτηρίου και της τέφρας σε g

G το βάρος του χωνευτηρίου σε g

$W_{\text{αρχ}}$ το αρχικό βάρος του δείγματος σε g

▪ Προσδιορισμός καύσιμης ύλης

Ο προσδιορισμός της καύσιμης ύλης, δηλαδή της ύλης που αποτελεί το άθροισμα των πτητικών συστατικών και του μόνιμου άνθρακα υπολογίζεται από τη σχέση

$$\text{Καύσιμη Ύλη (επί ξηρού \%)} = 100 - \text{Τέφρα (επί ξηρού \%)} \quad (3.3)$$

▪ Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο προσδιορισμός των πτητικών συστατικών, έγιναν πειράματα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης με χρήση ενός θερμοζυγού TGA-6 της εταιρείας PERKIN ELMER. Τοποθετήθηκε ένα δείγμα στον υποδοχέα του θερμοζυγού, αυξήθηκε η θερμοκρασία στους 110°C και διατηρήθηκε για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, για να απωλέσει το δείγμα την υγρασία του. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 850°C και διατηρήθηκε για ένα συγκεκριμένο πάλι χρονικό διάστημα (οι ακριβείς συνθήκες της πειραματικής διαδικασίας παρατίθενται αναλυτικότερα στο κεφάλαιο 3.4.2).

Τα πτητικά υπολογίζονται από την ακόλουθη σχέση:

$$\text{Πτητικά \%} = [(W_{110} - W_{850}) / W_{110}] * 100 \quad (3.4)$$

όπου W_{110} το βάρος του δείγματος στους 110°C όπου έχει απωλέσει την υγρασία του

W_{850} το τελικό βάρος του δείγματος στους 850°C

▪ Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα

Ο προσδιορισμός του μόνιμου άνθρακα γίνεται με βάση την παρακάτω σχέση:

$$\text{Μόνιμος άνθρακας (\% επί ξηρού)} = 100 - \text{Τέφρα (επί ξηρού\%)} - \text{Πτητικά (επί ξηρού\%)} \quad (3.5)$$

3.2.3 Στοιχειακή ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση του καυσίμου συνίσταται στον ποσοτικό προσδιορισμό του άνθρακα (C), του υδρογόνου (H), του αζώτου (N), του θείου (S) και του οξυγόνου (O).

▪ Προσδιορισμός άνθρακα (C), υδρογόνου (H) και αζώτου (N)

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του ολικού άνθρακα, του υδρογόνου και του αζώτου έγινε με τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή της LECO, τύπου CHN-600. Η αρχή λειτουργίας του μηχανήματος, το οποίο φαίνεται στο Σχήμα 3.1 είναι η ακόλουθη:

Ποσότητα δείγματος της τάξεως των mg εισάγεται στο μηχάνημα σε ειδικό υποδοχέα και καίγεται πλήρως σε καθαρή ατμόσφαιρα οξυγόνου. Κατά την καύση παράγονται υδρατμοί, CO_2 , NO_x , N_2 και SO_x . Από το CO_2 υπολογίζεται ο άνθρακας, από τους υδρατμούς το υδρογόνο και από το υπόλοιπο αέριο το άζωτο.

Αρχικά, με μία δευτερογενή καύση, παρουσία CaO , δεσμεύονται τα SO_x , με σκοπό την αποφυγή δημιουργίας θειϊκού οξέος, το οποίο θα έφθειρε τη συσκευή. Στη συνέχεια, δεσμεύονται σε δύο στήλες οι υδρατμοί και το CO_2 , ενώ το οξυγόνο απομακρύνεται με χρήση καταλλήλου καταλύτη. Στο αέριο που διαφεύγει, με χρήση υπέρθερμου χαλκού μετατρέπονται τα NO_x σε N_2 . Κατόπιν, το αέριο μεταφέρεται σε ένα ηλεκτρονικό στοιχείο που αποτελείται από μια γέφυρα Wheatstone, όπου λόγω διαφορετικής αγωγιμότητας αζώτου και ηλίου (αέριο που μεταφέρει από την αρχή το αέριο της καύσης) μετριέται το άζωτο. Από τους υδρατμούς και το CO_2 που έχουν δεσμευτεί υπολογίζονται φασματοφωτομετρικά το H_2 και ο C.

Αφού ολοκληρωθούν όλες οι διαδικασίες, γίνονται διορθώσεις ως προς τη βαρυτομετρική πίεση και ως προς άλλες παρεμβολές που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαδικασία της καύσης και λαμβάνονται καταγεγραμμένα τα συνολικά ποσοστά C, H, N, συμπεριλαμβανομένων του άνθρακα των ανθρακικών ενώσεων, του υδρογόνου της υγρασίας και της ενυδάτωσης των πυριτικών ενώσεων. Αν το ποσοστό της υγρασίας είναι γνωστό, τα αποτελέσματα μπορούν να υπολογιστούν επί ξηρού.

▪ Προσδιορισμός θείου (S)

Ο υπολογισμός του στοιχειακού θείου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του επαγωγικού φούρνου HF-10 και του αυτόματου αναλυτή θείου της LECO 532-500. Ποσότητα

δείγματος της τάξεως των mg τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο καύσης και αφού σκεπάστηκε με ειδικό κάλυμμα κάηκε στους 2000°C στον επαγωγικό φούρνο παρουσία οξυγόνου. Σε κάθε δείγμα προστέθηκε σαν επιταχυντής της καύσεως 1g σιδήρου (ελευθέρου θείου), που παρέχει αγωγή μάζα και επιταχύνει την καύση και 1g κασσιτέρου (ελευθέρου θείου), που λειτουργεί σαν συλλίπασμα.

Κατά την καύση του δείγματος, το θείο οποιασδήποτε μορφής μετατρέπεται σε διοξείδιο του θείου, το οποίο αυτόματα ογκομετρείται παρουσία αμύλου με διάλυμα KI-KIO₃. Στον υποδοχέα τιτλοδότησης περιέχεται HCl, KI και αρκετό KIO₃, το οποίο παρουσία αμύλου δίδει ένα έντονο μπλε χρώμα. Όταν το διοξείδιο του θείου εισέρχεται στον υποδοχέα αντιδρά και διαυγάει το διάλυμα, λόγω αντίδρασης με το ιώδιο. Τότε, αυτόματα, μέσω ενός φωτοκυττάρου απελευθερώνεται KIO₃ από την προχοΐδα και το διαυγές διάλυμα επανέρχεται στο αρχικό της μπλε χρώμα. Το καταναλωθέν KIO₃ προσδιορίζεται από την προχοΐδα, η οποία είναι ήδη βαθμονομημένη σε αντίστοιχα ποσοστά θείου.

Το συνολικό θείο των δειγμάτων υπολογίζεται με τη βοήθεια προτύπων και διορθώνεται ως προς τη μάζα του ως εξής:

Στην πραγματική τιμή 0.135 % S (περιεκτικότητα σε θείο των προτύπων) μετράται μία μέση τιμή β προτύπων %S, οπότε στη μέση τιμή α % S των δειγμάτων αντιστοιχεί πραγματική τιμή 0.135*α/β.

Το % S διορθωμένο ως προς τη μάζα υπολογίζεται από τον τύπο

$$S \% = [0.135 * \alpha / \beta] / m \quad (3.6)$$

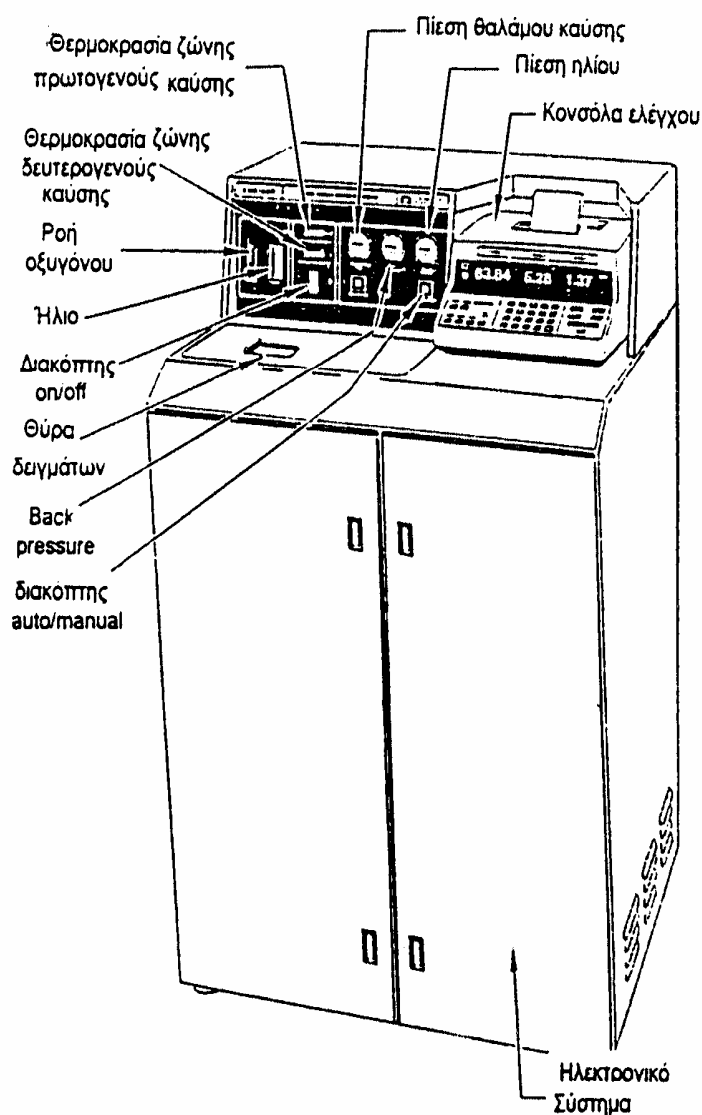
όπου m η μέση τιμή μάζας σε g των προς μελέτη δειγμάτων

Για τον έλεγχο της ορθής λειτουργίας του οργάνου μετρήθηκαν και τέσσερα πρότυπα δείγματα.

♦ προσδιορισμός οξυγόνου (O)

Το ποσοστό του οξυγόνου (επί ξηρού δείγματος) προσδιορίζεται από τη διαφορά των C, H, N συμπεριλαμβανομένου του ποσοστού τέφρας (επί ξηρού δείγματος) από το 100, όπως φαίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\% O = 100 - [\%C + \%H + \%N + \%Τέφρα] \quad (3.7)$$



Σχήμα 3.1 Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής CHN-600 της LECO

3.2.4 Ορυκτολογική και χημική ανάλυση τέφρας

Με τον όρο ορυκτολογική ανάλυση τέφρας εννοείται ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων των ορυκτών της τέφρας. Στην παρούσα εργασία, η ανάλυση αυτή πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X-Ray Diffraction) στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του τμήματος των Μηχανικών ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και χρησιμοποιήθηκε το σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτίνων X τύπου D-500 της εταιρείας Siemens. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση των γωνιών και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων X που προσπίπτουν σε παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.

Οι βασικές μονάδες ενός περιθλασιμέτρου ακτίνων X είναι η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσεως, η λυχνία των ακτίνων X, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των κρούσεων και η μονάδα μικροϋπολογιστή για καθοδήγηση του συστήματος και αξιολόγηση των καταγραφών.

Η προετοιμασία των δειγμάτων έγινε ως εξής: μικρή ποσότητα τέφρας λειοτριβήθηκε σε αχάτη και τοποθετήθηκε στην κοιλότητα καταλλήλου πλαστικού υποδοχέα επιφανείας της τάξεως των μερικών cm^2 , δημιουργώντας λεία και επίπεδη επιφάνεια.

Στη συνέχεια, ο υποδοχέας τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων X και μάλιστα έτσι ώστε το επίπεδο της επιφάνειας του δείγματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου.

Ταυτόχρονα, ως προς τον ίδιο άξονα γύρω από τον οποίο διαγράφει τον κύκλο, περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα $2\theta/\text{min}$ και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα θ/min . Με τη σύγχρονη αυτή μετατόπιση απαριθμητή και δείγματος, ο απαριθμητής σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος, όπως και το σημείο εξόδου των ακτίνων X της λυχνίας. Έτσι, είναι δυνατή η καταγραφή

της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος, που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων X που προέρχονται από τη λυχνία, ώστε να πληρούται για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων hkl η εξίσωση του BRAGG, η οποία εκφράζεται από τη σχέση (3.8).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3.8)$$

Για κάθε ακέραιο αριθμό n, προκύπτει κατά την ανάκλαση των ακτίνων X θετική συμβολή αυτών. Έτσι, όταν το μήκος κύματος των ακτίνων αυτών είναι σταθερό (μονοχρωματική ακτινοβολία), η γωνία θ εξαρτάται μόνο από την απόσταση d, πράγμα που επιτρέπει, μετρώντας τη γωνία θ , στην οποία εμφανίζεται η θετική συμβολή, να προσδιοριστεί η απόσταση που χαρακτηρίζει τα πλεγματικά επίπεδα, στα οποία πραγματοποιείται η ανάκλαση.

Κατόπιν, με τη βοήθεια βιβλιογραφικών πινάκων αναφοράς προσδιορίζονται τα ορυκτά που αποτελούν τις κρυσταλλικές φάσεις της τέφρας. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές αναλύσεις στις τέφρες όλων των προαναφερθέντων δειγμάτων. Για τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης στα δείγματα, τα οποία μελετήθηκαν, οι συνθήκες λειτουργίας του περιθλασιμέτρου ήταν:

- Τάση 35kV
- Ένταση 40mA
- Λυχνία ακτίνων X Cu ($K\alpha_{1+2}$)
- ταχύτητα γωνιομέτρου $1^\circ/\text{sec}$

Για την ανάλυση των 7 επιλεγθέντων ιχνοστοιχείων της τέφρας (Fe, Ca, Mg, K, Na, Al, Si) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ατομικής απορρόφησης (AAS). Πιο συγκεκριμένα μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών στις ολικές διαλυτοποιήσεις των τεφρών.

Η διαλυτοποίηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με HNO_3 και έγινε ως εξής: Σε χωνευτήριο από Pt μεταφέρθηκαν 100mg δείγματος και ανακατεύτηκαν με 500 mg

συντηκτικού μέσου LiCO_3 και H_3BO_3 . Το μίγμα αυτό τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 980°C για 15-20 λεπτά και αφού απομακρύνθηκε από αυτόν αφέθηκε να ψυχθεί το παραχθέν υαλώδες τήγμα. Στη συνέχεια, μεταφέρθηκε σε ποτήρι ζέσεως, προστέθηκε 10ml διαλύματος HNO_3 1M και το ποτήρι τοποθετήθηκε σε οριζόντιο αναταράκτη, μέχρι να διαλυθεί το τήγμα. Στο τέλος μεταφέρθηκε το διάλυμα αυτό σε ογκομετρική φιάλη των 100ml, όπου αραιώθηκε και μεταφέρθηκε σε πλαστική φιάλη για φύλαξη.

Η μέθοδος της ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιεί την απορρόφηση του φωτός, προκειμένου να μετρήσει συγκεντρώσεις ατόμων στην αέρια φάση. Το προς ανάλυση δείγμα (συνήθως υγρό ή στερεό) πρέπει να εξατμιστεί (εξαχνωθεί) είτε σε φλόγα είτε σε ένα φούρνο από γραφίτη, σε θερμοκρασίες $1000-2000^\circ\text{K}$. Τα άτομα απορροφούν υπεριώδη ή ορατή ακτινοβολία και μεταπηδούν σε στιβάδες υψηλότερης ενεργειακής στάθμης. Η συγκέντρωση του δείγματος καθορίζεται από την ποσότητα της απορρόφησης.

Το φάσμα των ατόμων στην αέρια φάση αποτελείται από πολύ λεπτές γραμμές, με αποτέλεσμα η τεχνική αυτή να έχει υψηλή ευαισθησία και να είναι εύκολη η ταυτόχρονη εξέταση πολλών δειγμάτων. Η AAS σε φούρνο είναι χρήσιμη όταν η ποσότητα του δείγματος είναι πολύ μικρή, άρα απαιτούνται πολύ χαμηλά επίπεδα ανίχνευσης.

Το μηχάνημα της AAS βαθμονομείται κάθε φορά για το συγκεκριμένο προς ανάλυση στοιχείο, από διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης του αυτού στοιχείου και κατόπιν καταγράφονται τα αποτελέσματα της απορρόφησης. Έτσι σχεδιάζεται σε διάγραμμα η απορρόφηση ως προς τη συγκέντρωση.

3.2.5 Προσδιορισμός πορώδους και ειδικής επιφανείας

Ο προσδιορισμός του πορώδους και της ειδικής επιφανείας πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της προσρόφησης αερίων. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου NOVA 2200 της εταιρείας Quantachrome. Ο εξοπλισμός αυτός συνδυάζει τις ιδιότητες του

NOVA 1200 και του NOVA 2000, χρησιμοποιείται δε για οποιοδήποτε αέριο και περιλαμβάνει μελέτη ειδικής επιφανείας και ανάλυση του μεγέθους των μικροπόρων. Χαρακτηριστικές λεπτομέρειες λειτουργίας της συσκευής είναι οι εξής:

- χρησιμοποιεί ενισχυμένο αναλυτή, κατάλληλο για ποικίλες εφαρμογές
- χαρακτηριστική είναι η χρήση των περισσοτέρων μη διαβρωτικών αερίων, όπως το Ar, το CO₂ και οι ελαφριοί υδρογονάνθρακες, σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών
- διαθέτει πλήρως αυτοματοποιημένη λειτουργία που ελέγχεται από έναν ισχυρό εσωτερικό μικροεπεξεργαστή
- είναι ιδανικό για την ανάπτυξη της διαδικασίας και τον ποιοτικό έλεγχο
- διαθέτει λειτουργική απλότητα – το σύστημα παραδίδεται πλήρες κι έτοιμο για λειτουργία
- διαθέτει 2 ενσωματωμένους, ελεγχόμενους μικροεπεξεργαστές
- εύκαμπτη λειτουργία – ανεξάρτητος τύπος ανάλυσης για κάθε ένα σταθμό
- παρέχει ταχύτητα και ακρίβεια

Η NOVA έχει εξαλείψει την ανάγκη για He. Η προετοιμασία των 2 δειγμάτων πραγματοποιείται, είτε με κενό, είτε με ροή αερίου N₂ και μπορεί να συνεχιστεί ταυτόχρονα με την ανάλυση του δείγματος.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

Ποσότητα δείγματος της τάξεως των mg ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 0.1mg και ξηράνθηκε για 10-12 ώρες στους 110°C. Στη συνέχεια, το δείγμα ζυγίστηκε, εισήχθη στο κατάλληλο κελί και τοποθετήθηκε στη συσκευή.

Πριν πραγματοποιηθεί το πείραμα της προσρόφησης, η στέρεη επιφάνεια θα πρέπει να απελευθερωθεί από τους διάφορους μολυσματικούς παράγοντες, όπως το νερό και τα έλαια. Ο καθαρισμός της επιφανείας λέγεται εξαέρωση και πραγματοποιείται με την τοποθέτηση του δείγματος στο γυάλινο κελί και τη θέρμανσή του, υπό κενό ή με ροή αερίου, για χρονικό διάστημα 12 ωρών. Στα συγκεκριμένα πειράματα, οι μετρήσεις έγιναν υπό κενό.

Μόλις το δείγμα καθαριστεί, αποκαθίσταται σε μια σταθερή θερμοκρασία με τη βοήθεια ενός εξωτερικού λουτρού. Κατόπιν, μικρά ποσά αερίου N_2 που είναι και το προσροφούμενο αέριο εισάγονται βαθμηδόν στον εκκενωθέντα θάλαμο του δείγματος. Τα μόρια του αερίου που προσκολλώνται στην επιφάνεια του στερεού, το προσροφητικό υλικό δηλαδή, καλούνται προσροφημένα και τείνουν να σχηματίσουν ένα λεπτό στρώμα που καλύπτει ολόκληρη την προσροφητική επιφάνεια. Με βάση τη θεωρία των Brunauer, Emmett και Teller (B.E.T), μπορεί να υπολογιστεί ο αριθμός των μορίων N_m ανά μονάδα βάρους στερεού, που απαιτείται για να καλυφθεί η προσροφητική επιφάνεια με ένα μονομοριακό στρώμα (monolayer) προσροφημένων μορίων. Πολλαπλασιάζοντας το N_m με τη διατομή της επιφανείας ενός μορίου προσροφημένης ουσίας προκύπτει η ειδική επιφάνεια του δείγματος.

Οι υπολογιστικές μέθοδοι, όπως αυτή από τους Barrett, Joyner και Halenda (BJH), επιτρέπουν τον υπολογισμό του μεγέθους των πόρων από τις πιέσεις ισορροπίας του αερίου. Επομένως, μπορούν να παραχθούν οι πειραματικές καμπύλες (ή οι ισόθερμες), που συνδέουν τους προσροφημένους όγκους του αερίου, με τις σχετικές πιέσεις κορεσμού στην ισορροπία, και να μετατραπούν σε αθροιστικές ή διαφορικές κατανομές μεγέθους πόρων.

Καθώς οι πιέσεις ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας πλησιάζουν τον κορεσμό, οι πόροι γεμίζουν τελείως με την προσροφημένη ουσία. Γνωρίζοντας την πυκνότητα της προσροφημένης ουσίας, μπορούμε να υπολογίσουμε τον όγκο που καταλαμβάνει και συνεπώς το συνολικό όγκο των πόρων του δείγματος. Εάν σε αυτή τη φάση κάποιος αντιστρέψει τη διαδικασία προσρόφησης, με σταδιακή απόσυρση συγκεκριμένης ποσότητας αερίου από το σύστημα, είναι σε θέση να δημιουργήσει τις ισόθερμες εκρόφησης. Οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης σπάνια επικαλύπτουν η μία την άλλη. Η προκύπτουσα υστέρηση οδηγεί σε μορφές ισόθερμων που μπορούν μηχανιστικά να συσχετιστούν με εκείνες που αναμένονται από ειδικές μορφές πόρων.

Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας, αποθηκεύονται τα δεδομένα στο κατάλληλο λογισμικό και απομακρύνεται το κελί από τη συσκευή.

3.3 Απομάκρυνση ανοργάνων συστατικών των δειγμάτων

3.3.1 Διαλυτοποίηση με υδροχλωρικό οξύ (HCl)

Η διαλυτοποίηση με υδροχλωρικό οξύ έγινε στα δείγματα βιομάζας (βαμβάκι, δασικά υπολείμματα) ως εξής:

- ελήφθη ποσότητα δείγματος 10g, προστέθηκαν 200ml διαλύματος HCl 0.1M και αναδεύτηκε για 4 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου.
- έκπλυση του δείγματος με απιοντισμένο νερό μέχρι να ουδετεροποιηθεί (pH~7).
- εισαγωγή του εκπλυθέντος δείγματος για ξήρανση στους 110°C για 24h. [18]

3.3.2 Διαλυτοποίηση με οξικό οξύ (CH₃COOH)

Η διαλυτοποίηση με οξικό οξύ έγινε στα δείγματα βιομάζας (βαμβάκι, δασικά υπολείμματα) ως εξής:

- ελήφθη ποσότητα δείγματος 10g, προστέθηκαν 200ml διαλύματος CH₃COOH 1M και αναδεύτηκε για 4 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου.
- έκπλυση του δείγματος με απιοντισμένο νερό μέχρι να ουδετεροποιηθεί (pH~7).
- εισαγωγή του εκπλυθέντος δείγματος για ξήρανση στους 110°C για 24h. [18]

3.3.3 Διαλυτοποίηση με υδροχλωρικό (HCl) / υδροφθορικό οξύ (HF)

Η διαλυτοποίηση με υδροχλωρικό και υδροφθορικό οξύ έγινε στα δείγματα λιγνίτη και ξυλίτη ως εξής:

- ελήφθη ποσότητα δείγματος 18g, προστέθηκαν 120ml διαλύματος HCl 5N και αναδεύτηκε για 1 ώρα στους 60°C
- έκπλυση του δείγματος με απιοντισμένο νερό μέχρι να ουδετεροποιηθεί (pH~7).

- στη συνέχεια προστέθηκαν 120ml διαλύματος HF 22N και το δείγμα αναδεύτηκε για 1 ώρα στους 60°C.
- έκπλυση του δείγματος με απιοντισμένο νερό μέχρι να ουδετεροποιηθεί (pH~7).
- κατόπιν προστέθηκαν 120ml διαλύματος HCl 12N και το δείγμα αναδεύτηκε για 1 ώρα στους 60°C.
- έκπλυση του δείγματος με απιοντισμένο νερό μέχρι να ουδετεροποιηθεί (pH~7).
- εισαγωγή του εκπλυθέντος δείγματος για ξήρανση στους 110°C για 24h. [17]

3.4 Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση

3.4.1 Περιγραφή εξοπλισμού

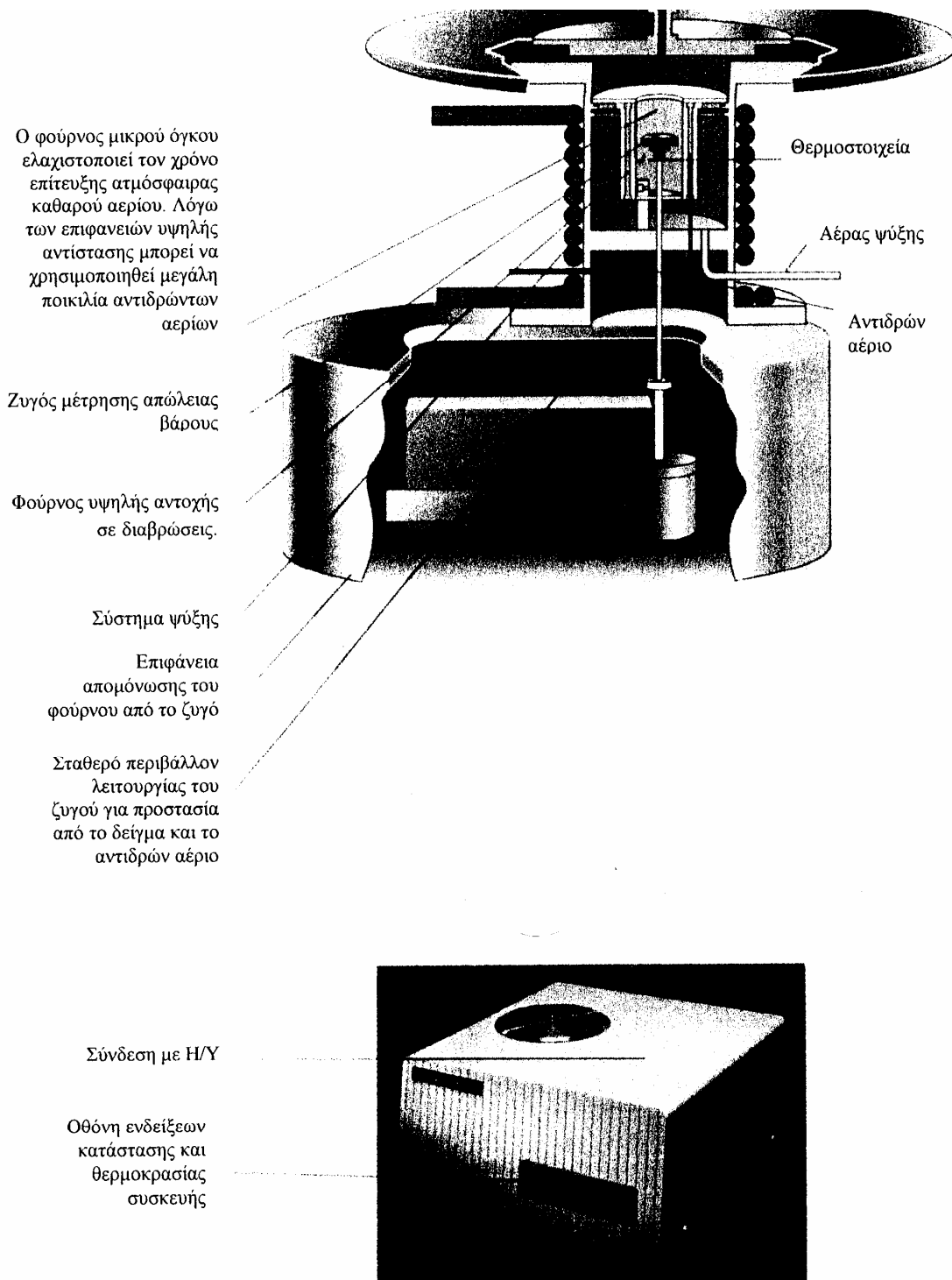
Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός θερμοζυγού ακριβείας, TGA-6, της εταιρείας PERKIN ELMER. Ο θερμοζυγός αυτός καταγράφει τη μεταβολή της μάζας του δείγματος, συναρτήσει της θερμοκρασίας ή/και του χρόνου και αποτελείται από τα εξής μέρη:

- έναν κυλινδρικό φούρνο μικρού όγκου. Γύρω του βρίσκεται μία επιμήκης ηλεκτρική αντίσταση, τυλιγμένη κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να εξουδετερώνεται το μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται από τα ρεύματα που τη διαρρέουν. Η θερμοκρασιακή κλίμακα λειτουργίας του φούρνου κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1000°C με ακρίβεια 2°C, ενώ ο ρυθμός θέρμανσης κυμαίνεται μεταξύ 0 και 100°C/min.
- το θερμοστοιχείο, που αποτελείται από έναν αισθητήρα χρωμίου-αλουμινίου, βρίσκεται στο εσωτερικό του φούρνου, τοποθετημένο σε μία από τις οπές.
- το σύστημα ψύξης, στο οποίο περικλείονται ο φούρνος και το θερμοστοιχείο και χρησιμοποιεί νερό ως ψυκτικό μέσο.
- το σύστημα μέτρησης σήματος, το οποίο αποτελείται από ένα ηλεκτρονικό μικροζυγό, η θέση του οποίου προσδιορίζεται από μία διαφορική φωτοδίοδο και διατηρείται στη μηδενική θέση από ένα ρεύμα, που διέρχεται από ένα ηλεκτρομαγνήτη με πυρήνα μαλακού σιδήρου. Ο ηλεκτρομαγνήτης αυτός είναι

συνδεδεμένος με τη μία πλευρά του ζυγού. Τοποθετώντας ένα βάρος στο ζυγό προκαλούνται μεταβολές στο ηλεκτρικό ρεύμα, οι οποίες αντιστοιχούν στις μεταβολές του βάρους. Οι μεταβολές αυτές ανιχνεύονται με τη βοήθεια ενός υπερευαίσθητου γαλβανομέτρου. Η θέση μηδενισμού του ζυγού προσδιορίζεται από την τοποθέτηση αντίβαρου στην αντίθετη πλευρά του άξονα του ζυγού.

Ο θερμοζυγός TGA-6 είναι συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή προκειμένου να ελέγχεται διαρκώς η λειτουργία του, αλλά και να λαμβάνονται τα πειραματικά δεδομένα. Το λογισμικό που χρησιμοποιείται για τους παραπάνω σκοπούς είναι το «PYRIS».

Τα μέρη που αποτελούν το TGA-6, καθώς επίσης και ο τρόπος λειτουργίας τους φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Σχήμα 3.2 Χαρακτηριστικά και τρόπος λειτουργίας του θερμοβαρυντομετρικού αναλυτή TGA-6

3.4.2 Πειραματική διαδικασία

Προκειμένου να λάβει χώρα το πείραμα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης λήφθησαν αντιπροσωπευτικά δείγματα κοκκομετρίας $-250\mu\text{m}$. Τα δείγματα αυτά υπέστησαν πυρόλυση και στη συνέχεια καύση σε συνθήκες που περιγράφονται παρακάτω.

Τα στάδια της πυρόλυσης που ακολουθήθηκαν ήταν τα εξής:

- ζύγιση ποσότητας 25mg περίπου και τοποθέτησή της σε κεραμική κάψα, η οποία στη συνέχεια εισάγεται μέσα στο φούρνο.
- εισαγωγή αερίου αζώτου, με ροή 45ml/min και έναρξη της διαδικασίας θέρμανσης του δείγματος.
- θέρμανση από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 110°C με ρυθμό $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και παραμονή του δείγματος σε αυτή τη θερμοκρασία για 30min για να απωλέσει την υγρασία που έχει.
- θέρμανση του δείγματος έως τους 850°C με ρυθμό $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και παραμονή του σε αυτή τη θερμοκρασία για 15min.
- ψύξη του δείγματος και επαναφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τα στάδια της καύσης που ακολουθήθηκαν είναι τα εξής:

- εισαγωγή αέρα με ροή 45ml/min και έναρξη της θέρμανσης του προϊόντος της πυρόλυσης.
- Θέρμανση από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους 850°C , με ρυθμό $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και παραμονή του δείγματος σε αυτή τη θερμοκρασία για 15min.
- Ψύξη του δείγματος και επαναφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε πραγματοποιήθηκε τουλάχιστον δύο φορές για επαλήθευση των αποτελεσμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά

Μια σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσεγγιστικής και στοιχειακής ανάλυσης, καθώς επίσης και της θερμογόνου δύναμης για τα δείγματα βιομάζας και γαιάνθρακα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.1

Πίνακας 4.1.1 Προσεγγιστική ανάλυση, στοιχειακή ανάλυση και θερμογόνος δύναμη των δειγμάτων επί ξηρού

Δείγμα	Πτητικά Συστατικά (%)	Μόνιμος Ανθρακας (%)	Τέφρα (%)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)	Θερμογόνος Δύναμη (MJ/Kg)
Βαμβάκι	72.8	21.0	6.2	47.0	6.0	1.8	38.8	0.19	16.9
Υπολείματα Ξύλου	73.8	22.9	3.3	45.7	6.1	4.5	40.3	0.13	17.6
Λιγνίτης	47.7	39.9	12.4	55.0	5.3	1.9	24.7	0.65	16.9
Ξυλίτης	55.4	41.7	2.9	57.1	5.4	0.9	32.8	0.86	22.7

Όπως φαίνεται, το μεγαλύτερο ποσοστό πτητικών παρουσιάστηκε στα υπολείματα ξύλου (πτητικά επί ξηρού 73.8%, τέφρα 3.3%), ενώ το μικρότερο ποσοστό στο λιγνίτη (πτητικά επί ξηρού 47.7%, τέφρα 12.4%).

Τα ποσοστά των συνολικών C, H ποικίλουν από 45.7% σε 57.1% και από 5.3% σε 6.1% αντίστοιχα. Το ποσοστό N ήταν υψηλότερο στην περίπτωση των βιομαζών (έλαβε τιμές

1.8% και 4.5% για το βαμβάκι και τα υπολείματα ξύλου αντίστοιχα), ενώ οι υψηλότερες τιμές S παρατηρούνται στους γαιάνθρακες (οι τιμές για το λιγνίτη και τον ξυλίτη είναι 0.65% και 0.86% αντίστοιχα). Όσον αφορά το περιεχόμενο σε O είναι υψηλότερο στα δείγματα βιομάζας από ότι σε αυτά των γαιανθράκων.

Το περιεχόμενο σε τέφρα των μη επεξεργασμένων και επεξεργασμένων δειγμάτων δίνεται στον Πίνακα 4.1.2.

Πίνακας 4.1.2 Περιεκτικότητα σε τέφρα των μη επεξεργασμένων και επεξεργασμένων δειγμάτων λιγνίτη και βιομάζας (% επί ξηρού)

Δείγμα	Μέθοδος Επεξεργασίας			
	Αρχικό μη επεξεργασμένο	HCl	CH ₃ COOH	HCl/HF
Βαμβάκι	6.2	2.0	2.6	--
Υπολείματα Ξύλου	3.3	2.5	2.7	--
Λιγνίτης	12.4	--	--	0.15
Ξυλίτης	2.9	--	--	0.05

Είναι προφανές ότι ο βαθμός απομείωσης των ανοργάνων συστατικών εξαρτάται από τον τύπο του δείγματος και τη μέθοδο της όξινης επεξεργασίας. Μερική απορυκτοποίηση πραγματοποιήθηκε με όξινη έκπλυση των υπολειμάτων ξύλου και βαμβακιού, με αποτέλεσμα την απομάκρυνση 15-24% και 57-68% της τέφρας, αντίστοιχα. Από την άλλη μεριά, επετεύχθη η σχεδόν πλήρης απορυκτοποίηση για τους 2 γαιάνθρακες με το περιεχόμενο σε τέφρα να αγγίζει το 0,15% για το λιγνίτη και το 0.05% για τον ξυλίτη (η μείωση της τέφρας έφτασε το 99% περίπου). Η επεξεργασία των βιομαζών με ένα ισχυρότερο διάλυμα οξέος, όπως HCl, αντί του CH₃COOH, οδήγησε στην παραγωγή προϊόντων χαμηλότερης περιεκτικότητας σε τέφρα. Αυτές οι διαφορές στην απομάκρυνση της τέφρας αποδίδονται στη δυνατότητα του κάθε όξινου διαλύματος να απομακρύνει διαφορετικά ανόργανα συστατικά.

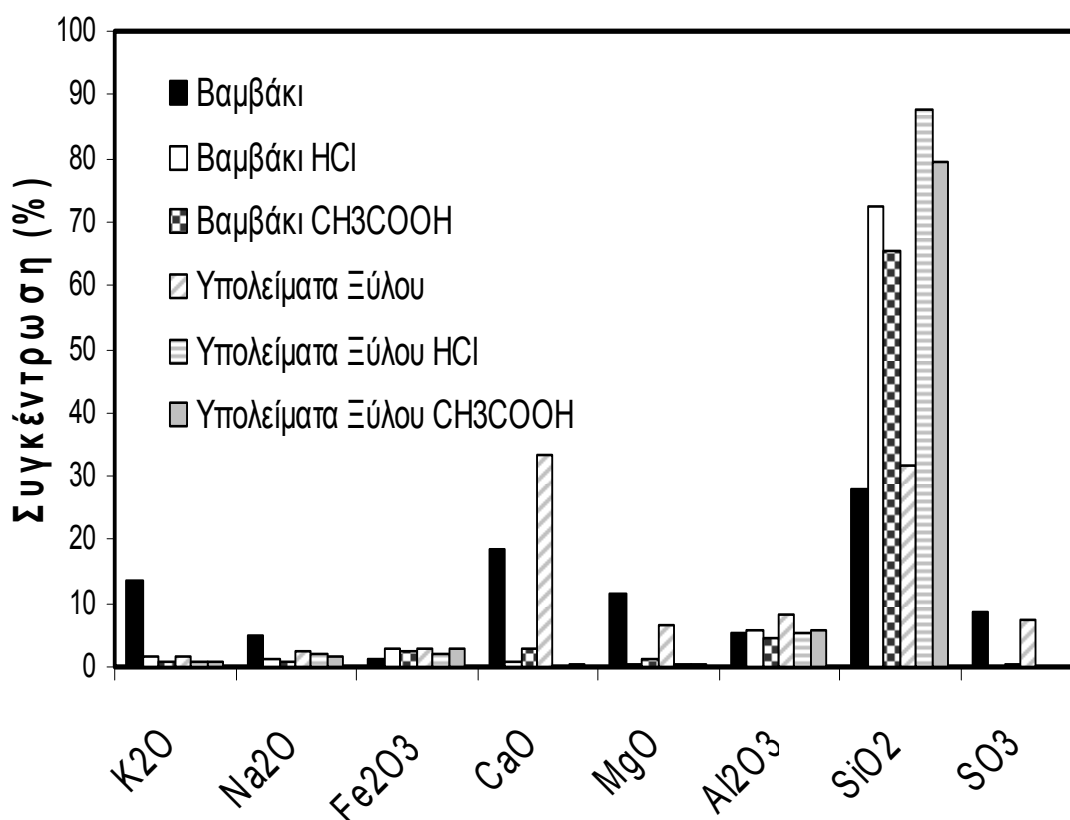
Οι ορυκτολογικές φάσεις που προσδιορίστηκαν κατά την ορυκτολογική ανάλυση παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.3.

Πίνακας 4.1.3 Ορυκτολογική ανάλυση της τέφρας γαιανθράκων και βιομαζών

Ορυκτολογικές Φάσεις	Δείγμα									
	Βαμβάκι			Υπολείματα Ξύλου			Λιγνίτης		Ξυλίτης	
	<i>α</i>	HCl	CH ₃ COOH	<i>α</i>	HCl	CH ₃ COOH	<i>α</i>	HCl/HF	<i>α</i>	HCl/HF
Δολομίτης	+									
Ασβεστίτης	++		+	+++					+	
Χεντεμπεργκίτης	+									
Αλβίτης	+	+	+	+	+	+				
Περίκλαστο	++						+			
Άσβεστος							++			
Ανυδρίτης			+	++		+	++	+	++	+
Ρουτίλιο				+	+	+				
Χαλαζία	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++		+++	
Αιματίτης				+	+	+	+	+++	+	+++
Γκελενίτης							++	+	++	
Μοντισελλίτης							+		+	
Γύψος									+	
Ανορθόκλαστο									+	
Συλβίνης	++									
+++: Υψηλή Περιεκτικότητα ++: Μεσαία Περιεκτικότητα +: Χαμηλή Περιεκτικότητα α: Αρχικό μη απορυκτοποιημένο										

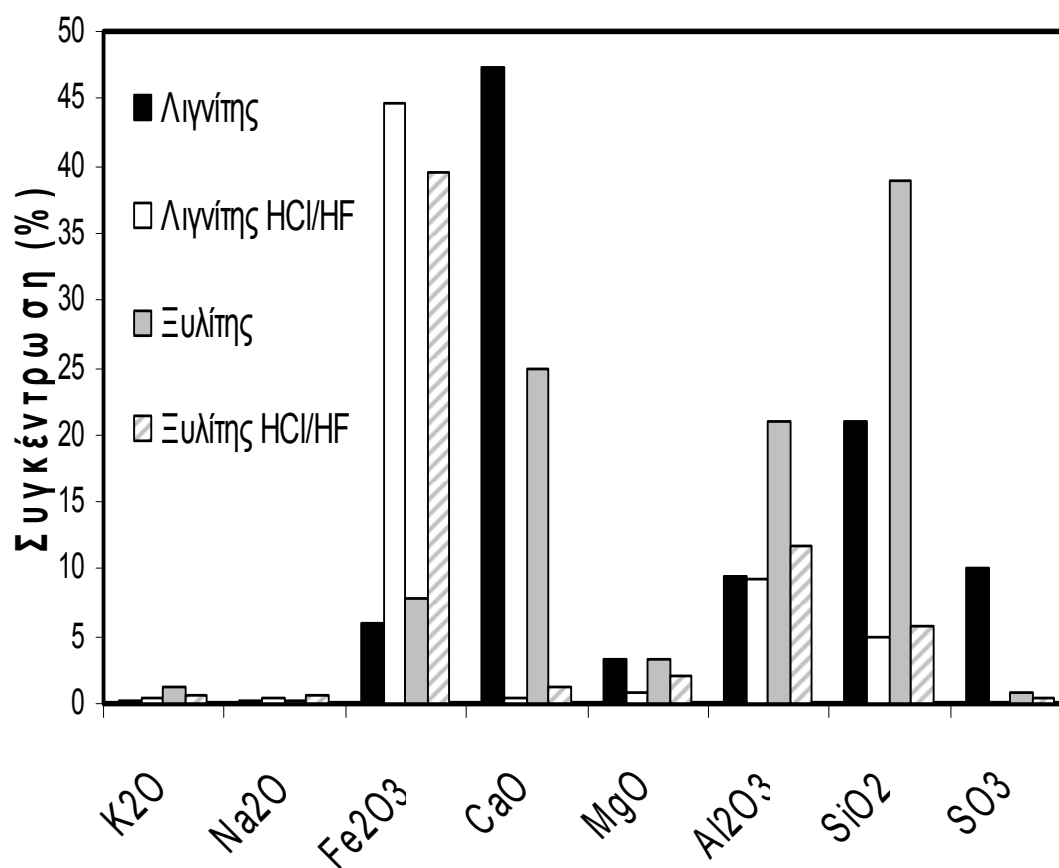
Όπως μπορεί να φανεί, στις τέφρες των δειγμάτων βιομάζας περιέχονται σε μεγάλες ποσότητες ορυκτά του ασβεστίου, πυριτίου, καλίου και θείου, ειδικά του ασβεστίου, λόγω του ότι αποτελεί φυσικό συστατικό του ξύλου. Όταν τα δείγματα βιομαζών υπέστησαν επεξεργασία με HCl , μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα ανθρακικά, θειικά και αλκαλικά χλωριούχα ορυκτά διαλύθηκαν, ενώ η περιεκτικότητα σε χαλαζία, αργίλους και ρουτίλιο, που είναι σχετικά αδιάλυτοι στο HCl παρέμεινε σταθερή. Όμως, κατά τη χρήση ασθενέστερου οξέος, όπως CH_3COOH , τα ανθρακικά και τα θειικά άλατα υπό μορφή ασβεστίτη και ανυδρίτη, αντίστοιχα, αφαιρέθηκαν μερικώς. Όσον αφορά τις τέφρες του μη επεξεργασμένου λιγνίτη και ξυλίτη, ο παραπάνω πίνακας δείχνει ότι αυτά ήταν επίσης πλούσια σε ορυκτά του ασβεστίου και πυριτίου. Η επεξεργασία των γαιανθράκων με ισχυρά διαλύματα οξέων, όπως HCl και HF οδήγησε στην απομάκρυνση όχι μόνο των ανθρακικών, αλλά και των πυριτικών ορυκτών, με εξαίρεση ένα πολύ μικρό ποσό γκελενίτη, το οποίο ανιχνεύθηκε στον λιγνίτη, που εκπλύθηκε με οξύ. Τα ορυκτά που περιείχαν αλκαλικά μέταλλα επίσης εκχυλίστηκαν. Μόνο ο αιματίτης βρέθηκε για να είναι ανθεκτικός σε αυτόν τον τύπο όξινης επεξεργασίας, παρουσιάζοντας υψηλή σταθερότητα και εν μέρει ο ανυδρίτης.

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων της τέφρας των μη επεξεργασμένων και επεξεργασμένων δειγμάτων βιομάζας δίνονται στο Σχήμα 4.1.1 και βρίσκονται σε συμφωνία με εκείνα του Πίνακα 4.1.3. Οι τέφρες των ακατέργαστων δειγμάτων βιομάζας ήταν πλούσιες σε οξείδια του ασβεστίου και του πυριτίου, ενώ είχαν μικρή περιεκτικότητα σε οξείδια του μαγνησίου, του θείου και του αργιλίου. Κατά την απορυκτοποίηση των δειγμάτων αυτών με HCl και CH_3COOH , τα κατιόντα ασβεστίου και μαγνησίου, που ήταν ενσωματωμένα στα ανθρακικά άλατα απομακρύνθηκαν σχεδόν εντελώς, αφήνοντας το πυρίτιο και το αργίλιο ως είχαν, επειδή αυτά βρίσκονται σε σταθερά ορυκτά όπως ο χαλαζίας και οι άργιλοι (αλβίτης). Επιπλέον, τα κατιόντα νατρίου και καλίου απομακρύνθηκαν κατά την επεξεργασία με οξέα, ειδικά το κάλιο, η περιεκτικότητα του οποίου, για την περίπτωση του βαμβακιού, όπου βρισκόταν με τη μορφή του συλβίνη μειώθηκε κατά 93% περίπου.



Σχήμα 4.1.1 Χημική ανάλυση αρχικών και επεξεργασμένων δειγμάτων βιομάζας

Τα δείγματα γαιανθράκων ήταν πλούσια σε οξείδια του ασβεστίου και του πυριτίου, όπως δείχνει το Σχήμα 4.1.2. Επιπλέον, και τα δυο δείγματα περιείχαν σημαντικά ποσά του Al_2O_3 , Fe_2O_3 και SO_3 . Κατά τη σταδιακή απορυκτοποίηση με HCl και HF , μπορεί να παρατηρηθεί ότι απομακρύνθηκαν CaO και MgO και μειώθηκαν σε μεγάλο βαθμό SiO_2 και SO_3 (77-85% και 58-99%, αντίστοιχα), δείχνοντας ότι τα ανθρακικά, τα πυριτικά και τα θειικά άλατα διαλύθηκαν κατά την επεξεργασία αυτή. Αντίθετα, η περιεκτικότητα σε σίδηρο στα εκπλυμένα με οξέα δείγματα αυξήθηκε, αποτελώντας έτσι το κύριο συστατικό της τέφρας. Αυτό οφειλόταν στη σταθερότητα του αιματίτη, που βρέθηκε στους δύο γαιάνθρακες (Πίνακας 4.1.3) κατά την έκλυση των δειγμάτων με HCl/HF . Ο λόγος για τον οποίο τα επίπεδα του Al_2O_3 , του Na_2O και του K_2O δεν μειώθηκαν κατά την επεξεργασία είναι πιθανότατα η δημιουργία συμπλόκων φθορίου, τα οποία καθιζάνουν κατά τη χρήση HF . [53]



Σχήμα 4.1.2 Χημική ανάλυση αρχικών και επεξεργασμένων δειγμάτων γαιάνθρακα

Δεδομένου ότι οι ρυθμοί καύσης εξαρτώνται μεταξύ άλλων παραγόντων, από τη δυνατότητα πρόσβασης του αντιδρώντος αερίου στο εσωτερικό των στερεών σωματιδίων, οι τιμές της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των πόρων των ακατέργαστων και απορυκτοποιημένων δειγμάτων υπολογίστηκαν από τα δεδομένα προσρόφησης του N₂, προκειμένου να ερευνηθεί η επίδραση των ανοργάνων συστατικών στα δομικά χαρακτηριστικά του κάθε δείγματος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.1.4 και 4.1.5. Είναι ενδιαφέρον ότι οι τιμές της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των πόρων για τα δείγματα βιομάζας μειώθηκαν ελαφρά κατά την έκπλυση με HCl, ενώ αυξήθηκαν κατά 60% περίπου, κατά την έκπλυση με CH₃COOH. Ωστόσο, η επεξεργασία

Πίνακας 4.1.4 Δεδομένα που αφορούν την ανάλυση της πορώδους δομής για τα αρχικά και επεξεργασμένα δείγματα βιομάζας**

Δείγμα	Μετρούμενο Μέγεθος		
	Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)	Όγκος Μικροπόρων x10 ² (cm ³ /g)	Μέση Διάμετρος Πόρου (Å)
Βαμβάκι	0.71	0.39	557.9
Βαμβάκι HCl	0.41	0.13	495.4
Βαμβάκι CH ₃ COOH	1.83	0.53	809.7
Υπολείματα Ξύλου	1.46	0.22	451.7
Υπολείματα Ξύλου HCl	1.42	0.19	422.1
Υπολείματα Ξύλου CH ₃ COOH	3.90	0.88	514.5

Πίνακας 4.1.5 Δεδομένα που αφορούν την ανάλυση της πορώδους δομής για τα αρχικά και επεξεργασμένα δείγματα γαιάνθρακα**

Δείγμα	Μετρούμενο Μέγεθος		
	Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)	Όγκος Μικροπόρων x10 ² (cm ³ /g)	Μέση Διάμετρος Πόρου (Å)
Λιγνίτης	2.18	0.49	549.9
Λιγνίτης HCl/HF	0.89	0.08	1146.9
Ξυλίτης	1.62	0.28	651.4
Ξυλίτης HCl/HF	1.90	0.32	675.2

** τα διαγράμματα α) Multi-Point BET και β) κατανομής προσροφημένου όγκου σε σχέση με τη διάμετρο των πόρων παρατίθενται στο παράρτημα

με καθένα από τα οξέα κατέληξε σε παρόμοια περιεκτικότητα σε τέφρα και για τα δύο δείγματα. Αυτό πιθανότατα σημαίνει ότι τα επίπεδα τέφρας σε αυτήν την περίπτωση δεν επηρέασαν την ανάπτυξη του πορώδους και της επιφάνειας και οι νέοι πόροι δημιουργήθηκαν πιθανώς από την έπλυση με CH_3COOH . Από την άλλη πλευρά, η σχεδόν πλήρης απορυκτοποίηση των δειγμάτων γαιάνθρακα με τη χρήση HCl/HF έδωσε διαφορετικά αποτελέσματα. Η απορυκτοποίηση του λιγνίτη επέφερε μια σημαντική μείωση στον όγκο των πόρων, το οποίο είχε σαν αποτέλεσμα μια χαμηλότερη τιμή της ειδικής επιφάνειας (περίπου 60%), ενώ η απορυκτοποίηση του ξυλίτη οδήγησε σε μια υψηλότερη τιμή του όγκου των μικροπόρων (κατά 20% περίπου), πιθανότατα λόγω της διάνοιξης που προκάλεσε η όξινη επεξεργασία στους πόρους του πυριτίου που εμποδίζονταν προηγουμένως από τα κατιόντα των μετάλλων.

4.2 Χαρακτηριστικά Θερμικής Διάσπασης

4.2.1 Πυρόλυση Λιγνίτη και Βιομάζας

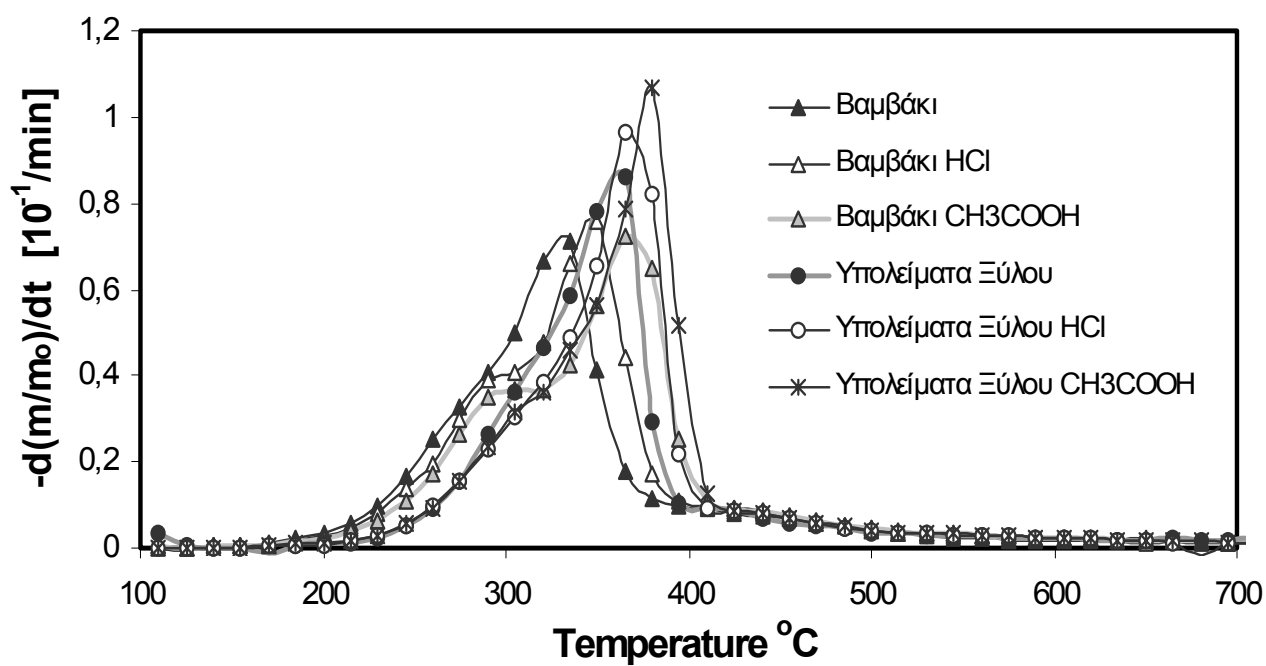
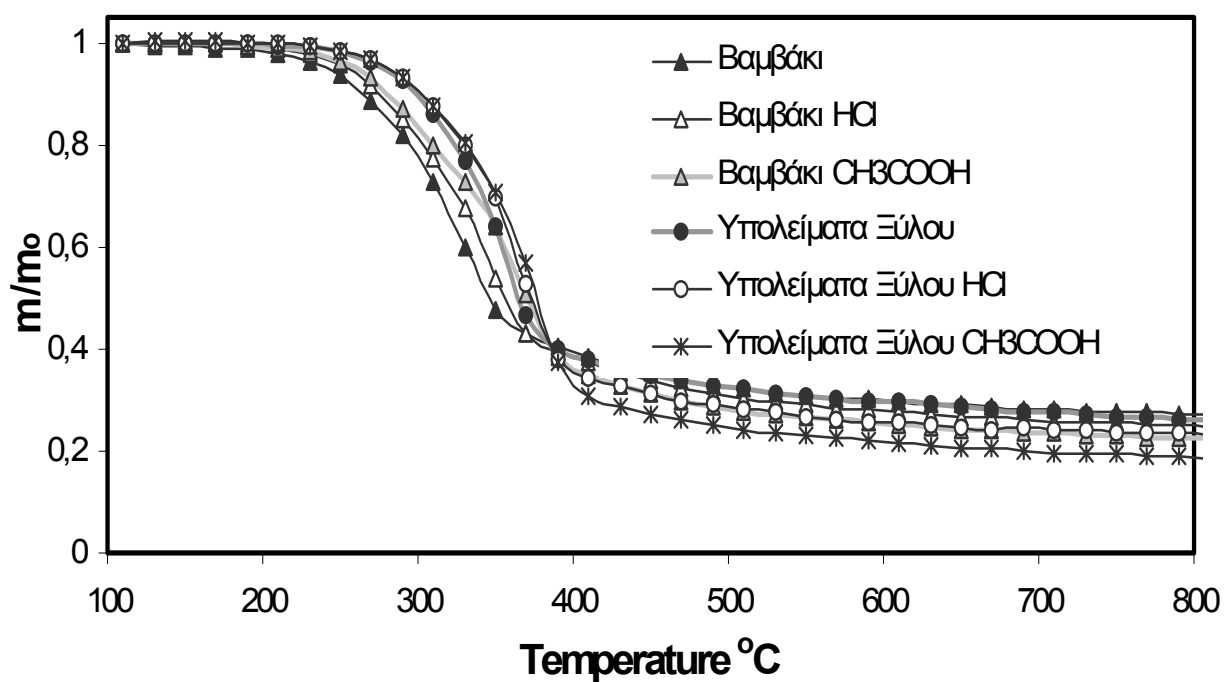
Τα προφίλ TG και DTG των δειγμάτων βιομάζας (αρχικών και απορυκτοποιημένων) φαίνονται στα Σχήματα 4.2.1α - 4.2.6, ενώ ο Πίνακας 4.2.1 παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά θερμικής διάσπασης των υπό μελέτη βιομαζών. Παρατηρείται ότι η θερμική διάσπαση άρχισε περίπου στους 200°C , ακολουθούμενη από μεγάλη απώλεια βάρους, όπου έλαβε χώρα η κυρίως αποπτητικοποίηση και ολοκληρώθηκε στους 500°C . Στο ταχύτερο βήμα της διαδικασίας μετατροπής, ο ώμος χαμηλότερης θερμοκρασίας αντιπροσωπεύει την αποσύνθεση της ημικυτταρίνης, ενώ αυτός της υψηλότερης θερμοκρασίας αντιστοιχεί στην αποσύνθεση της κυτταρίνης.[19] Το επίπεδο, «ουραίο» τμήμα των DTG καμπυλών σε υψηλότερες θερμοκρασίες αντιστοιχεί στη διάσπαση της λιγνίνης, η πυρόλυση της οποίας λαμβάνει χώρα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (ξεκινά από χαμηλές θερμοκρασίες και συνεχίζεται ως το τέλος της πυρόλυσης, δηλαδή μέχρι τους 850°C).[19][20] Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη ότι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί

στη μέγιστη απώλεια βάρους είναι αντιστρόφως ανάλογη της αντιδραστικότητας,[39] συμπεραίνουμε ότι το βαμβάκι ήταν πιο αντιδραστικό σε σχέση με τα υπολείματα ξύλου.

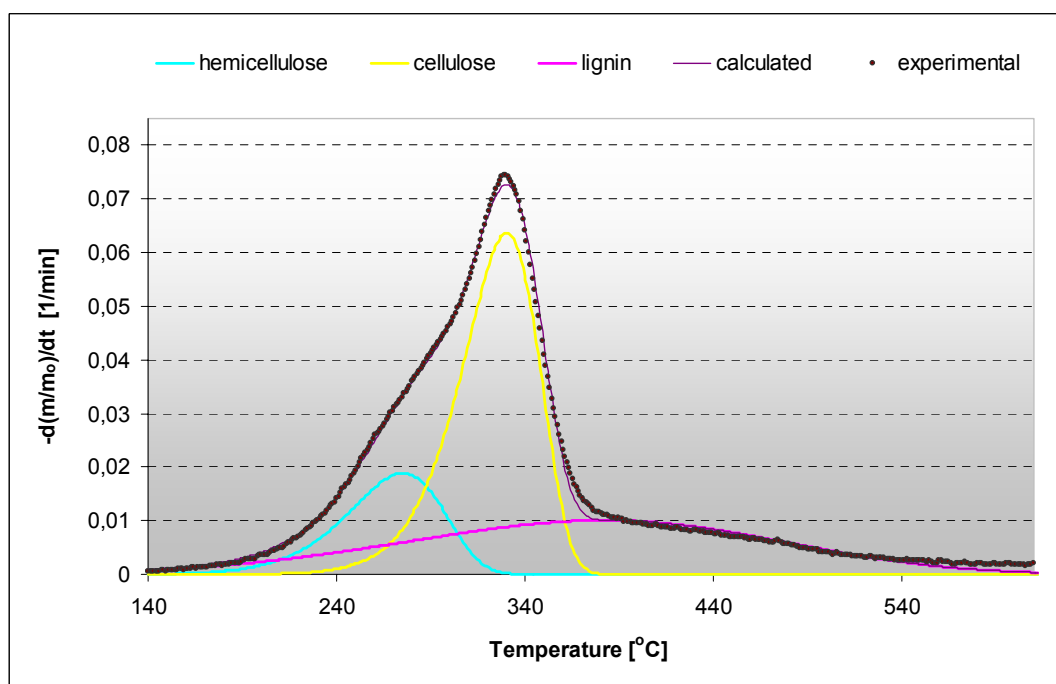
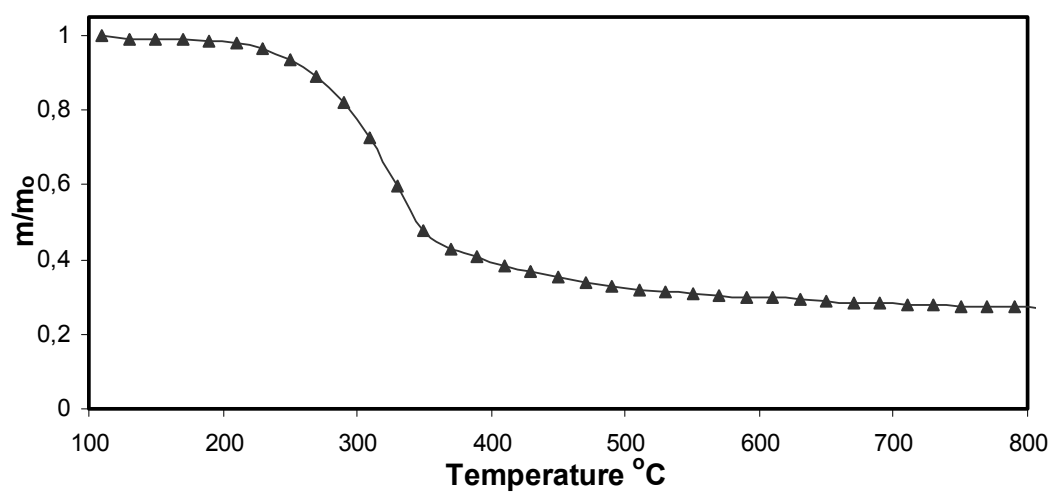
Όπως δείχνουν ο πίνακας και τα Σχήματα 4.2.1α - 4.2.6, η επίδραση των ανοργάνων συστατικών στη συμπεριφορά των δειγμάτων βιομάζας κατά την πυρόλυση είναι εμφανής. Η μερική αφαίρεση των ανοργάνων συστατικών, μέσω της έκπλυσης με οξέα οδήγησε στην απελευθέρωση μεγαλύτερων ποσοτήτων πτητικών συστατικών και επομένως μικρότερων ποσοτήτων εξανθρακώματος, πράγμα που πιθανότατα οφείλεται στην παρεμπόδιση των αντιδράσεων εκείνων που είχαν σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό του εξανθρακώματος.[40] Ένας άλλος λόγος μπορεί να είναι η τροποποίηση της πορώδους δομής των δειγμάτων μετά από την έκπλυση με οξύ. Εντούτοις, ο μέγιστος ρυθμός αποπτητικοποίησης ήταν περίπου ίδιος με εκείνον των ακατέργαστων δειγμάτων. Έτσι, συμπεραίνεται ότι τα περιεχόμενα ανόργανα συστατικά είχαν μικρή επίδραση στην αντιδραστικότητα της βιομάζας κατά την πυρόλυση. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στις DTG καμπύλες των ακατέργαστων και επεξεργασμένων με οξέα δειγμάτων βιομάζας φαίνεται ότι στα επεξεργασμένα οι αιχμές τους χωρίζονται σε μεγαλύτερο μέρος σε ημικυτταρίνη και κυτταρίνη.[41] Επιπλέον, η πιο έντονη επιρροή της αφαίρεσης ανοργάνων συστατικών φαίνεται από το γεγονός ότι οι καμπύλες TG/DTG των υπολειμάτων ξύλου και του βαμβακιού έχουν μετατοπιστεί κατά 25°C και 40°C αντίστοιχα. Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι τα κατιόντα Ca, Mg και K, τα οποία αφθονούν στα ακατέργαστα υλικά επηρέασαν την ευαισθησία της αντίδρασης με το άζωτο, προκαλώντας την έναρξη της μετατροπής των υλικών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Πίνακας 4.2.1 Χαρακτηριστικά πυρόλυσης των αρχικών και απορυκτοποιημένων δειγμάτων

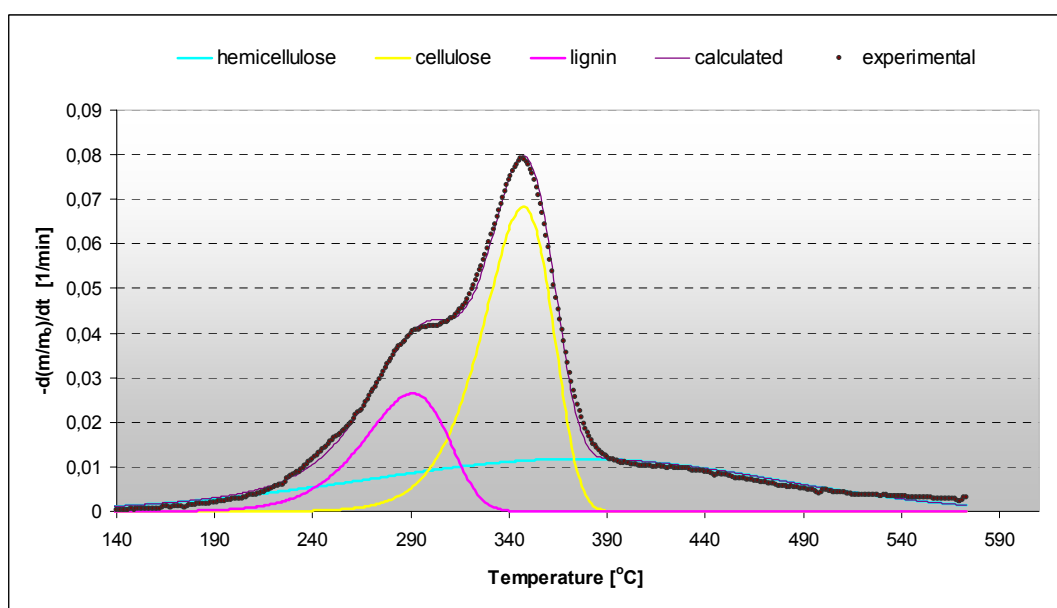
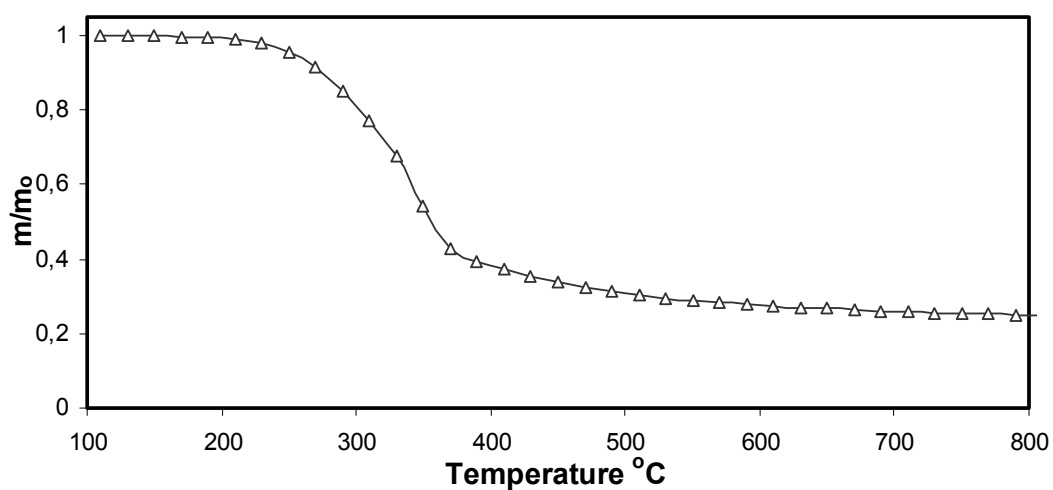
Δείγμα	Αρχική θερμοκρασία διάσπασης (°C)	Μέγιστος ρυθμός διάσπασης $\times 10^2$ (min ⁻¹)	Θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού διάσπασης (°C)	Πτητικά (% επί ξηρού)	Εξανθράκωμα (% επί ξηρού)
Βαμβάκι	202	7.4	329	72.8	27.2
Βαμβάκι HCl	201	7.7	347	75.8	24.2
Βαμβάκι CH ₃ COOH	205	7.4	369	78.6	21.4
Υπολείματα ξύλου	212	9.0	354	73.8	26.2
Υπολείματα ξύλου HCl	234	10.2	370	77.4	22.6
Υπολείματα ξύλου CH ₃ COOH	226	10.7	379	82.7	17.3
Λιγνίτης	174	1.4	414	47.7	52.3
Λιγνίτης HCl/HF	191	1.9	405	52.3	47.7
Ξυλίτης	189	3.3	370	55.4	44.6
Ξυλίτης HCl/HF	295	4.1	354	60.2	39.8



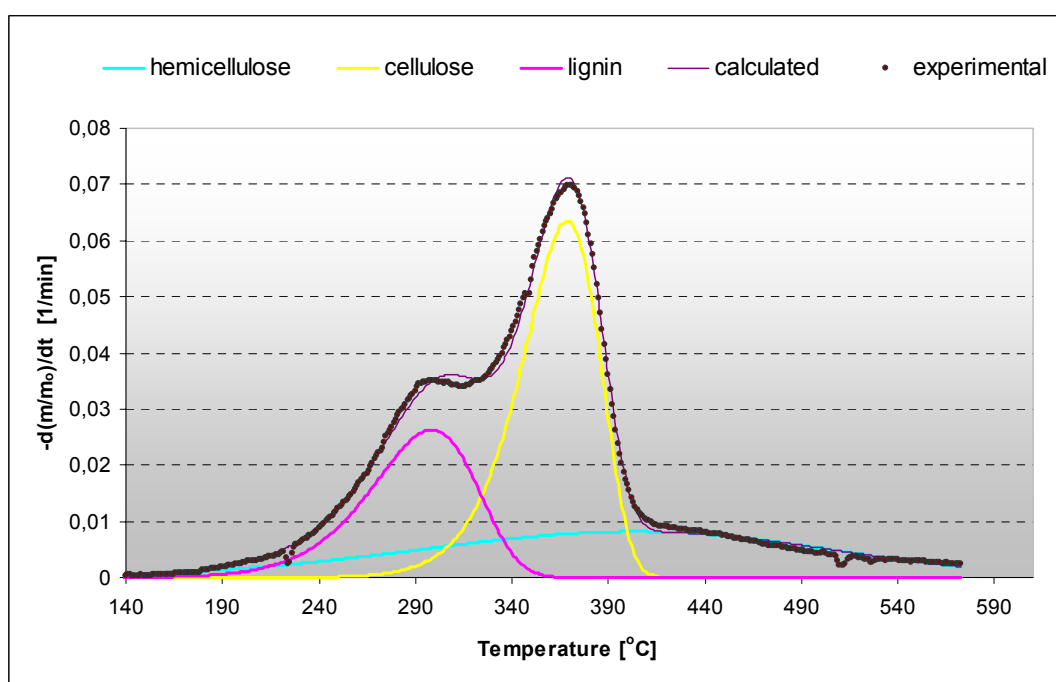
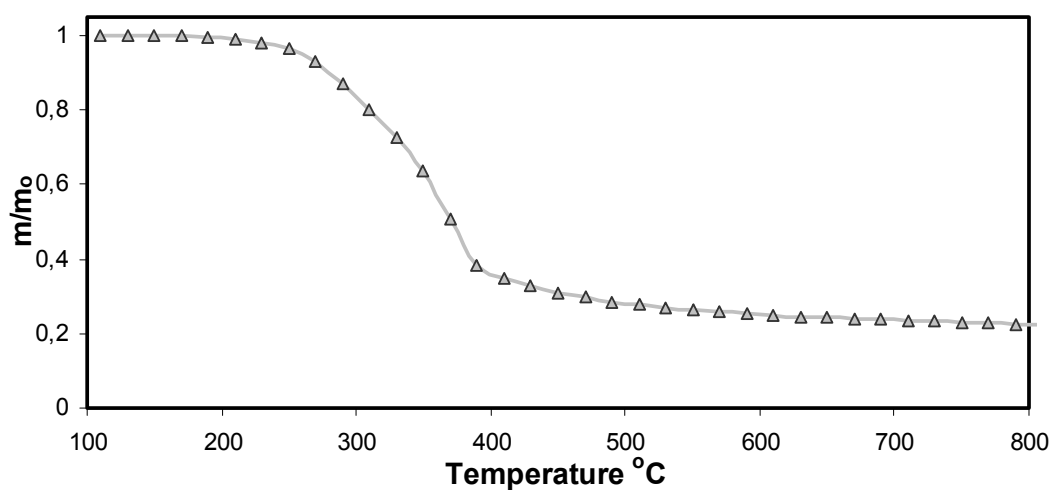
Σχήμα 4.2.1α Συγκεντρωτικά προφίλ TG και DTG πυρόλυσης αρχικών και επεξεργασμένων δειγμάτων βιομάζας



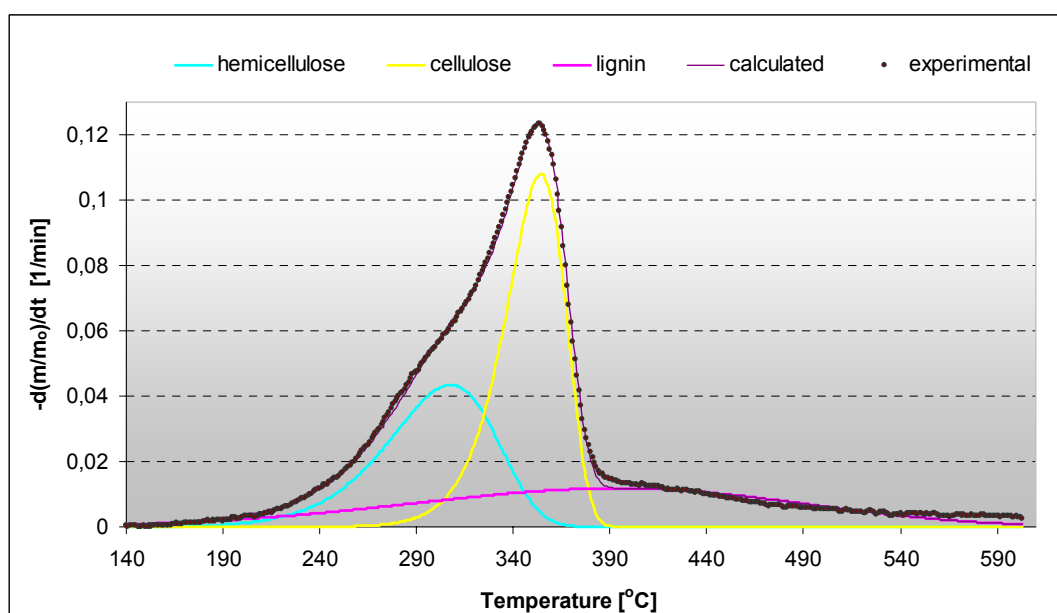
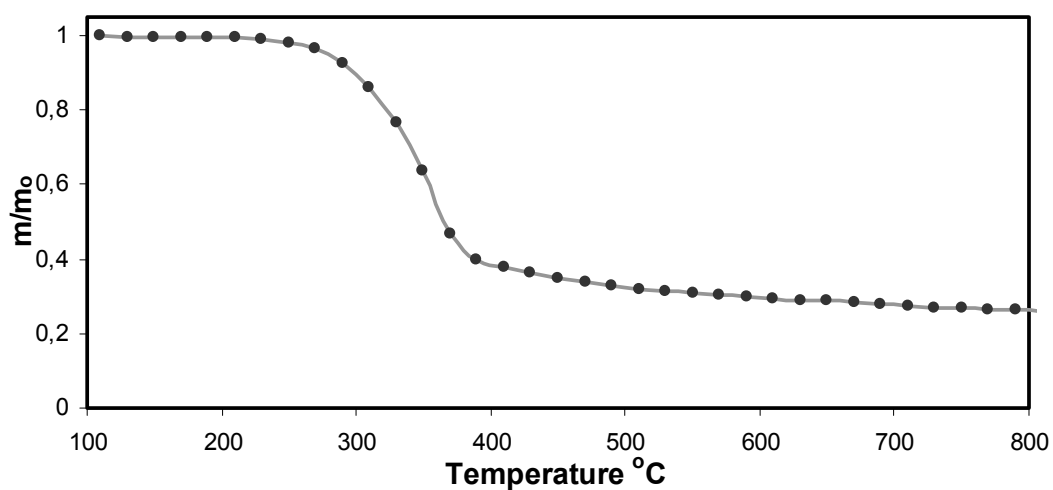
Σχήμα 4.2.1 Προφίλ TG και DTG πυρόλυσης του μη επεξεργασμένου βαμβακιού



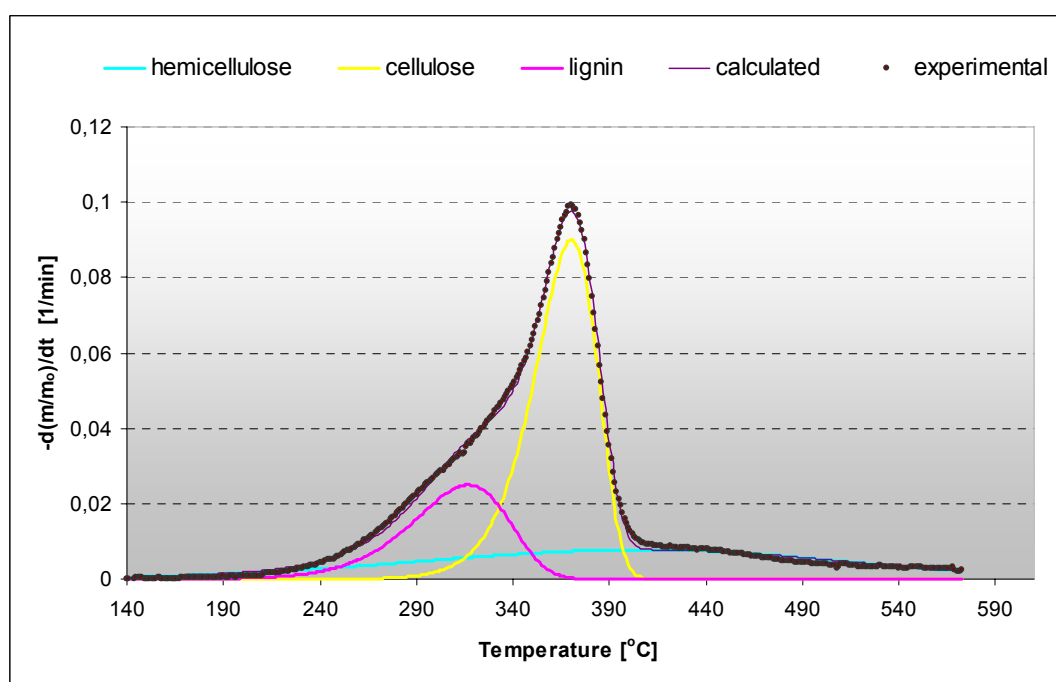
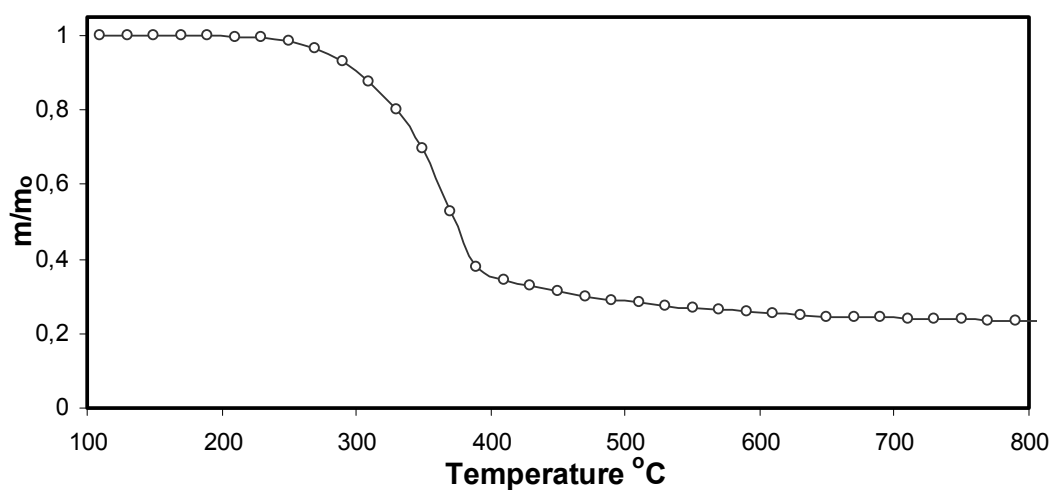
Σχήμα 4.2.2 Προφίλ TG και DTG πυρόλυσης του επεξεργασμένου με HCl βαμβακιού



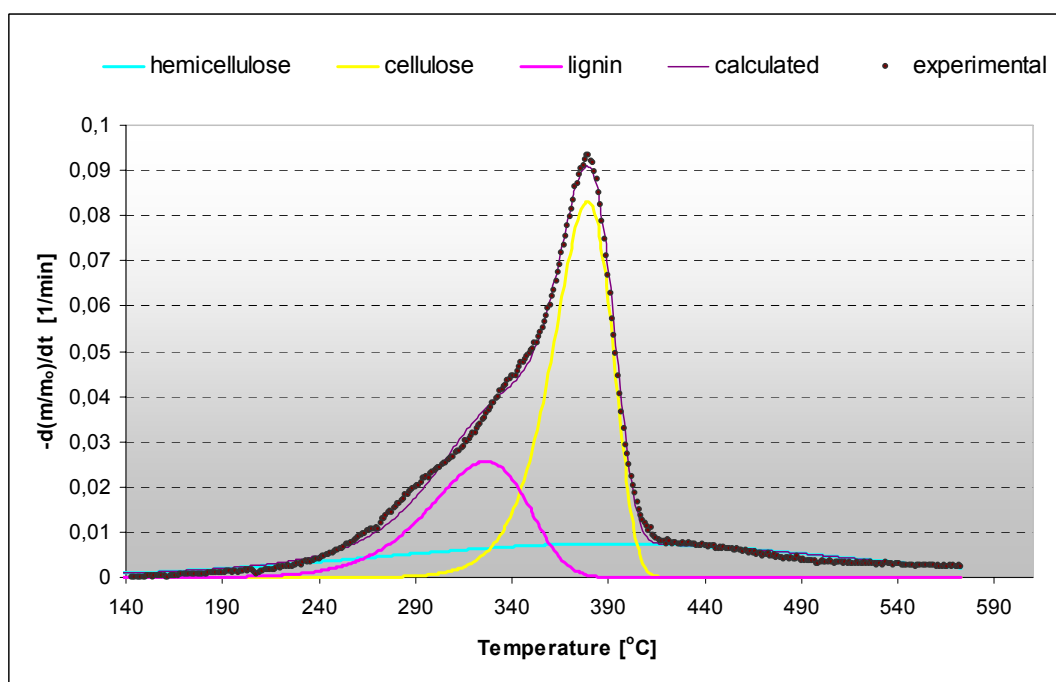
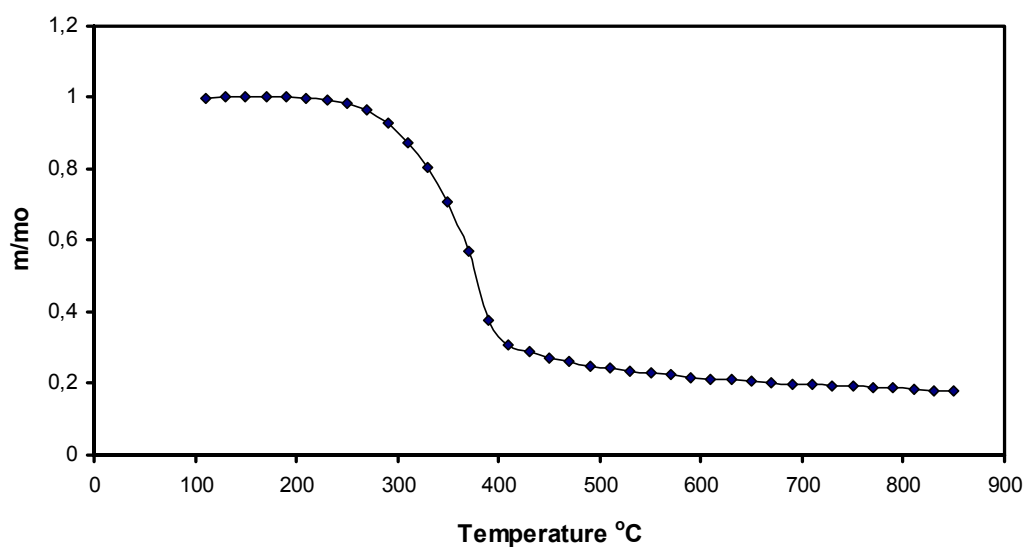
Σχήμα 4.2.3 Προφίλ TG και DTG πυρόλυσης του επεξεργασμένου με CH_3COOH βαμβακιού



Σχήμα 4.2.4 Προφίλ TG και DTG πυρόλυσης των μη επεξεργασμένων υπολειμάτων ξύλου

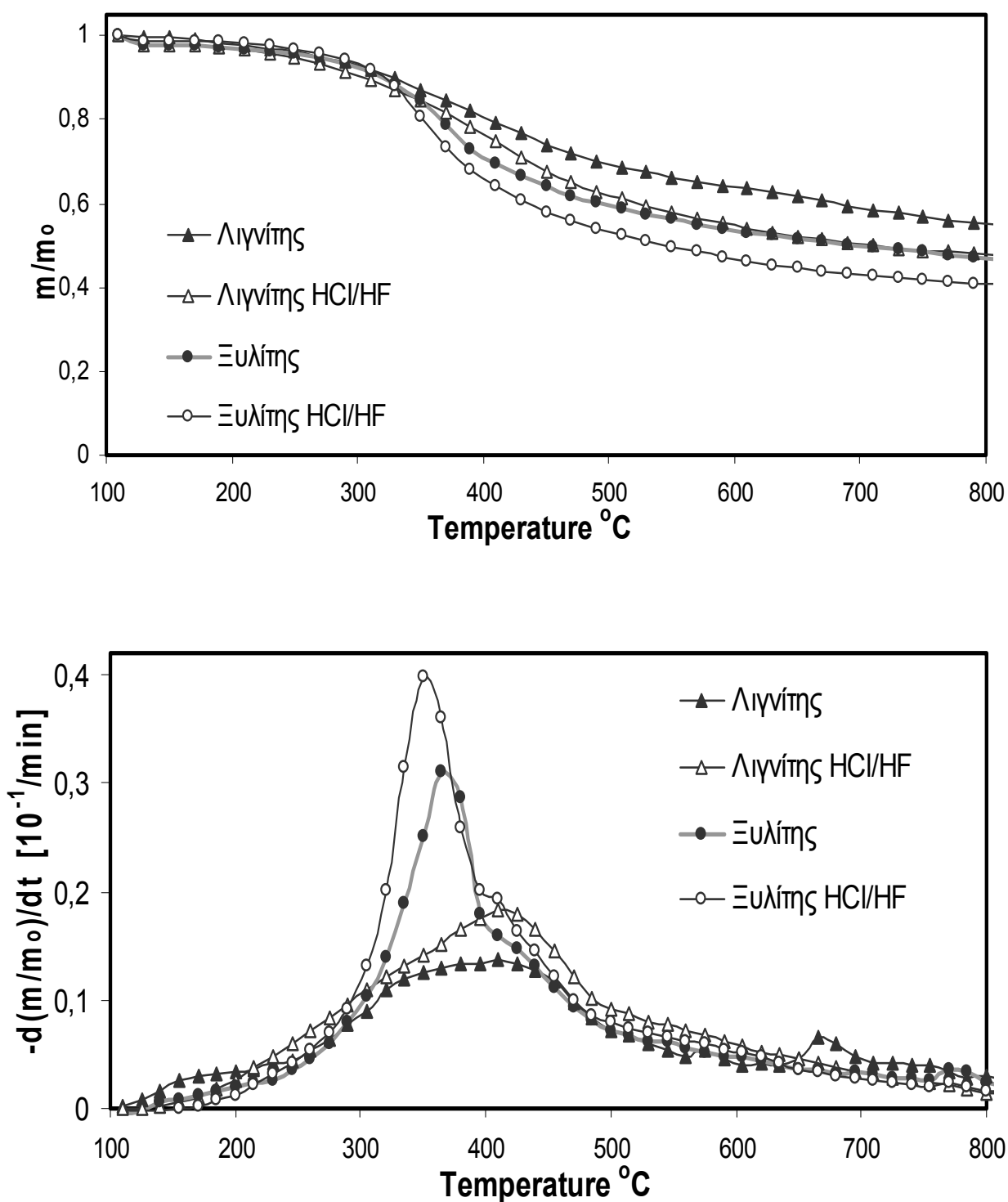


Σχήμα 4.2.5 Προφίλ TG και DTG πυρόλυσης των επεξεργασμένων με HCl υπολειμάτων ξύλου

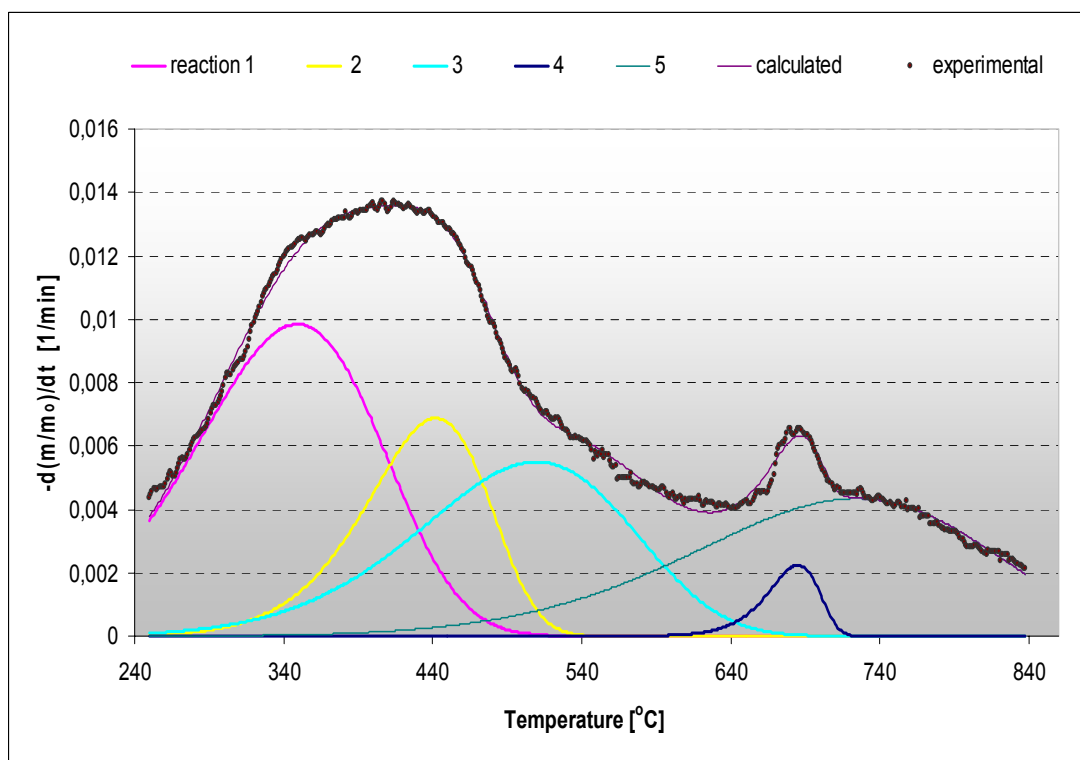
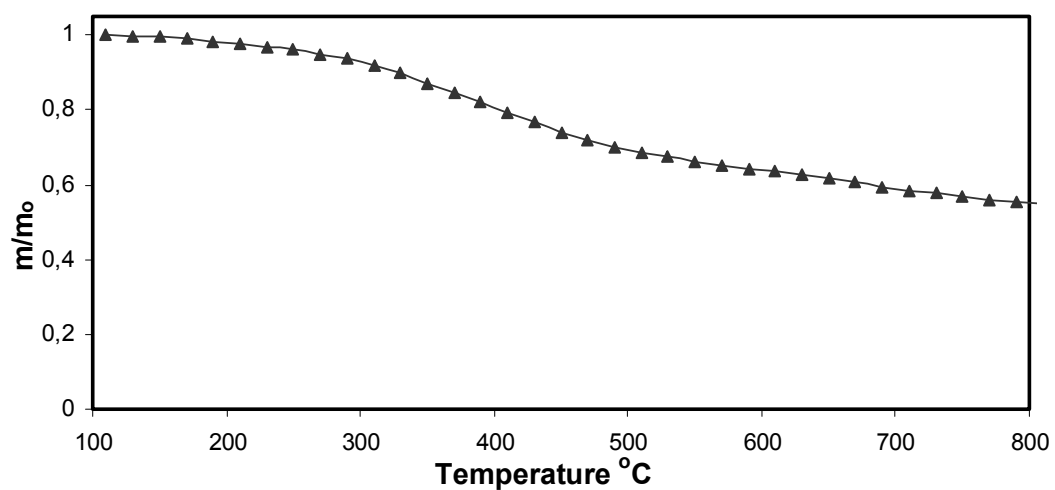


Σχήμα 4.2.6 Προφίλ TG και DTG πυρόλυσης των επεξεργασμένων με CH_3COOH υπολειμάτων ξύλου

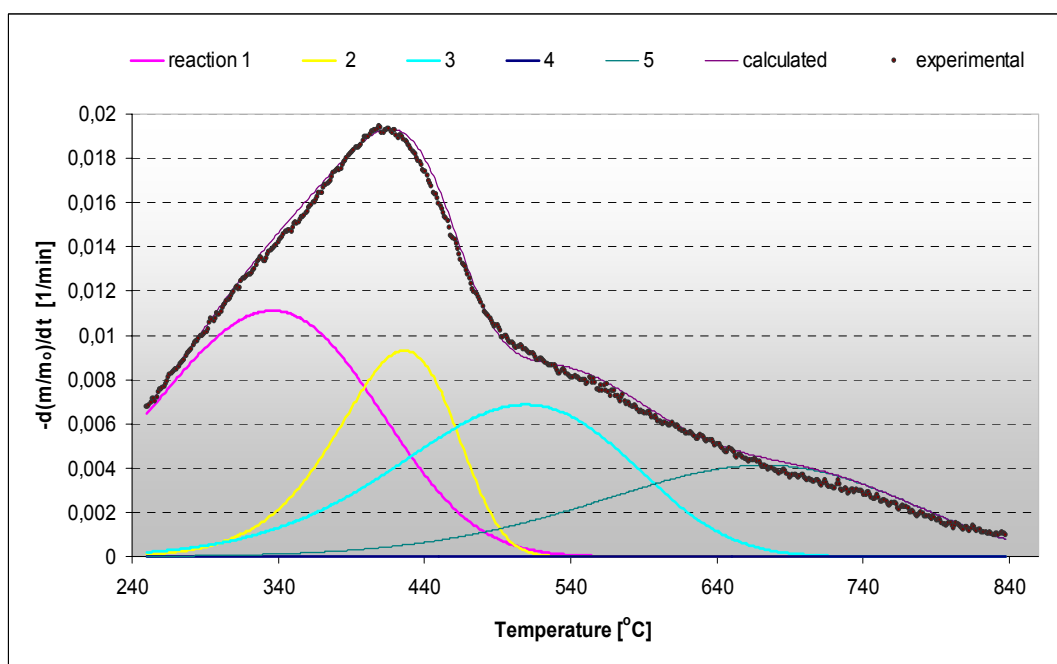
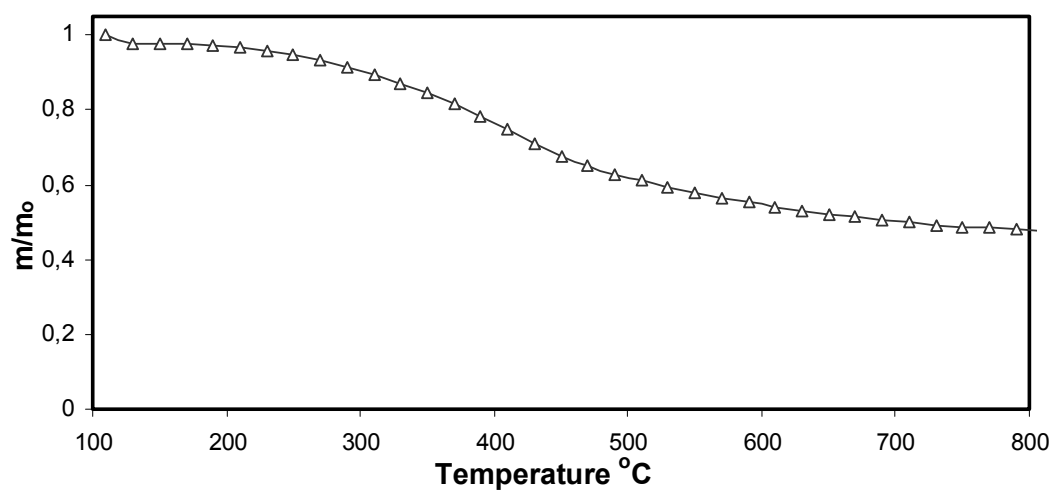
Αρκετές διαφορές υπάρχουν μεταξύ των προφίλ πυρόλυσης των γαιανθράκων και των δειγμάτων βιομάζας, βάσει των σχημάτων 4.2.7α, 4.2.7, 4.2.8, 4.2.9, 4.2.10. Ο μέγιστος ρυθμός πυρόλυσης των ακατέργαστων γαιανθράκων ήταν χαμηλότερος από εκείνο των βιομαζών και συνέβη σε υψηλότερες θερμοκρασίες (414°C για το λιγνίτη και 370°C για τον ξυλίτη). Ο όγκος των πτητικών απελευθερώθηκε μεταξύ 350-500°C με τη μορφή 2 επικαλυπτόμενων αιχμών και ήταν πολύ μικρότερος από τον αντίστοιχο των βιομαζών. Επομένως οι 2 γαιάνθρακες ήταν λιγότερο αντιδραστικοί. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το μέγιστο ύψος της αιχμής είναι ανάλογο της αντιδραστικότητας, ενώ η αντιστοιχούσα θερμοκρασία αντιστρόφως ανάλογη προς αυτήν, βγαίνει το συμπέρασμα ότι ο ξυλίτης ήταν πιο αντιδραστικός από το λιγνίτη. Η πρόσθετη αιχμή που παρουσίασε ο λιγνίτης σε θερμοκρασίες πλησίον των 700°C αποδίδεται στη θερμική διάσπαση του περιεχομένου ανθρακικού ασβεστίου. Είναι ευρέως γνωστό ότι η θερμική διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στην παρουσία διοξειδίου του άνθρακα στο περιβάλλον αέριο. Ως εκ τούτου, η μαθηματική μοντελοποίησή της πρέπει να συμπεριλάβει πολύπλοκες εξισώσεις για τη μεταφορά μάζας και τις οπισθόδρομες αντιδράσεις, κάτι που ήταν πέρα από το πεδίο της παρούσας μελέτης. Από τα Σχήματα 4.2.7α- 4.2.10 είναι προφανές ότι η έκπλυση των 2 γαιανθράκων με HCl/ HF οδήγησε σε αύξηση στο μέγιστο ρυθμό αποπτητικοποίησης, καθώς επίσης και σε μια μετατόπιση της DTG καμπύλης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επομένως φαίνεται ότι τα ανθρακικά και πυριτικά άλατα, τα οποία απομακρύνθηκαν, μέσω της έκπλυσης με οξύ επέδρασαν ανασταλτικά κατά την πυρόλυση ακατέργαστου γαιάνθρακα. [12]



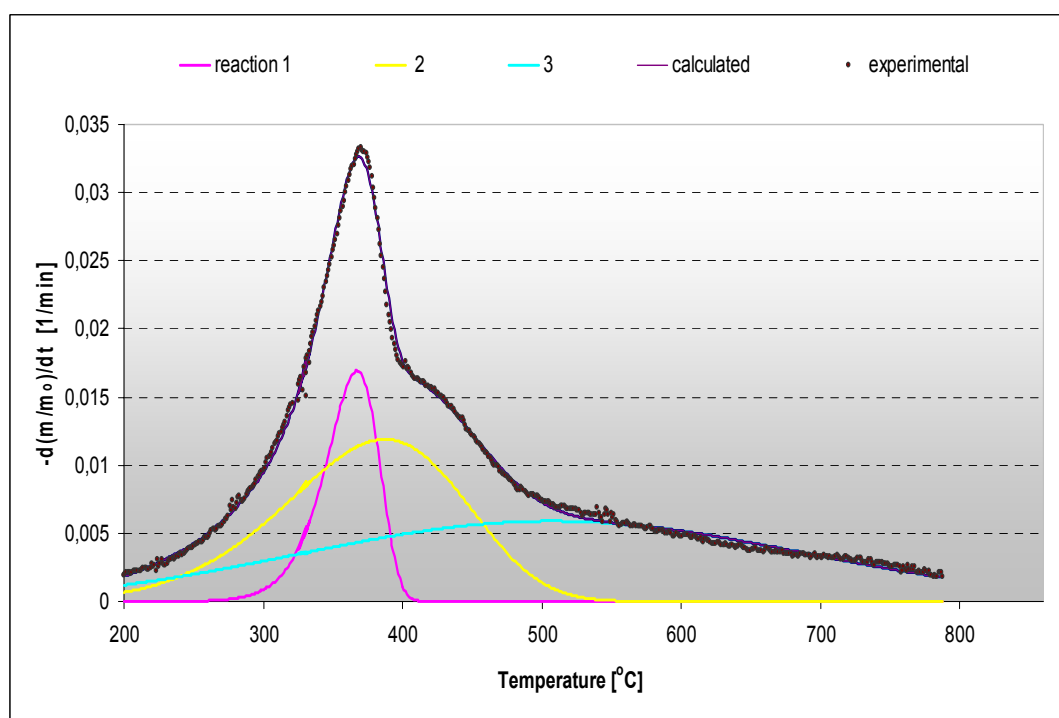
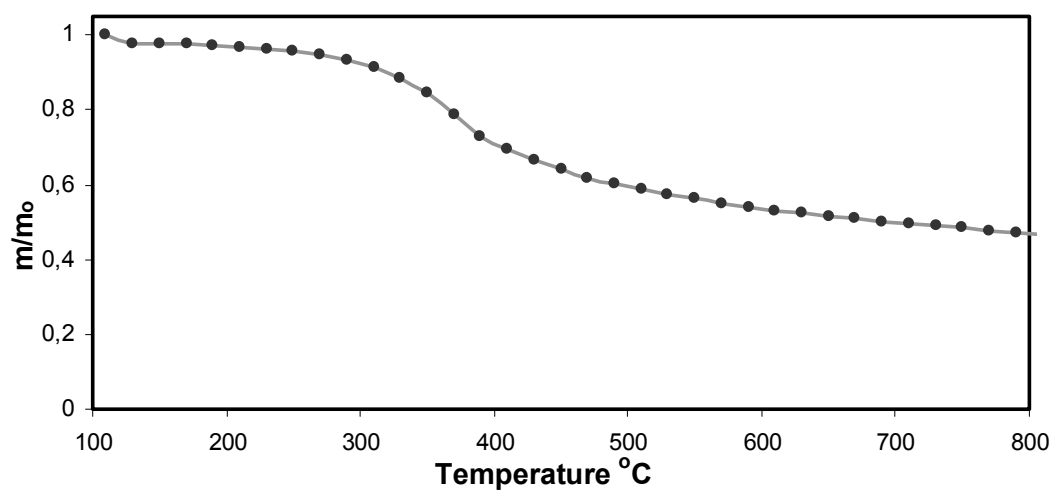
Σχήμα 4.2.7α Συγκεντρωτικά προφίλ TG και DTG πυρόλυσης αρχικών και επεξεργασμένων δειγμάτων λιγνίτη και ξυλίτη



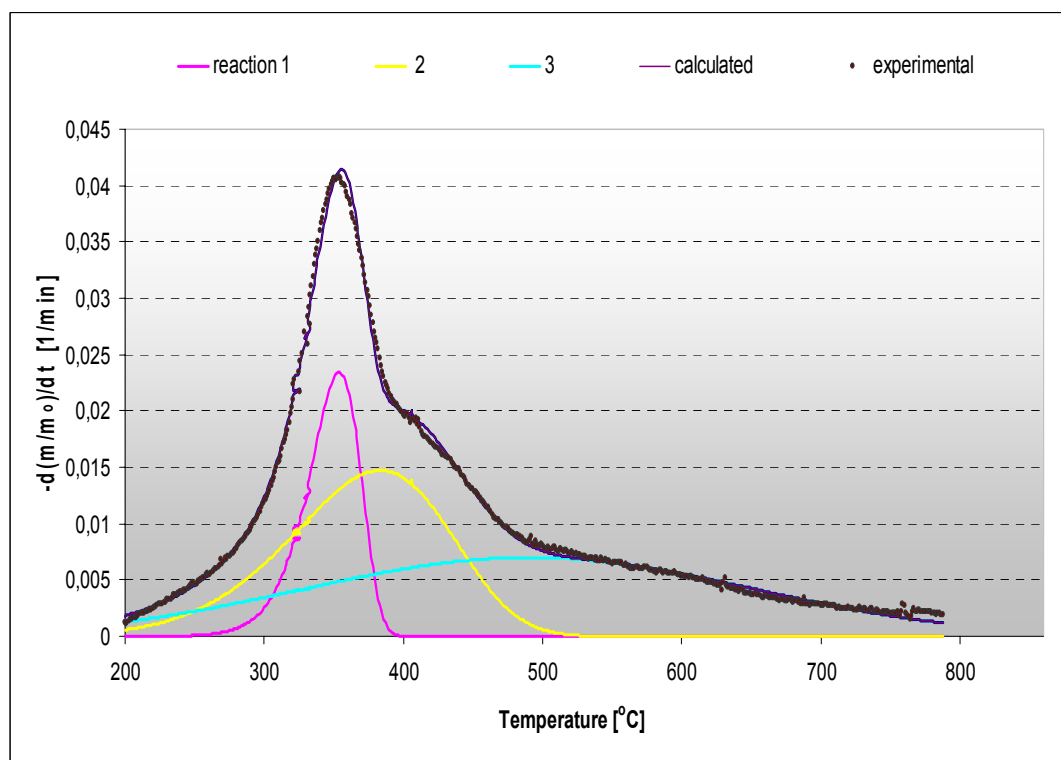
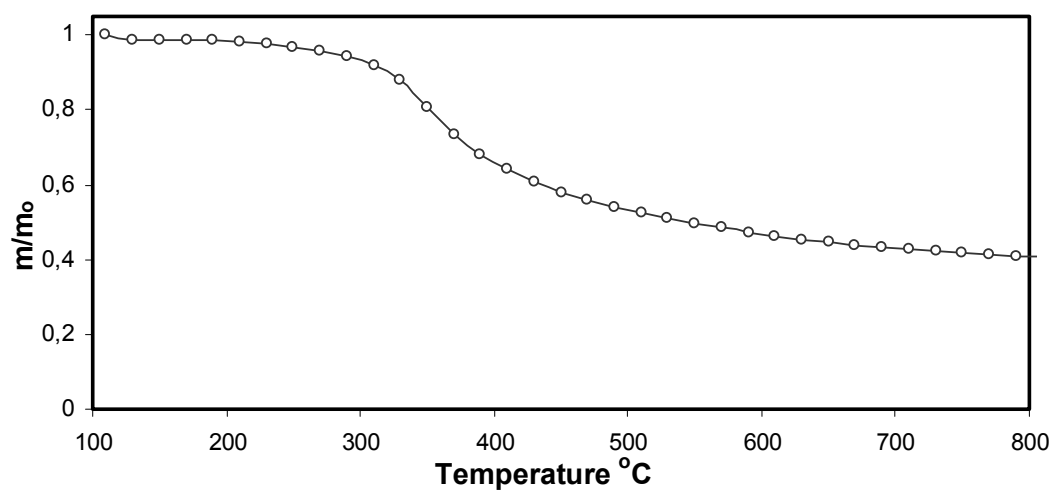
Σχήμα 4.2.7 Προφίλ TG και DTG πυρόλυσης του μη επεξεργασμένου λιγνίτη



Σχήμα 4.2.8 Προφίλ TG και DTG πυρόλυσης του επεξεργασμένου με HCl/HF λιγνίτη



Σχήμα 4.2.9 Προφίλ TG και DTG πυρόλυσης του μη επεξεργασμένου ξυλίτη



Σχήμα 4.2.10 Προφίλ TG και DTG πυρόλυσης του επεξεργασμένου με HCl/HF ξυλίτη

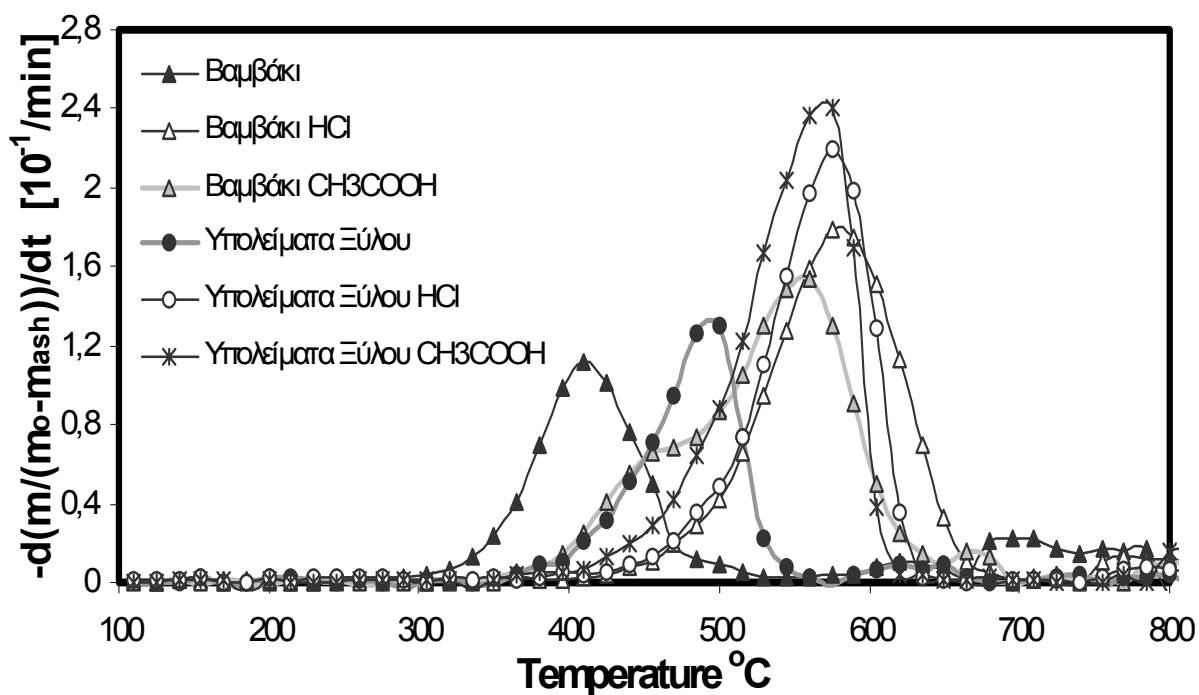
4.2.2 Καύση Λιγνίτη και Βιομάζας

Η επίδραση των ανοργάνων συστατικών στη συμπεριφορά του εξανθρακώματος κατά την καύση εξετάστηκε με την απορυκτοποίηση των αρχικών δειγμάτων και την σύγκριση των προφίλ με εκείνα των ακατέργαστων, όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.2.10α - 4.2.20. Όπως μπορεί να διαπιστωθεί, για τα ακατέργαστα δείγματα, η αρχική θερμοκρασία της αντίδρασης ήταν περίπου 300°C για τις βιομάζες και 350°C για τους δύο γαιάνθρακες, ενώ το μεγαλύτερο μέρος της διεργασίας εξελίχθηκε κυρίως στην περιοχή μεταξύ 350-550°C και 400-600°C αντίστοιχα. Όλα τα δείγματα παρουσίασαν μια ενιαία αιχμή σε αυτήν τη θερμοκρασιακή περιοχή, εκτός από το λιγνίτη, ο οποίος παρουσίασε δυο δομές διαφορετικής αντιδραστικότητας, αντιπροσωπεύοντας ένα πιο ετερογενές μίγμα. Το βαμβάκι φάνηκε να είναι το πιο αντιδραστικό μεταξύ των ειδών που μελετήθηκαν σε ατμόσφαιρα αέρα, με τον ξυλίτη, τα υπολείματα ξύλου και το λιγνίτη να ακολουθούν.

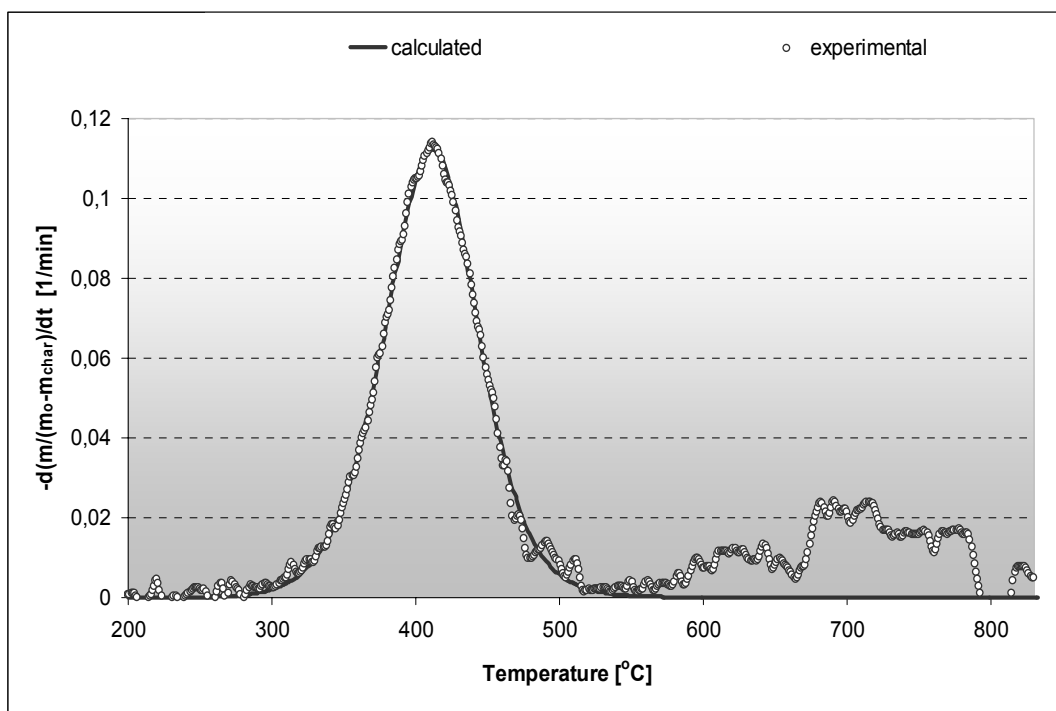
Για τα επεξεργασμένα με οξύ δείγματα, οι μεταβολές στην αντιδραστικότητα σε ατμόσφαιρα αέρα, οι οποίες προκαλούνται από την αφαίρεση των ανοργάνων συστατικών, είναι πιο εμφανείς, επειδή μετά την απορυκτοποίηση τα συστατικά της τέφρας είναι εμπλουτισμένα στο στερεό προϊόν. Κατά συνέπεια, μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα εξανθρακώματα, τα οποία είχαν υψηλότερο ποσοστό καύσιμου συστατικού από τα αρχικά δείγματα, παρουσίασαν υψηλότερη θερμοκρασία εκκίνησης της καύσης και υψηλότερη θερμοκρασία τελικής αντίδρασης και συνεπώς μεγαλύτερο χρόνο καύσης. Οι αντίστοιχες τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.2. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του μέγιστου ρυθμού

Πίνακας 4.2.2 Χαρακτηριστικά καύσης των αρχικών και απορυκτοποιημένων δειγμάτων

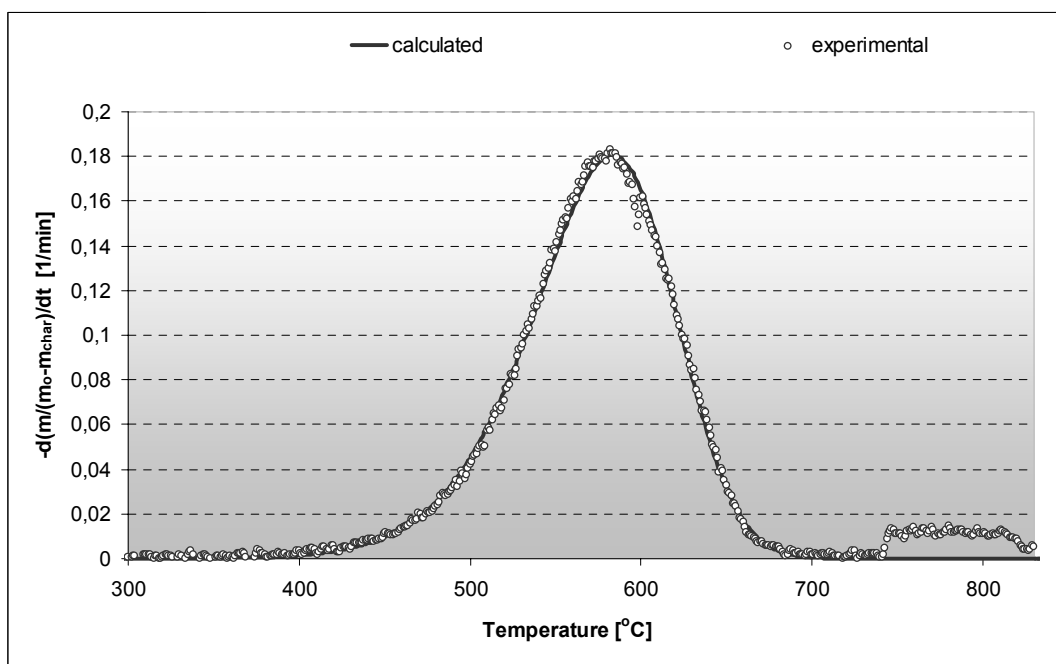
	Μέγιστος ρυθμός διάσπασης $\times 10^2$ (min^{-1})	Θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού διάσπασης ($^{\circ}\text{C}$)	Μετατροπή εξανθρακώματος μέχρι τους 650°C (% επί ξηρού)
Βαμβάκι	11.4	412	96.5
Βαμβάκι HCl	18.3	582	93.4
Βαμβάκι CH_3COOH	15.6	555	92.9
Υπολείματα ξύλου	13.3	490	96.4
Υπολείματα ξύλου HCl	22.7	580	96.6
Υπολείματα ξύλου CH_3COOH	22.8	571	99.4
Λιγνίτης	9.5	496	94.4
Λιγνίτης HCl/HF	17.1	590	99.9
Ξυλίτης	8.3	477	97.9
Ξυλίτης HCl/HF	17.4	597	99.9



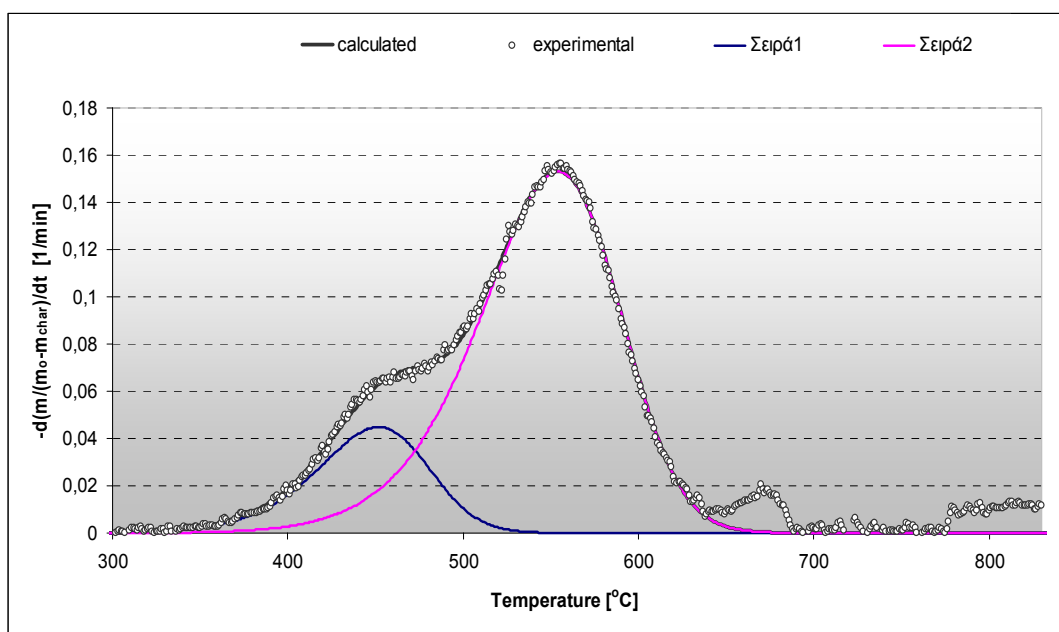
Σχήμα 4.2.10α Συγκεντρωτικό προφίλ DTG καύσης των αρχικών και επεξεργασμένων δειγμάτων βιομάζας



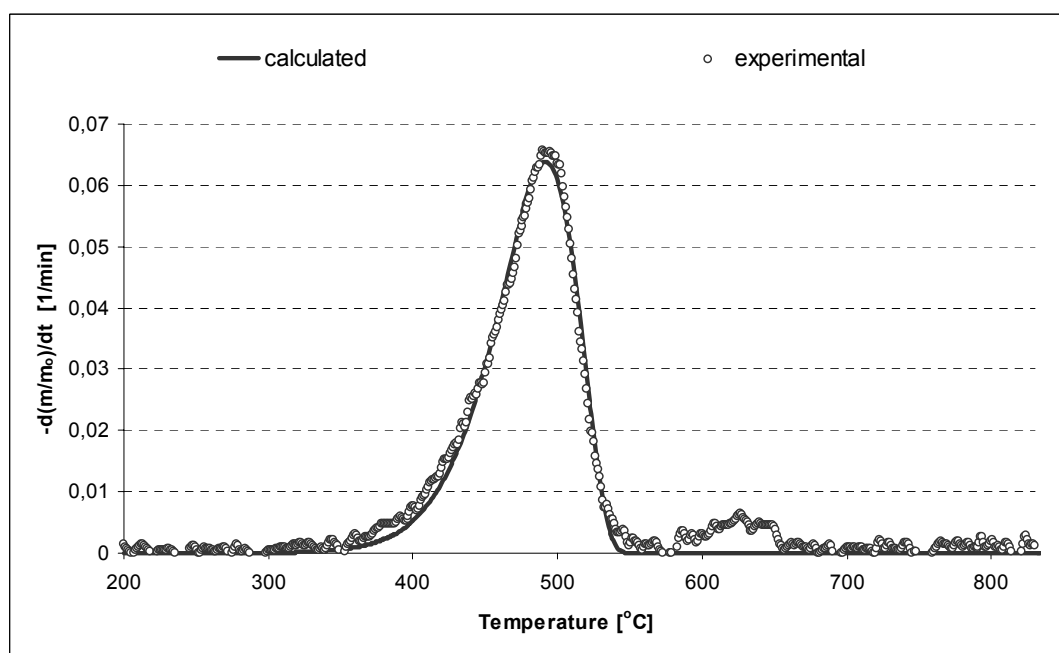
Σχήμα 4.2.11 Προφίλ DTG καύσης του μη επεξεργασμένου βαμβακιού



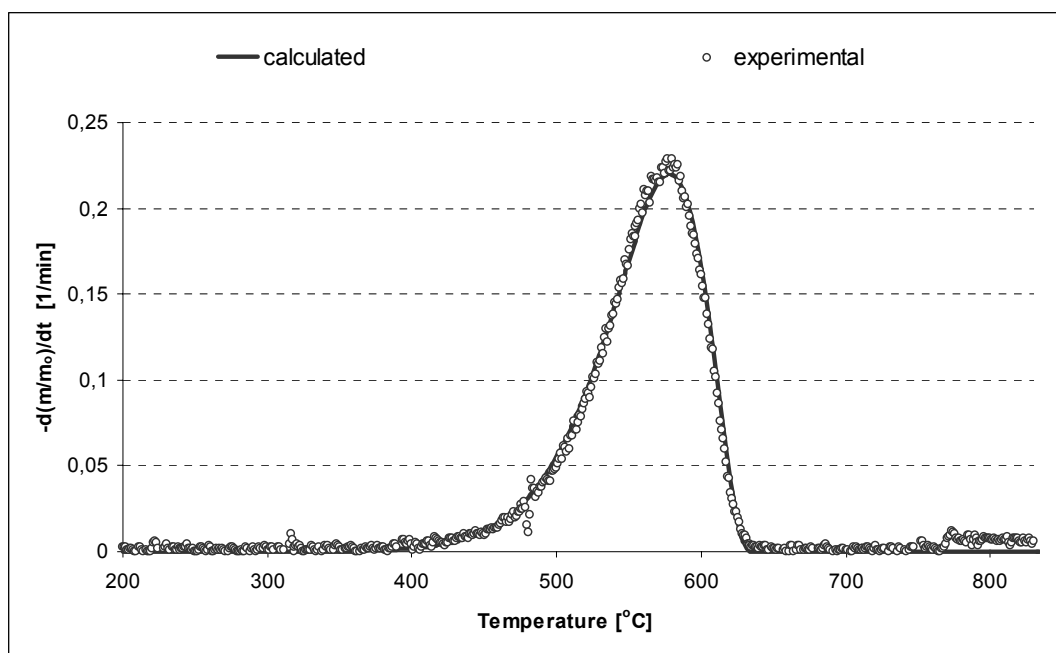
Σχήμα 4.2.12 Προφίλ DTG καύσης του επεξεργασμένου με HCl βαμβακιού



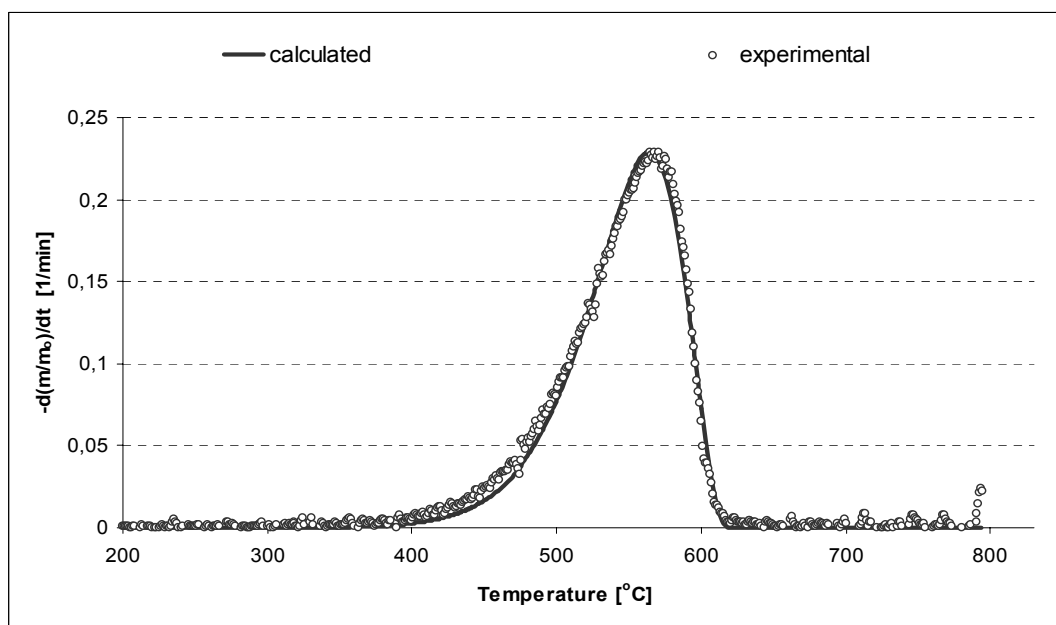
Σχήμα 4.2.13 Προφίλ DTG καύσης του επεξεργασμένου με CH_3COOH βαμβακιού



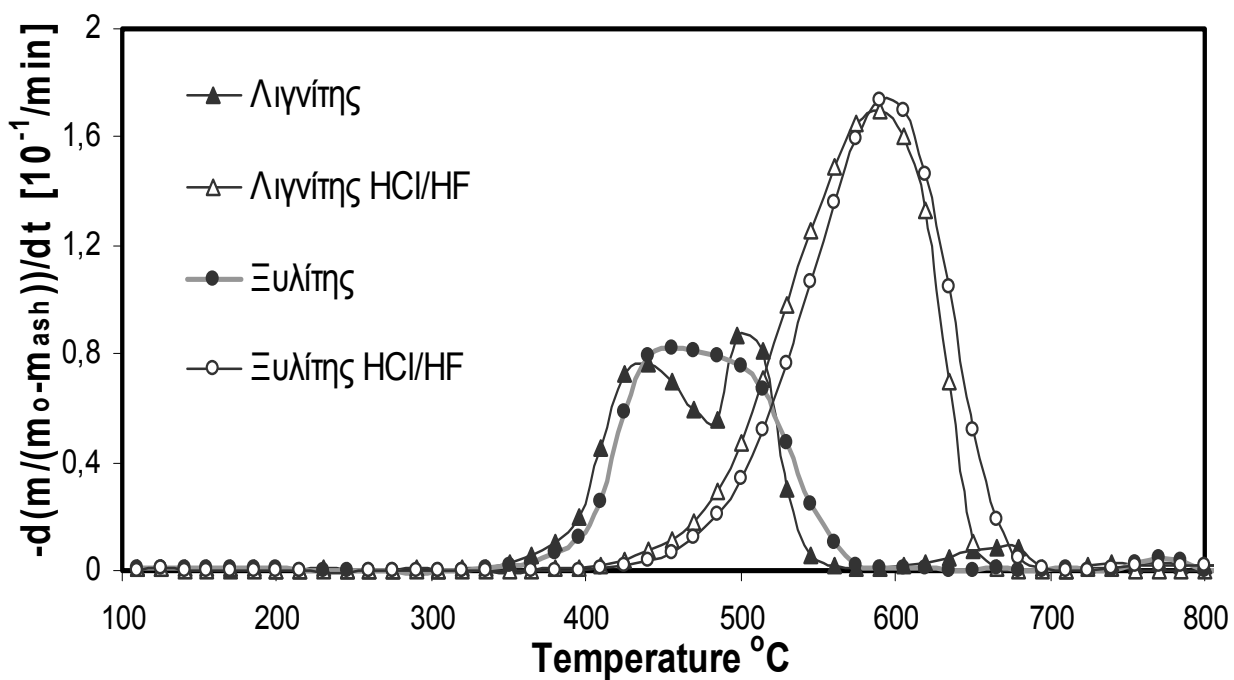
Σχήμα 4.2.14 Προφίλ DTG καύσης των μη επεξεργασμένων υπολειμάτων ξύλου



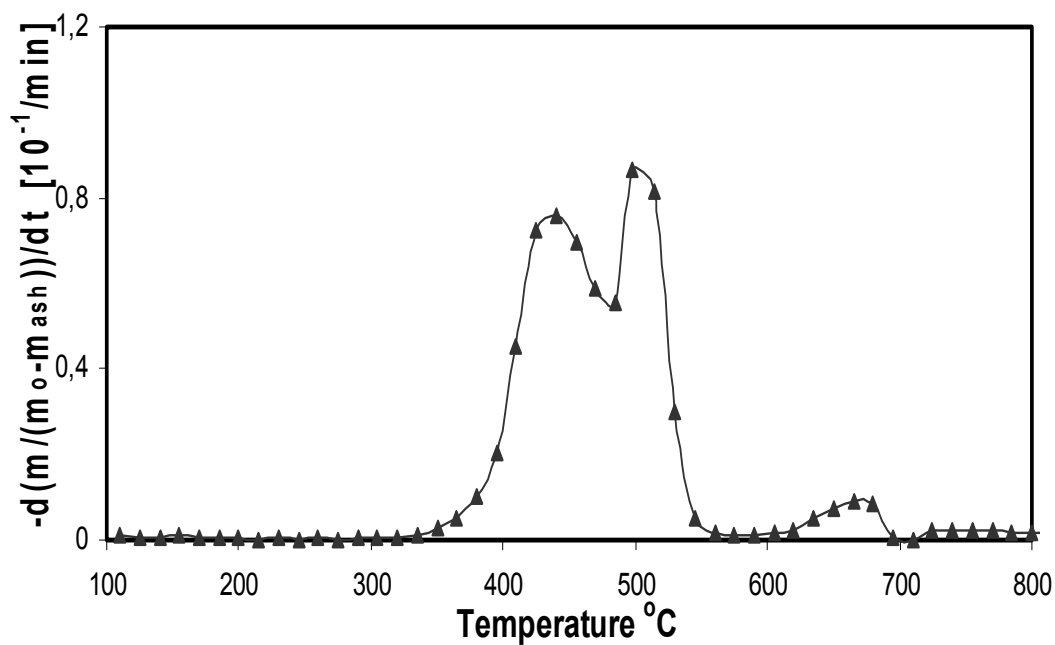
Σχήμα 4.2.15 Προφίλ DTG καύσης των επεξεργασμένων με HCl υπολειμάτων ξύλου



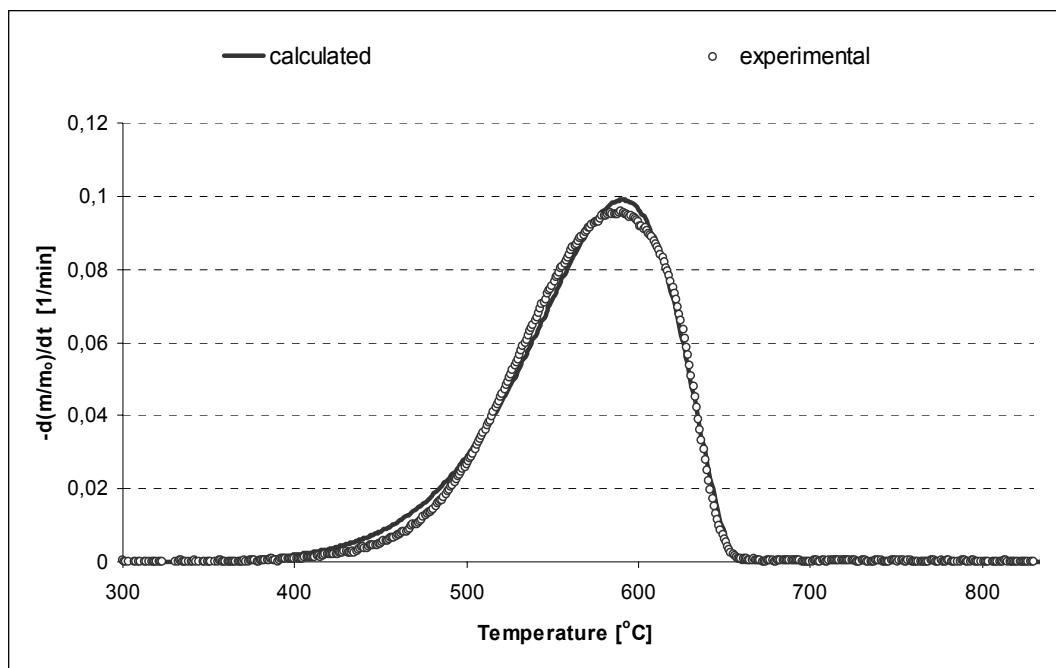
Σχήμα 4.2.16 Προφίλ DTG καύσης των επεξεργασμένων με CH₃COOH υπολειμάτων ξύλου



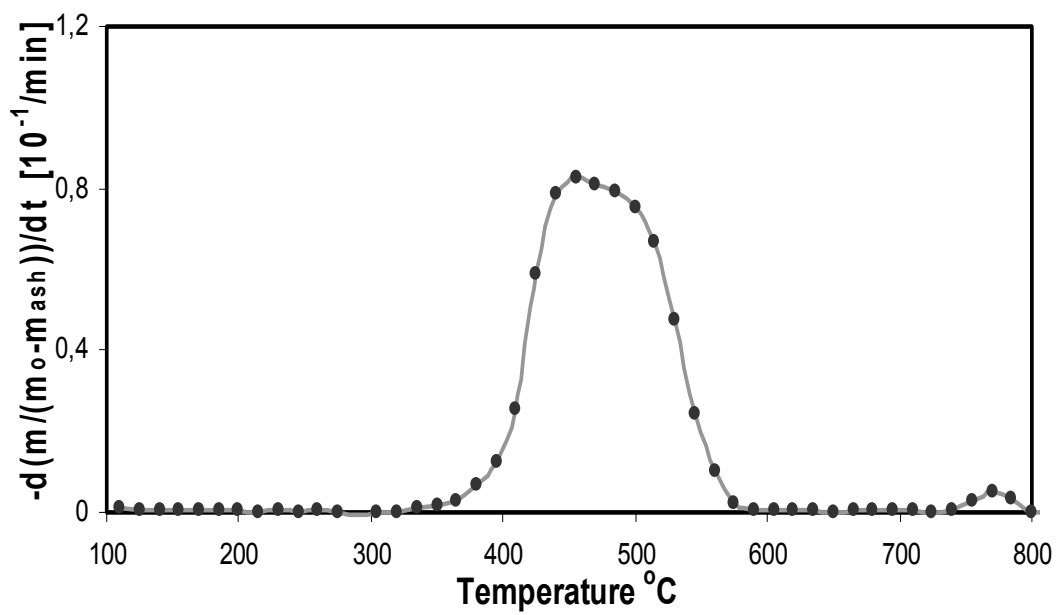
Σχήμα 4.2.16α Συγκεντρωτικά προφίλ DTG καύσης αρχικών και επεξεργασμένων δειγμάτων γαιάνθρακα



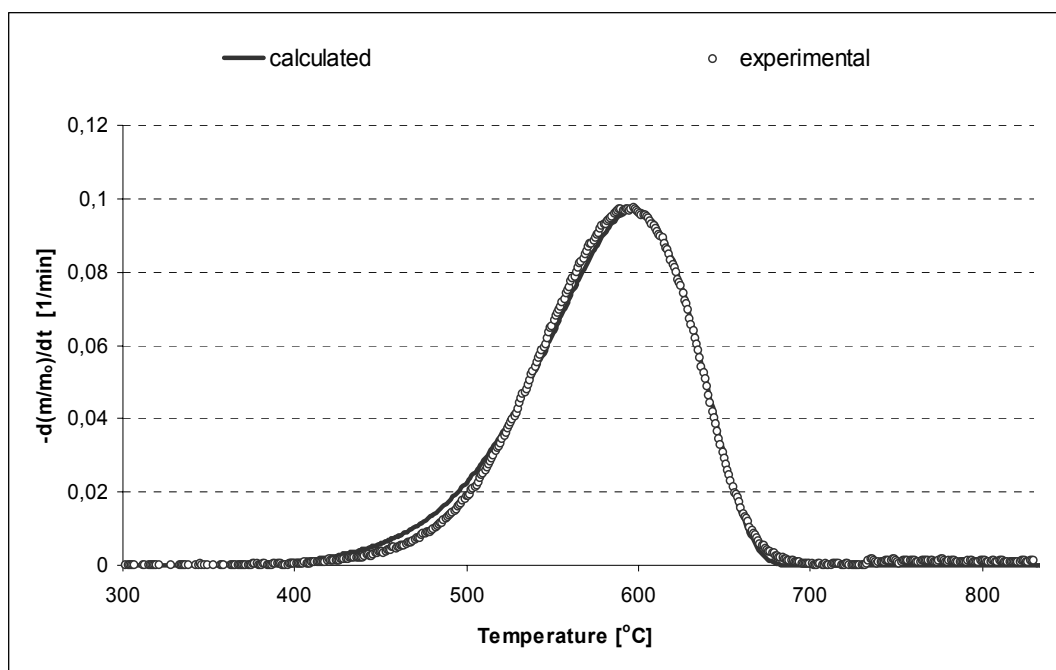
Σχήμα 4.2.17 Προφίλ DTG καύσης μη επεξεργασμένου λιγνίτη



Σχήμα 4.2.18 Προφίλ DTG καύσης του επεξεργασμένου με HCl/HF λιγνίτη



Σχήμα 4.2.19 Προφίλ DTG καύσης μη επεξεργασμένου ξυλίτη



Σχήμα 4.2.20 Προφίλ DTG καύσης του επεξεργασμένου με HCl/HF ξυλίτη

διάσπασης ποίκιλε μεταξύ 90°C και 170°C. Επιπλέον, οι μέγιστοι ρυθμοί καύσης των απορυκτοποιημένων δειγμάτων ήταν σημαντικά υψηλότεροι από τα αρχικά δείγματα σε όλες τις περιπτώσεις, πράγμα που σημαίνει ότι η αντιδραστικότητα των μελετούμενων δειγμάτων επηρεάστηκε έντονα από τη διαδικασία έκπλυσης με οξέα, λόγω της μείωσης των περιεχομένων ανοργάνων συστατικών. Φαίνεται ότι τα πλούσια σε Ca, Mg, K και Si ορυκτά επέδρασαν ως αδρανή υλικά, παρεμποδίζοντας το ρυθμό καύσης. Ωστόσο η παρουσία τους αύξησε την ευαισθησία των εξανθρακωμάτων στον αέρα, χαμηλώνοντας τη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην υψηλότερη κορυφή. Η συμπεριφορά καύσης του βαμβακιού, το οποίο παρουσίασε υψηλότερη ετερογένεια κατά την απορυκτοποίηση (Σχήμα 4.2.13), οφείλεται πιθανώς στις αλλαγές στη δομή του, οι οποίες προκλήθηκαν από την έκπλυση με CH₃COOH. [12]

4.3 Κινητική Ανάλυση

4.3.1 Μαθηματικό Μοντέλο

Η κινητική ανάλυση της θερμικής διάσπασης των δειγμάτων βιομάζας και γαιάνθρακα είναι εξαιρετικά πολύπλοκη, καθώς περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Έτσι, το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε προϋποθέτει την ύπαρξη ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων πρώτης τάξης, που πραγματοποιούνται χωρίς αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα, για τα δείγματα των βιομαζών, η διάσπασή τους περιγράφηκε από τρεις ανεξάρτητες, παράλληλες αντιδράσεις που αντιστοιχούν στην αποσύνθεση της ημικυτταρίνης, κυτταρίνης και λιγνίνης, ενώ η θερμική διάσπαση των δειγμάτων λιγνίτη και ξυλίτη περιγράφηκε από 3-5 ανεξάρτητες παράλληλες αντιδράσεις.

Για Ν αντιδράσεις η μετατροπή μάζας και ο ρυθμός μετατροπής μάζας περιγράφεται ως εξής:

$$m = 1 - \sum_i c_i a_i$$

$$-\frac{dm}{dt} = \sum_i c_i \frac{da_i}{dt} \quad i = 1, 2, 3, \dots, N$$

όπου $\frac{dm}{dt}$ ο ρυθμός απώλειας βάρους

$c_i = m_{o,i} - m_{char,i}$ η συνεισφορά της κάθε αντίδρασης στη συνολική απώλεια βάρους $m_o - m_{char}$

$\alpha_i = \frac{m_{oi} - m_i}{m_{oi} - m_{char,i}}$ η μετατροπή της κάθε επιμέρους αντίδρασης στην απώλεια βάρους

m_{oi} η αρχική μάζα του συστατικού i

m_i η μάζα του συστατικού i σε χρόνο t και θερμοκρασία T

m_{chari} η τελική μάζα του εξανθρακώματος του συστατικού i

Έχοντας θεωρήσει, όπως αναφέρθηκε παραπάνω ότι όλες οι αντιδράσεις είναι πρώτου βαθμού, τότε τα συστατικά αποσυντίθενται ξεχωριστά σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = A_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \cdot (1-\alpha_i)^n$$

όπου A ο προεκθετικός παράγοντας

E η ενέργεια ενεργοποίησης

R η παγκόσμια σταθερά των αερίων

T η θερμοκρασία

n η τάξη της αντίδρασης που θεωρείται ίση με τη μονάδα

Όσον αφορά την καύση, λόγω πολυπλοκότητας της μοντελοποίησης της αντίδρασης του εξανθρακώματος με οξυγόνο (τα εξανθρακώματα μπορεί να αποτελούνται από ομάδες συστατικών διαφορετικών ιδιοτήτων και η αντιδραστικότητα ανά μονάδα εμβαδού της επιφανείας ποικίλει κατά την οξείδωση του δείγματος) και προκειμένου να συνυπολογιστεί η ετερογενής μορφή του εξανθρακώματος στο θεωρητικό μοντέλο, έγινε η υπόθεση ότι το εξανθράκωμα αποτελείται από ένα μίγμα συστατικών με διαφορετική αντιδραστικότητα. Η μάζα του δείγματος συναρτήσει του χρόνου δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$m(t) = \sum_{j=1}^n c_j [1 - \alpha(t)] + m_{\infty} \quad [m(0)=1]$$

όπου m η κανονικοποιημένη μάζα (δηλαδή το κλάσμα της στιγμιαίας προς την αρχική μάζα)

c_j το κλάσμα των καυσίμων στο συστατικό j

n ο αριθμός των συστατικών

$a(t)$ το κλάσμα του συστατικού j που έχει αντιδράσει σε χρόνο t

m_∞ το κανονικοποιημένο ποσοστό των στερεών υπολειμμάτων στο τέλος του πειράματος

Η μεταβολή του ρυθμού αντίδρασης για το καθένα συστατικό συναρτήσει της θερμοκρασίας και του κλάσματος μετατροπής του δείγματος περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{da_j}{dt} = A_j \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) g(\text{PO}_2) f_j(a_j)$$

όπου η συνάρτηση g εκφράζει την επίδραση της σύστασης του περιρρέοντος αερίου και η συνάρτηση f περιγράφει την αλλαγή της αντιδραστικότητας της επιφάνειας σε σχέση με το ποσοστό του αντιδρώντος κλάσματος. Έχει αποδειχθεί ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της συνάρτησης g και της πίεσης του οξυγόνου (PO_2) και επομένως μπορεί να θεωρηθεί ότι $g(\text{PO}_2) = \text{PO}_2$. Για τη συνάρτηση f χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω εξίσωση, η οποία εφαρμόζεται για τη μοντελοποίηση της καύσης γαιάνθρακα

$$f(a_j) = (1-a_j)^n$$

όπου ο εκθέτης n_j παίρνει τιμές μεταξύ 0 και 2. Η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων εφαρμόστηκε για τη βελτιστοποίηση των τιμών των κινητικών παραμέτρων, ενώ οι καμπύλες του ρυθμού απώλειας βάρους λήφθησαν υπόψη για την ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης, η οποία έγινε με τη χρήση του αλγορίθμου μη γραμμικής βελτιστοποίησης GRGZ (όπως και στην περίπτωση της πυρόλυσης). [2],[4],[12]

4.3.2 Υπολογισμός Κινητικών Παραμέτρων

Για την ανάλυση των θερμογραφημάτων απαιτείται μια ομάδα αρχικών τιμών E_0 , A και c για κάθε μια από τις μερικές αντιδράσεις, των οποίων ο προσδιορισμός γίνεται ως εξής:

- Εξετάζοντας το προφίλ πυρόλυσης DTG, αναζητούνται περιοχές όπου εμφανίζονται ώμοι ή κυρτώσεις. Στις περιοχές αυτές γίνεται η υπόθεση ότι λαμβάνει χώρα μερική αντίδραση, που είναι η μόνη που πραγματοποιείται. Τότε η εξίσωση του Arrhenius γίνεται ως εξής:

$$-\frac{dm}{dt} = c_i \frac{d\alpha_i}{dt} = (m_{o,i} - m_{char,i}) A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{-\frac{dm}{dt}}{m_{o,i} - m_{char,i}} = c_i \frac{d\alpha_i}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Με λογαρίθμηση και των δυο μελών λαμβάνεται η κάτωθι σχέση

$$\ln\left(\frac{-\frac{dm}{dt}}{m_{o,i} - m_{char,i}}\right) = \ln A - \frac{E}{R} * \frac{1}{T}$$

Η εξίσωση αυτή είναι πολυωνυμική πρώτου βαθμού της μορφής $y = a + bx$

όπου $y = \ln[(-dm/dt) / (m - m_{char})]$

$$x = 1/T$$

$$a = \ln A$$

$$b = -E/R$$

Από το λογαριθμικό διάγραμμα του $\ln[(-dm/dt) / (m - m_{\text{char}})]$ συναρτήσει του $1/T$ προκύπτει ευθεία γραμμή κλίσεως $-E/R$ και αποτέμνουσας $\ln A$. Για τον προσδιορισμό των a και b εφαρμόζεται η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων.

Ομοίως εφαρμόζεται αυτή η διαδικασία για όλες τις περιοχές όπου παρατηρούνται όμοι ή κορυφές.

- Προστίθενται οι μερικές αντιδράσεις, ώστε το σύνολό τους να ανασυνθέσει το συνολικό θερμογράφημα DTG. Κατόπιν συγκρίνεται το προκύπτον θερμογράφημα με το αντίστοιχο πειραματικό με βάση τις εξής εξισώσεις:

$$\left[-\frac{dm}{dt}\right]_{\text{υπολ}} = \sum c_i \frac{da_i}{dt}$$

$$\text{όπου } \alpha_i = 1 - \exp\left[\frac{A_i}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) dT\right]$$

$$\text{και } \frac{da_i}{dt} = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) (1 - \alpha_i)$$

Η απόκλιση του υπολογισθέντος θερμογραφήματος DTG από αυτή του πειραματικού για τις βέλτιστες τιμές των παραμέτρων δίδεται από τη σχέση

$$\text{dev1(\%)} = 100 \frac{\sqrt{SDTG/(Z - N)}}{\max[(-dm/dt)]_{\text{πειρ}}}$$

όπου S_{DTG} το τετραγωνικό άθροισμα των διαφορών των πειραματικών τιμών από τις υπολογισμένες

$$S_{DTG} = \sum \left[\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{πειρ}} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{υπολ}} \right]^2$$

Z: ο συνολικός αριθμός των μετρήσεων για την κατασκευή του
θερμογραφήματος

N: ο αριθμός των χρησιμοποιούμενων παραμέτρων, δηλαδή τα A, E, c

Η απόκλιση μεταξύ της υπολογισθείσας και της πραγματικά μετρούμενης τιμής του υπολειπόμενου εξανθρακώματος υπολογίζεται με βάση τη σχέση

$$\text{dev2}(\%) = 100 * \text{abs} \{[(\text{mchar})_{\text{πειρ.}} - (\text{mchar})_{\text{υπολ.}}] / (\text{mchar})_{\text{πειρ.}}\}$$

Η βελτιστοποίηση των παραμέτρων dev1 και dev2 έγινε με τη χρήση του αλγορίθμου μη γραμμικής βελτιστοποίησης GRGZ (Generalized Reduced Gradient). Λόγω της μη γραμμικότητας του προβλήματος, ο αλγόριθμος αυτός μπορεί να εντοπίζει περισσότερα του ενός τοπικά ελάχιστα των παραπάνω εξισώσεων. Η ελαχιστοποίηση αυτή γίνεται με επιλογή διαφόρων συνδυασμών A, E, c για όλες συνολικά τις επιμέρους αντιδράσεις.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η πυρόλυση των δειγμάτων βιομάζας θεωρήθηκε ως το άθροισμα τριών ανεξαρτήτων παραλλήλων αντιδράσεων, καθεμιά εκ των οποίων αντιστοιχεί στην πυρόλυση των κυρίων συστατικών της, δηλαδή της ημικυτταρίνης, της κυτταρίνης και της λιγνίνης. Για την πυρόλυση δειγμάτων λιγνίτη θεωρήθηκαν 5 ανεξάρτητες παράλληλες αντιδράσεις. [2],[4],[6]

4.4 Κινητικές Παράμετροι

4.4.1 Πυρόλυση Λιγνίτη και Βιομάζας

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια, η πυρόλυση των δειγμάτων βιομάζας διαμορφώθηκε από ένα κινητικό μοντέλο, αποτελούμενο από τρεις ανεξάρτητες, παράλληλες αντιδράσεις πρώτης τάξεως, οι οποίες αντιπροσωπεύουν τα τρία ψευδοσυστατικά. Οι καμπύλες του ρυθμού απώλειας βάρους (DTG) των Σχημάτων 4.2.1

- 4.2.6 παρουσιάζουν μια καλή προσέγγιση των υπολογιστικών και πειραματικών αποτελεσμάτων για όλα τα δείγματα βιομάζας, επεξεργασμένα και μη.

Στον Πίνακα 4.4.1 συνοψίζονται οι τιμές των κινητικών παραμέτρων, που υπολογίστηκαν με βάση τη βέλτιστη προσαρμογή των θεωρητικών καμπυλών στα πειραματικά αποτελέσματα του ρυθμού απώλειας βάρους. Οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης και των προεκθετικών παραγόντων είναι σε συμφωνία με αντίστοιχες των κινητικών μελετών της διεθνούς βιβλιογραφίας [19],[20]. Η αποσύνθεση της κυτταρίνης είχε την υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης (145-210kJ/mole), ενώ αυτή της λιγνίνης τη χαμηλότερη (31-32kJ/ mole).

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.4.1, η μετατόπιση της διαδικασίας πυρόλυσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όταν αφαιρέθηκαν τα ανόργανα υλικά, είχε ως αποτέλεσμα μικρές αυξήσεις στις τιμές των κινητικών παραμέτρων, ειδικά σε αυτές που αντιστοιχούν στην αποσύνθεση της κυτταρίνης. Αυτή η επίδραση είναι περισσότερο προφανής στην περίπτωση του βαμβακιού.

Πίνακας 4.4.1 Κινητικές παράμετροι πυρόλυσης για τα εξεταζόμενα είδη βιομάζας

Δείγμα	Κινητικές Παράμετροι	Αντίδραση 1	Αντίδραση 2	Αντίδραση 3
Βαμβάκι	A(1/min) E(kJ/mole) c(%)	4.2x10 ⁸ 95.1 17.6	1.7x10 ¹² 145.1 48.6	2.5x10 ¹ 30.8 33.8
Βαμβάκι HCl	A(1/min) E(kJ/mole) c(%)	5.4x10 ¹⁰ 119.8 19.5	4.4x10 ¹⁴ 177.2 42.5	1.7x10 ¹ 28.8 38.2
Βαμβάκι CH ₃ COOH	A(1/min) E(kJ/mole) c(%)	2.1x10 ⁸ 96.2 24.9	2.3x10 ¹³ 168.2 45.2	1.8x10 ¹ 30.6 28.2
Υπολείματα ξύλου	A(1/min) E(kJ/mole) c(%)	1.8x10 ⁸ 97.1 29.9	1.9x10 ¹⁷ 210.1 43.0	2.6x10 ¹ 31.7 27.2
Υπολείματα ξύλου HCl	A(1/min) E(kJ/mole) c(%)	3.7x10 ⁹ 112.9 22.0	8.2x10 ¹⁶ 211.3 53.3	1.5x10 ¹ 29.9 27.8
Υπολείματα ξύλου CH ₃ COOH	A(1/min) E(kJ/mole) c(%)	2.9x10 ⁹ 113.2 23.2	8.2x10 ¹⁷ 226.4 48.5	7.0 25.8 28.3

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης της καμπύλης του ρυθμού απώλειας βάρους στην περίπτωση των γαιανθράκων απεικονίζονται στα Σχήματα 4.2.7 – 4.2.10. Όπως φαίνεται η διαδικασία της πυρόλυσης αναπαραστάθηκε επιτυχώς, περικλείοντας τις πολυάριθμες αντιδράσεις σε 3-5 παράλληλες αντιδράσεις πρώτης τάξεως, όπως δείχνουν τα αναφερθέντα Σχήματα. Οι υπολογισθείσες τιμές των κινητικών παραμέτρων για τα επεξεργασμένα και μη δείγματα γαιανθράκων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.2. Στην περιοχή της πρώιμης αποπτητικοποίησης 200 – 600°C, οι εκτιμώμενες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης ποικίλουν μεταξύ 47 - 99kJ/mole, ενώ εκείνες του ξυλίνου είναι υψηλότερες (22 - 178kJ/mole), καθώς η διεργασία εξελίχθηκε ουσιαστικά σε θερμοκρασίες μικρότερες από 600°C σε αυτή την περίπτωση. Εν αντιθέσει με τα δείγματα των βιομαζών, οι κινητικές παράμετροι των επεξεργασμένων με οξέα δειγμάτων

λιγνίτη ήταν μειωμένες σε σχέση με αυτές των μη επεξεργασμένων, γεγονός που αποδίδεται στο ότι η αντίδραση χρειάστηκε λιγότερη ενέργεια από το περιβάλλον, όταν απομακρύνθηκαν τα ανόργανα συστατικά. Όσον αφορά τον ξυλίτη, τα περιεχόμενα ανόργανα συστατικά δεν έδειξαν να έχουν κάποια εμφανή επίδραση στις κινητικές παραμέτρους της πυρόλυσης.

Πίνακας 4.4.2 Κινητικές παράμετροι πυρόλυσης για τα εξεταζόμενα είδη γαιανθράκων

Δείγμα	Κινητικές Παράμετροι	Αντίδραση 1	Αντίδραση 2	Αντίδραση 3	Αντίδραση 4	Αντίδραση 5
Λιγνίτης	A(1/min) E(kJ/mole) c(%)	1.2×10^3 46.8 30.4	3.6×10^6 98.6 16.0	2.8×10^3 65.2 21.6	5.0×10^{23} 439.6 2.3	7.8×10^2 75.2 23.7
Λιγνίτης HCl/HF	A(1/min) E(kJ/mole) c(%)	1.2×10^2 35.3 30.5	3.0×10^6 95.3 16.8	8.0×10^2 57.8 23.6	3.0×10^2 64.1 18.5	
Ξυλίτης	A(1/min) E(kJ/mole) c(%)	1.7×10^{14} 178.2 16.0	1.6×10^3 51.3 37.0	1.4 22.4 47.0		
Ξυλίτης HCl/HF	A(1/min) E(kJ/mole) c(%)	1.7×10^{14} 174.3 19.7	6.2×10^3 57.7 35.6	2.4 24.5 44.6		

4.4.2 Καύση Λιγνίτη και Βιομάζας

Η καύση των υπό μελέτη δειγμάτων περιγράφηκε από ένα εκθετικό μοντέλο, προσαρμοσμένο για να συμπεριλάβει την ετερογένεια του εξανθρακώματος. Από τα Σχήματα 4.2.11 – 4.2.16, που συγκρίνουν τα πειραματικά και υπολογιστικά προφίλ καύσης των δειγμάτων βιομαζών, μπορεί να βγει το συμπέρασμα ότι η προσέγγιση μεταξύ του υπολογιστικού μοντέλου και των πειραματικών μετρήσεων είναι πολύ καλή.

Οι υπολογισθείσες τιμές των κινητικών παραμέτρων για τα επεξεργασμένα και μη δείγματα γαιανθράκων και βιομαζών παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.3. Παρατηρείται ότι οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης για τα μη επεξεργασμένα δείγματα ποικίλουν μεταξύ 112 - 150kJ/mole, ενώ η τάξη των αντιδράσεων που περιγράφουν την καύση επίσης ποικίλει μεταξύ 0,5 και 2. Τα δεδομένα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με αυτά παρόμοιων μελετών της διεθνούς βιβλιογραφίας [26],[27],[28],[29] και δείχνουν ότι η διαδικασία της καύσης ήταν χημικά ελεγχόμενη. Επιπλέον, ο Πίνακας 4.4.3 δείχνει ότι δεν υπήρξε καμία αξιολογη μεταβολή στην τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης μεταξύ των εξανθρακωμάτων των μη επεξεργασμένων και επεξεργασμένων βιομαζών, αλλά μια μικρή μείωση της τιμής του προεκθετικού παράγοντα.

Ωστόσο, στην περίπτωση των γαιανθράκων, μετά την απορυκτοποίηση τα εξανθρακώματα παρουσίασαν μια πιο ομοιογενή δομή, ενώ η ευαισθησία της αντιδραστικότητάς τους στη θερμοκρασία ήταν μειωμένη, με αποτέλεσμα τις χαμηλότερες ενέργειες ενεργοποίησης. Επίσης η τάξη της αντίδρασης μειώθηκε σε τιμές χαμηλότερες της μονάδας. Επομένως, τα περιεχόμενα ανόργανα συστατικά αυτών των γαιανθράκων παρεμπόδισαν συνολικά τη διαδικασία καύσης.

Πίνακας 4.4.3 Κινητικές παράμετροι καύσης για τα εξεταζόμενα είδη γαιανθράκων και βιομάζας

Δείγμα	Κινητικές Παράμετροι	Αντίδραση 1	Αντίδραση 2
Βαμβάκι	A(1/minMPa) E(kJ/mole) c(%) n	9.5×10^{10} 149.9 100.0 1.6	
Βαμβάκι HCl	A(1/minMPa) E(kJ/mole) c(%) n	7.0×10^8 150.3 100.0 1.1	
Βαμβάκι CH ₃ COOH	A(1/minMPa) E(kJ/mole) c(%) n	3.0×10^{10} 148.0 19.1 1.2	1.5×10^9 150.0 80.9 1.2
Υπολείματα Ξύλου	A(1/minMPa) E(kJ/mole) c(%) n	5.0×10^9 149.7 100.0 0.8	
Υπολείματα Ξύλου HCl	A(1/minMPa) E(kJ/mole) c(%) n	6.0×10^8 148.1 100.0 0.8	
Υπολείματα Ξύλου CH ₃ COOH	A(1/minMPa) E(kJ/mole) c(%) n	1.2×10^9 150.2 100.0 0.8	
Λιγνίτης	A(1/minMPa) E(kJ/mole) c(%) n	1.3×10^{10} 146.9 58.6 2.0	3.8×10^7 122.5 36.3 0.5
Λιγνίτης HCl/HF	A(1/minMPa) E(kJ/mole) c(%) n	5.8×10^5 90.4 100.0 0.7	
Ξυλίτης	A(1/minMPa) E(kJ/mole) c(%) n	1.2×10^9 146.7 12.3 2.0	1.2×10^7 111.6 87.7 1.0
Ξυλίτης HCl/HF	A(1/minMPa) E(kJ/mole) c(%) n	1.6×10^6 97.7 100.0 0.8	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το ποσοστό της αφαίρεσης των ανοργάνων συστατικών από τα δείγματα βιομαζών και γαιανθράκων εξαρτήθηκε από τον τύπο του καυσίμου και τη μέθοδο της όξινης επεξεργασίας. Η έκπλυση με HCl και CH_3COOH οδήγησε στην αφαίρεση των ανθρακικών, θειικών και αλκαλικών ορυκτών, καθώς επίσης και στη δημιουργία μερικών νέων πόρων, ενώ η έκπλυση με HCl / HF οδήγησε στην αφαίρεση των πυριτικών ορυκτών.

Η θερμοχημική αντιδραστικότητα των δειγμάτων βιομάζας ήταν υψηλότερη από αυτή των δειγμάτων γαιάνθρακα σε ατμόσφαιρες αζώτου και αέρα. Τα περιεχόμενα ανόργανα συστατικά είχαν μικρή επίδραση στην αντιδραστικότητα της βιομάζας κατά την πυρόλυση της, αλλά επηρέασαν την ευαισθησία της αντίδρασης, προκαλώντας έτσι την έναρξη της υποβάθμισης των υλικών σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Όσον αφορά τους μη επεξεργασμένους γαιάνθρακες, τα περιεχόμενα ανόργανα συστατικά έδρασαν ως διαλυτικά. Τα ορυκτά του Ca , Mg , K και Si ενήργησαν ως αδρανή υλικά, παρεμποδίζοντας το ρυθμό καύσης των δειγμάτων βιομάζας και γαιάνθρακα. Εντούτοις, αύξησαν την ευαισθησία των εξανθρακωμάτων στον αέρα μειώνοντας τη θερμοκρασία του μεγίστου ρυθμού.

Ένα μοντέλο παράλληλων αντιδράσεων πρώτης τάξεως και ένα εκθετικό μοντέλο, προσαρμοσμένο ώστε να περιλαμβάνει την ετερογένεια των εξανθρακωμάτων των υπό μελέτη δειγμάτων προσέγγισε τα πειραματικά αποτελέσματα με καλή ακρίβεια, τόσο για την πυρόλυση όσο και για την καύση αντίστοιχα. Κατά την απομάκρυνση των ανοργάνων συστατικών από τα δείγματα βιομάζας, παρατηρήθηκαν μικρές αλλαγές στις τιμές των κινητικών παραμέτρων. Αντίθετα, τα ανόργανα συστατικά που περιέχονταν στους γαιάνθρακες έδειξαν να εμποδίζουν την όλη διαδικασία και προκάλεσαν μείωση στις τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Δέσποινα Βάμβουκα (2002) « Αντιρυπογόνος Χρήσις Γαιανθράκων – Τεχνολογίες Αξιοποίησης Γαιανθράκων Χαμηλής Τάξης »
2. Παναγιώτης Γραμμέλης (2003) « Ενεργειακή Αξιοποίηση Βιομάζας σε Εγκαταστάσεις Ρευστοποιημένης Κλίνης »
3. Κωνσταντίνος Καβουρίδης (2000) « Ο ρόλος των Στερεών Καυσίμων στην Ευρωπαϊκή και Παγκόσμια Αγορά Ενέργειας τον 21^ο Αιώνα – Αξιοποίηση Στερεών Καυσίμων για Ενεργειακούς Σκοπούς »
4. Λασηθιωτάκης Γ. Μιχαήλ (2003) « Μελέτη Πυρόλυσης Μειγμάτων Λιγνίτη με άλλα Καύσιμα, με Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση »
5. Ελένη Σ. Δραγάνη (2003) « Πυρόλυση / Αεριοποίηση Λιγνίτη και Βιομάζα Παρουσία Διαφόρων Προσθετικών Υλικών για την Παρασκευή Ενεργών Εξανθρακωμάτων »
6. Καστανάκη Ελένη (2002) « Κινητικές Μελέτες Πυρόλυσης Βιομάζας, Λιγνίτη και Μιγμάτων Λιγνίτη με Βιομάζα »
7. Γενική Ορυκτολογία – Σημειώσεις μαθήματος
8. Μαρία Χωραφά (2003) « Βιομάζα: Μια Σημαντική Εναλλακτική Μορφή Ενέργειας » (www.industrynews.gr)
9. Ζωγράφος Δημήτριος (2001) « Μελέτη της Επίδρασης της Ανόργανης Ύλης στην Καύση Αγροτικών Υπολειμάτων από Καλλιέργειες της Κρήτης, σε Συνθήκες Ρευστοποιημένης Κλίνης »
10. Χαχλαδάκης Ιωάννης (2004) « Εκχύλιση Τοξικών Στοιχείων από Τέφρες Λιγνιτών και Αγροτικών Υπολειμάτων στα καλλιεργούμενα Εδάφη της Κρήτης »
11. Quantachrome Corporation Nova Manual (1995)
12. D.Vamvuka, S.Troullinos, E. Kastanaki “ The Effect of Mineral Matter on the Physical and Chemical Activation of low Rank Coal and Biomass Materials ”
13. David H. Scott (1999) “Ash Behaviour During Combustion and Gasification ”
14. Katerina Rousaki, Gordon Couch (2000) “ Advanced Clean Coal Technologies

and Low Value Coals ”

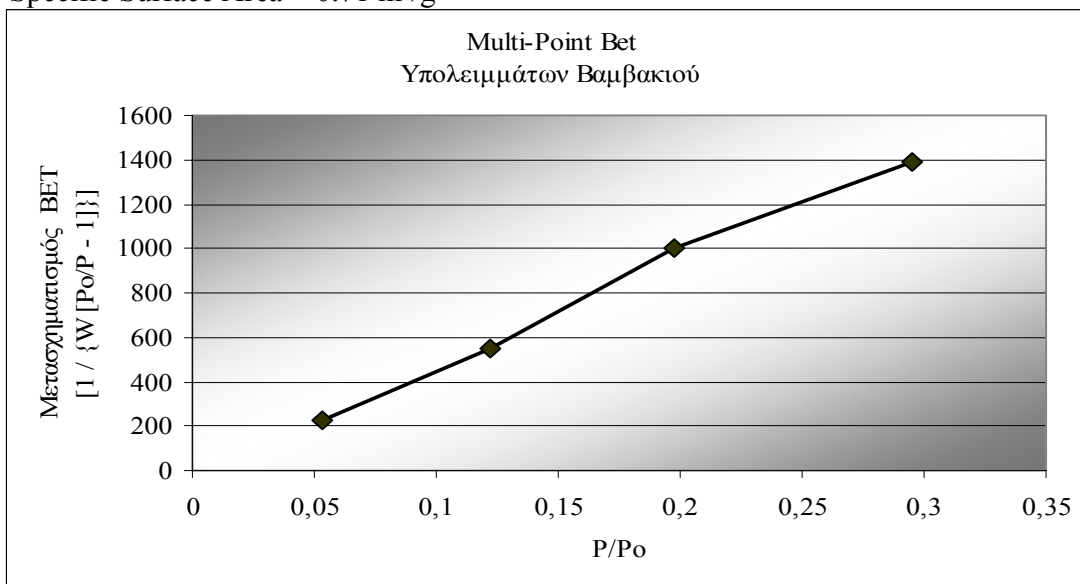
15. Karl S. Vorres (1984) “Mineral Matter and Ash in Coal ”
16. L.D. Smoot (1993) “ Fundamentals of Coal Combustion for Clean and Efficient Use ” Elsevier
17. Peter Samaras, Evan Diamadopoulos, George Sakellaropoulos (1990) “ The Effect of Demineralization on Lignite Activation ”
18. Gabor Varhegyi, Pirooska Szabo, Michael J. Antal Jr. (1994) “ Kinetics Of the Thermal Decomposition of Cellulose Under the Experimental Conditions of Thermal Analysis. Theoretical Extrapolations to High Heating Rates ”
19. Gronli M, Antal MJ Jr, Varhegyi G. Ind. Eng. Chem. Res. 1999; 38:2238
20. Orfao JJM, Antunes FJA, Figueiredo JL. Fuel 1999; 78:349
21. Πετραντωνάκη Κωνσταντίνα (2004) « Παραγωγή Βιοαερίου από Βιομάζα »
22. Δημητρακάκης Εμμανουήλ (2005) «Αεριοποίηση Βιομάζας για Παραγωγή Ενέργειας »
23. Γαγάνης Βασίλης (2005) « Η Καύση της Βιομάζας. Μηχανισμοί – Συστήματα – Ρυπαντές »
24. Μπατσάλας Αντώνιος (2004) « Πυρόλυση και Υγροποίηση της Βιομάζας »
25. Σακελλαρόπουλος (1994) «Αξιοποίηση Στερεών Καυσίμων για Ενεργειακούς Σκοπούς»
26. Ceylan K, Karaca H, Önal Y. Fuel 1999; 78: 1109
27. Russell NV, Beeley TJ, Man CK, Gibbins JR, Williamson J. Fuel Processing Technology 1998; 57: 113
28. Di Blasi C, Buoranno F, Branca C. Carbon 1999; 37: 1227
29. Adánez J, De Diego LF, García-Labiano F, Abad A, Abanades JC. Ind. Eng. Chem. Res. 2001; 40: 4317
30. <http://www.cres.gr>
31. Miles, T.R, T.R. Miles Jr, L.L.Baxter, R.W Bryers, B.M. Jenkins and L.L Oden (1996) “Boiler deposits from firing biomass fuels”, Biomass and Bioenergy, pp 125-138
32. Baxter L.L, T.R Miles, T.R Miles Jr, B.M Jenkins, T.Milne, D. Dayton, R.W Bryers and L.L.Oden (1998) “The behaviour of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences”, Fuel Processing Technology, pp 47-78, March

33. Obernberger I. (1998) “Decentralized biomass combustion: State of the art and future development”, *Biomass and Bioenergy*, pp 33-56
34. Dayton, D.C, B.M Jenkins, S.Q Turn, R.R Baker, R.B Williams, D.Belle-Oudry and L.M Hill (1999) “Release of inorganic constituents from leached biomass during thermal conversion”, *Energy & Fuels*, pp 860-870
35. Arvelakis S., C. Sotiriou, A. Moutsatsou and E.G Koukios (1999) “Prediction of the behaviour of biomass ash in fluidized bed combustors and gasifiers” *Journal of thermal analysis and calorimetry*, pp 1271-1278
36. Seggiani M. (1999) “Empirical correlations of the ash fusion temperatures and temperature of critical viscosity for coal and biomass ashes”, *Fuel* pp 1121-1125, July
37. Bapat, D.W, S.V. Kulkarni and V.P Bhandarkar (1997) “Design and operating experience on fluidised bed boiler burning biomass fuels with high alkali ash”, *Fluidized Bed Combustion*, pp 165-174
38. Hansen, L.A, F.J Frandsen, K.D Johansen and H.S Sorensen (1999) “Quantification of fusion in ashes from solid fuel combustion”, *Thermochimica acta*, pp 105-117
39. Zheng G, Kozinski JA. *Fuel* 2000; 79:181
40. Suelves I, Moliner R, Lázaro MJ. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2000; 55: 29
41. Zolin A, Jensen A, Jensen PA, Frandsen F, Johansen KD. *Energy & Fuels* 2001; 15: 1110.
42. Murphy M.L (1988) “Energy from Biomass and wastes XI” (D.L Klass, ed.), Institute of Gas Technology, Chicago, US, pp13, 19
43. Hansen J.L (1992) “Fluidized Bed Combustion of Biomass: an Overview”, in *Procs of Biomass Combustion Conference*, Reno, NV, pp 245-259
44. Mc Kendry P (2002) “Bioresource Technology” 83: 55-63
45. Belgiorno V, De Feo G, Della Rocca C, Napoli RMA (2003) “Waste Management” 23:1-15
46. Bridgwater A.V “The contribution of fast pyrolysis to bio-energy” 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Spain, 5-9 June 2000, Pages 45-48 2001 James & James (Science Publishers) Ltd
47. <http://physics4u.gr/energy/biomass.html>
48. <http://www.eere.energy.gov/consumerinfo/refbriefslab5.html>

49. Ιωάννης Κ. Καλδέλλης, Κοσμάς Α. Καββαδίας, εκδόσεις Αθ.Σταμούλης
«Εργαστηριακές Εφαρμογές Ήπιων Μορφών ενέργειας, Αιολική Ενέργεια,
Ηλιακή Ενέργεια, Υδάτινο Δυναμικό, Βιομάζα, Γεωθερμία»
50. Christopher J. Rivard, PhD Staff Microbiologist, Applied Biological Sciences
Branch, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado 80401, USA
“Comparison of High Solids anaerobic fermentation of selected biomass
feedstocks with processed municipal solid waste (RDF-MSW) for the production
of methane”
51. [http:// www.cres.gr/kape/news/deltia/forma_biogas.html](http://www.cres.gr/kape/news/deltia/forma_biogas.html)
52. “ Passive and low energy ecotechniques, the third international PLEA conference
edited by Arthur Bowen and Simos Yannas, Pergamon Press”
53. Steel KM, Patrick JW. Fuel 2001; 80: 2019

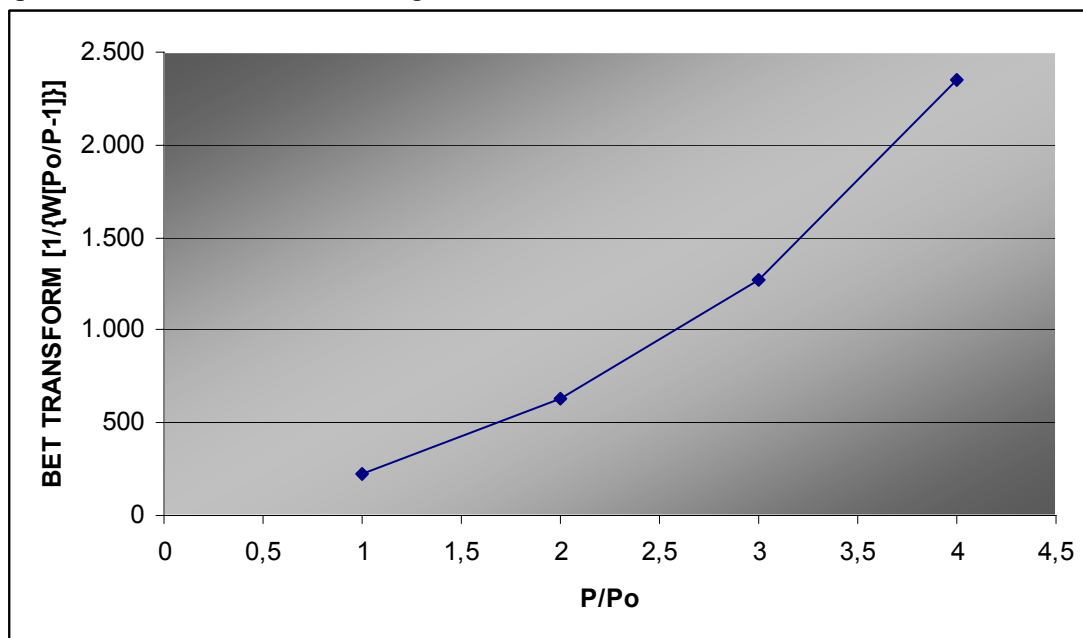
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Specific Surface Area = 0.71 m²/g



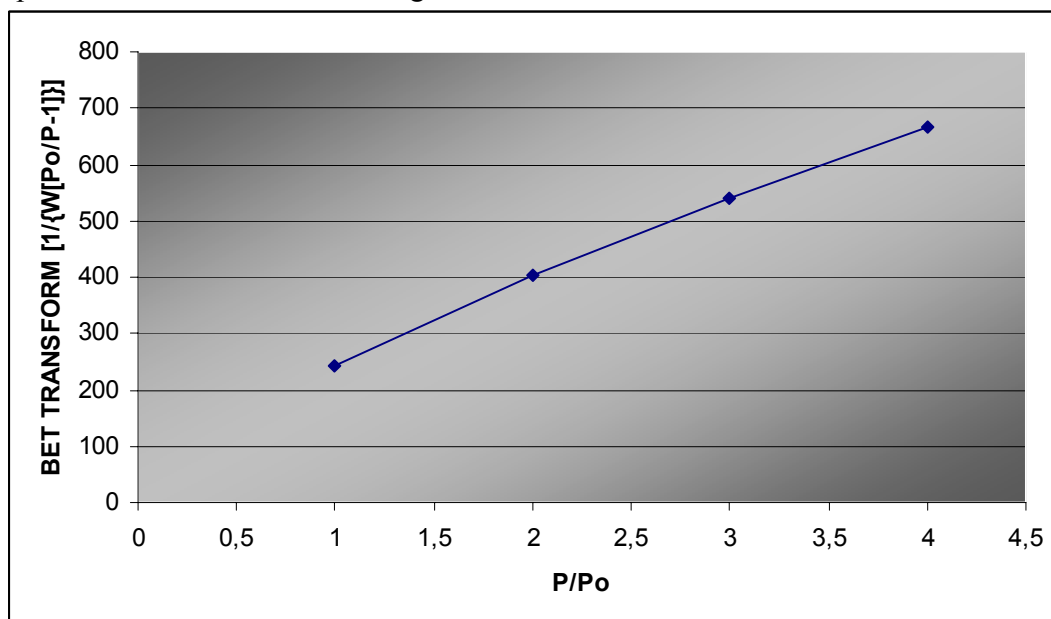
Multi-Point BET βαμβακιού

Specific Surface Area = 0.41 m²/g



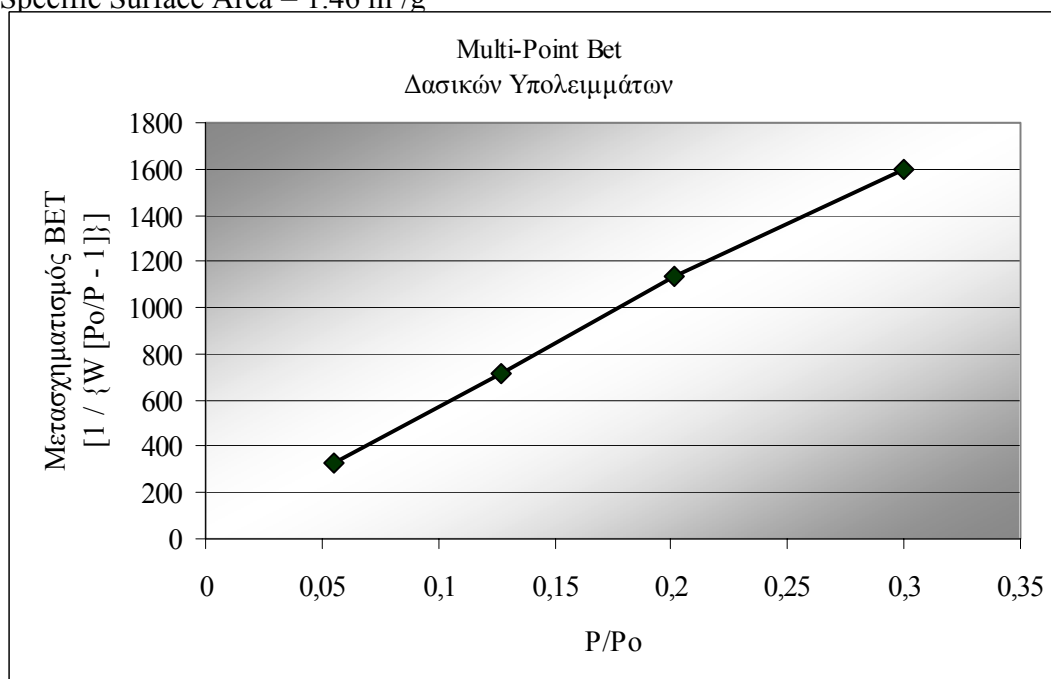
Multi-Point BET επεξεργασμένου με HCl βαμβακιού

Specific Surface Area = 1.83 m²/g



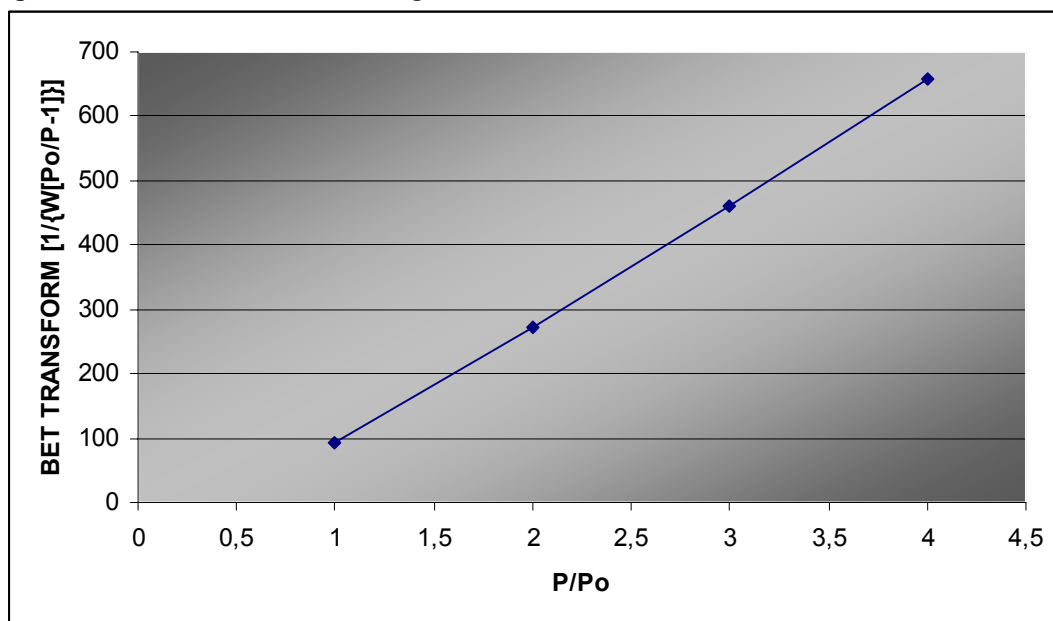
Multi-Point BET επεξεργασμένου με CH₃COOH βαμβακιού

Specific Surface Area = 1.46 m²/g



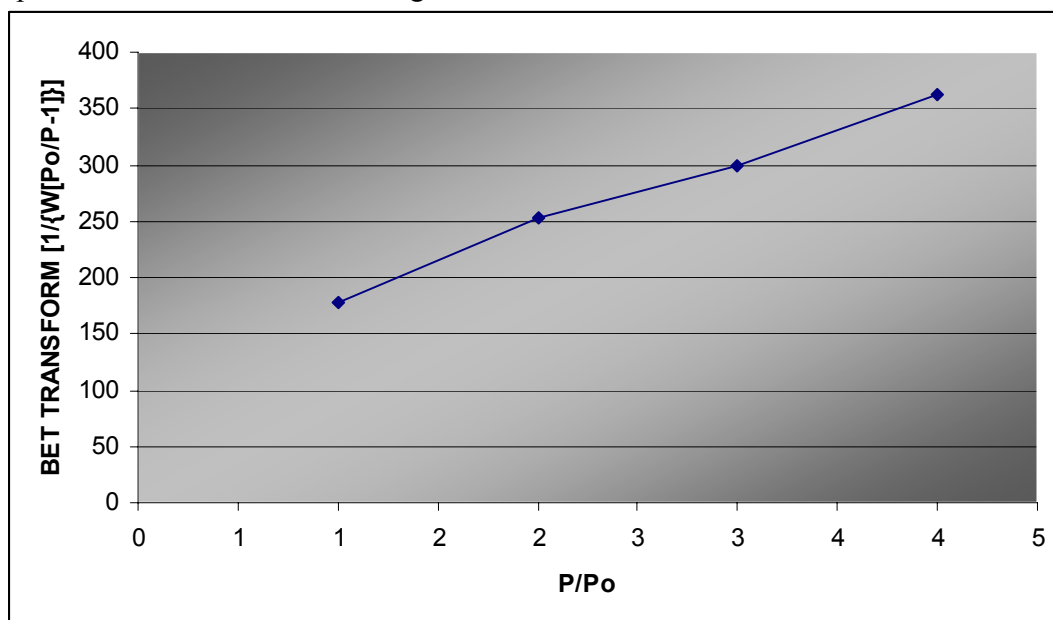
Multi-Point BET Υπολειμάτων ξύλου

Specific Surface Area = 1.42 m²/g



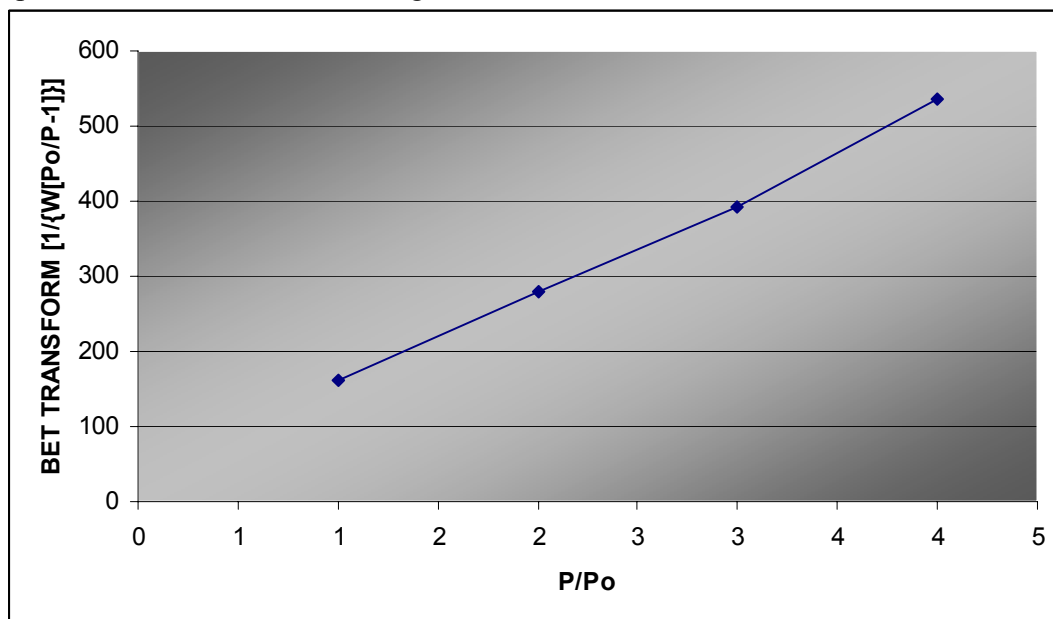
Multi-Point BET επεξεργασμένων με HCl υπολειμάτων ξύλου

Specific Surface Area = 3.90 m²/g



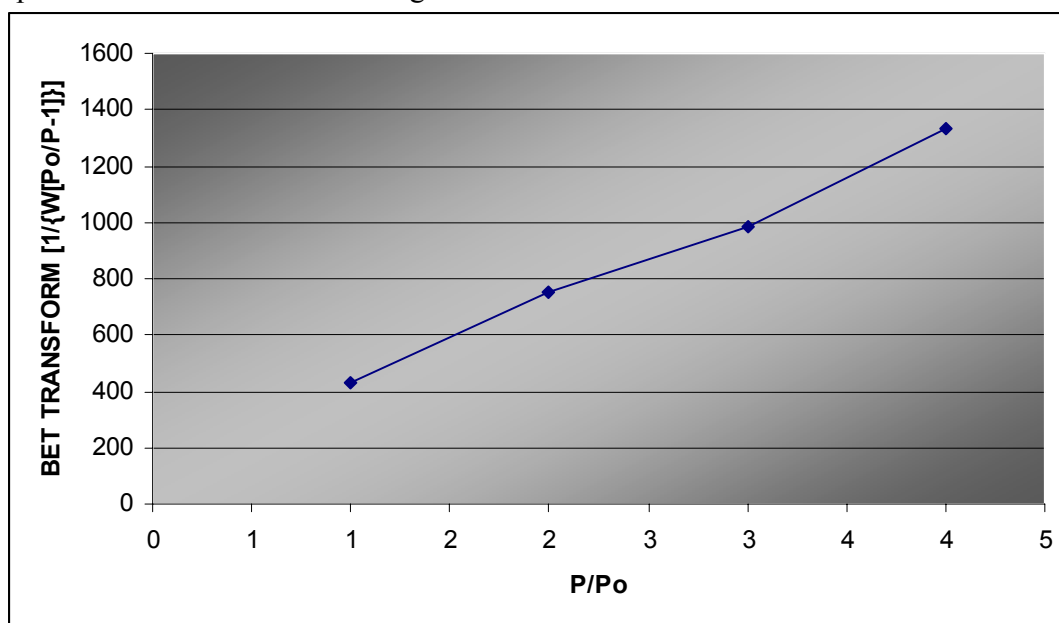
Multi-Point BET επεξεργασμένων με CH₃COOH υπολειμάτων ξύλου

Specific Surface Area = 2.18 m²/g



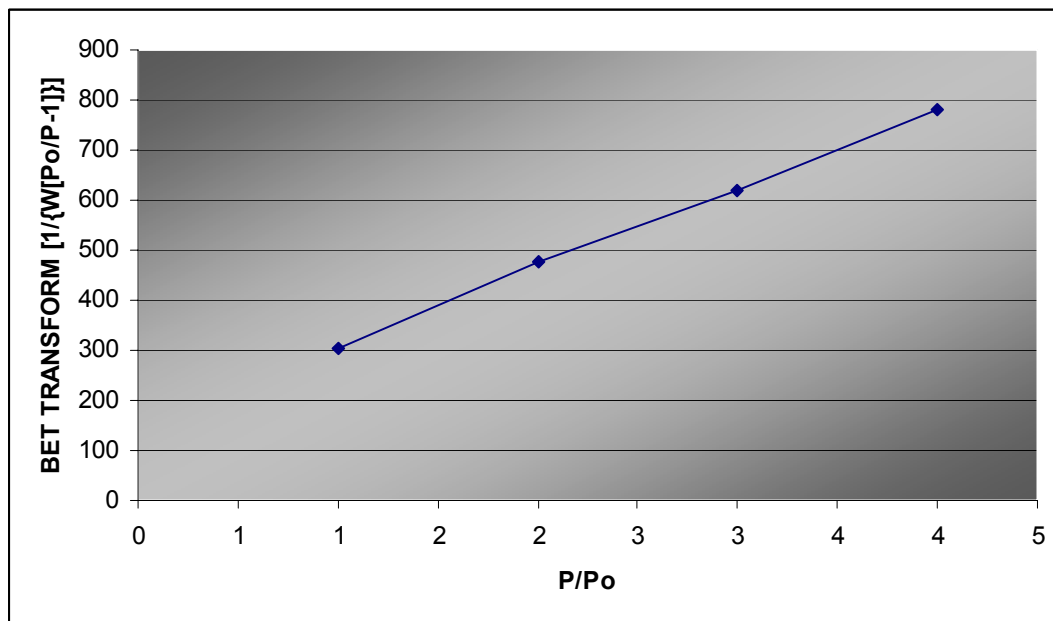
Multi-Point BET λιγνίτη

Specific Surface Area = 0.89 m²/g



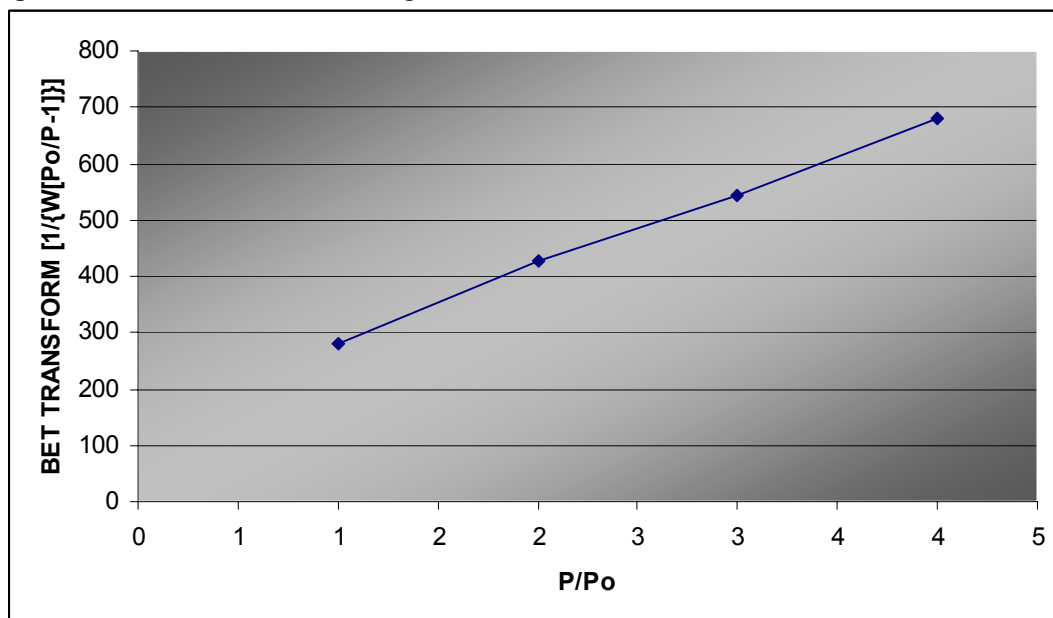
Multi-Point BET επεξεργασμένου με HCl / HF λιγνίτη

Specific Surface Area = 1.62m²/g



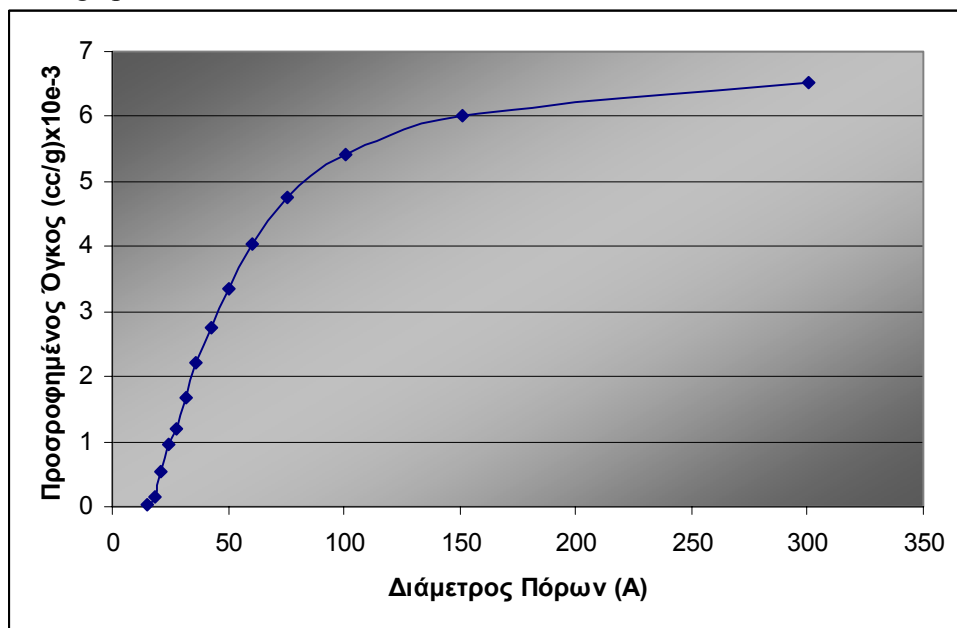
Multi-Point BET ξυλίτη

Specific Surface Area = 1.90m²/g



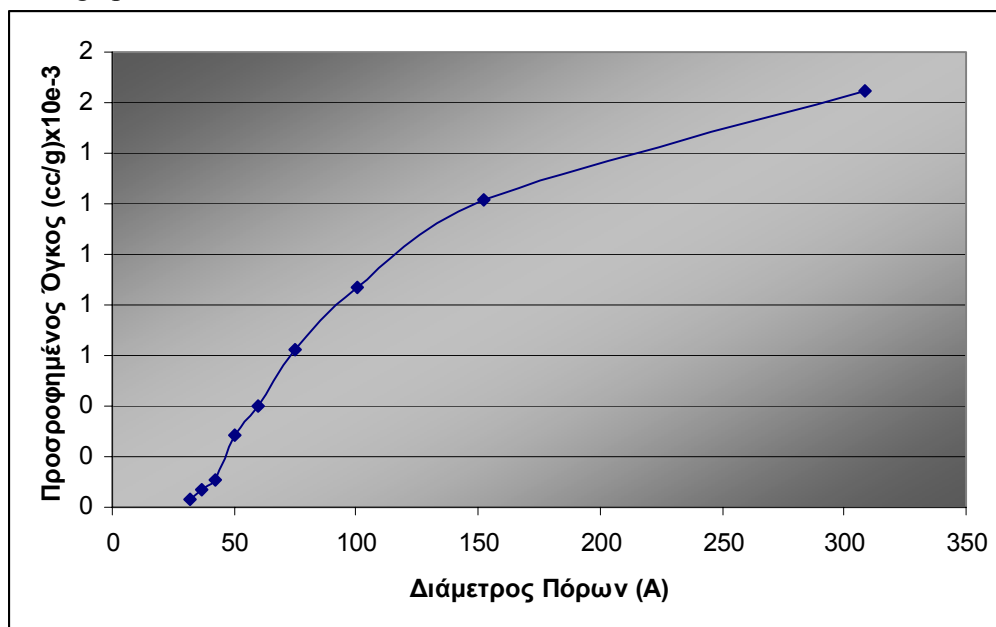
Multi-Point BET επεξεργασμένου με HCl / HF ξυλίτη

Total Pore Volume is 0.00390 cc/g
Average pore diameter is 557.957 Å.



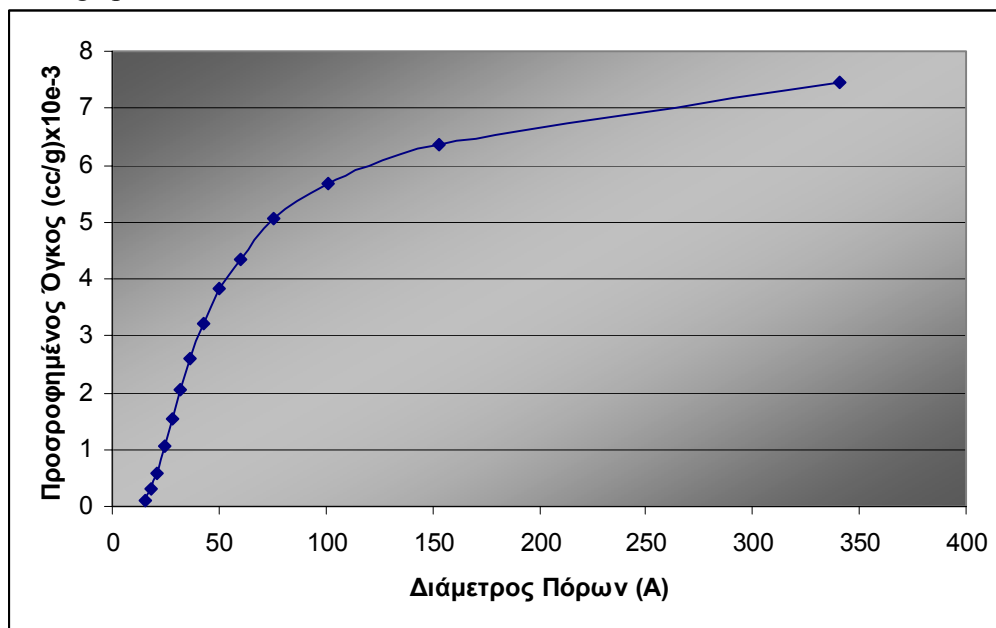
Κατανομή του προσροφημένου όγκου, σε σχέση με τη διάμετρο των πόρων για το βαμβάκι

Total Pore Volume is 0.00129 cc/g
Average pore diameter is 495.378 Å.



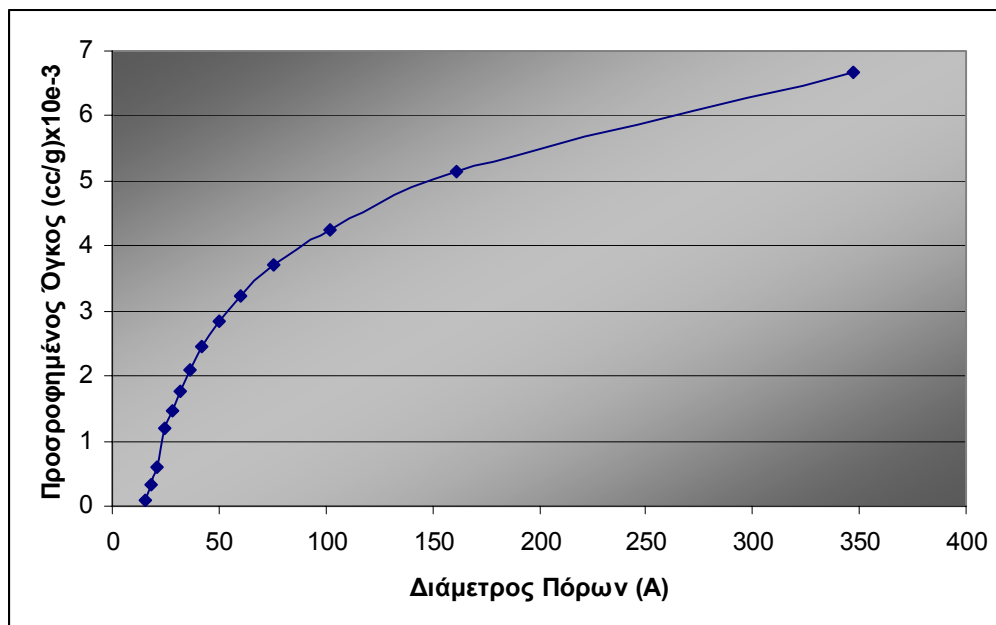
Κατανομή του προσροφημένου όγκου, σε σχέση με τη διάμετρο των πόρων για το επεξεργασμένο με HCl βαμβάκι

Total Pore Volume is 0.00530 cc/g
Average pore diameter is 809.762 Å.



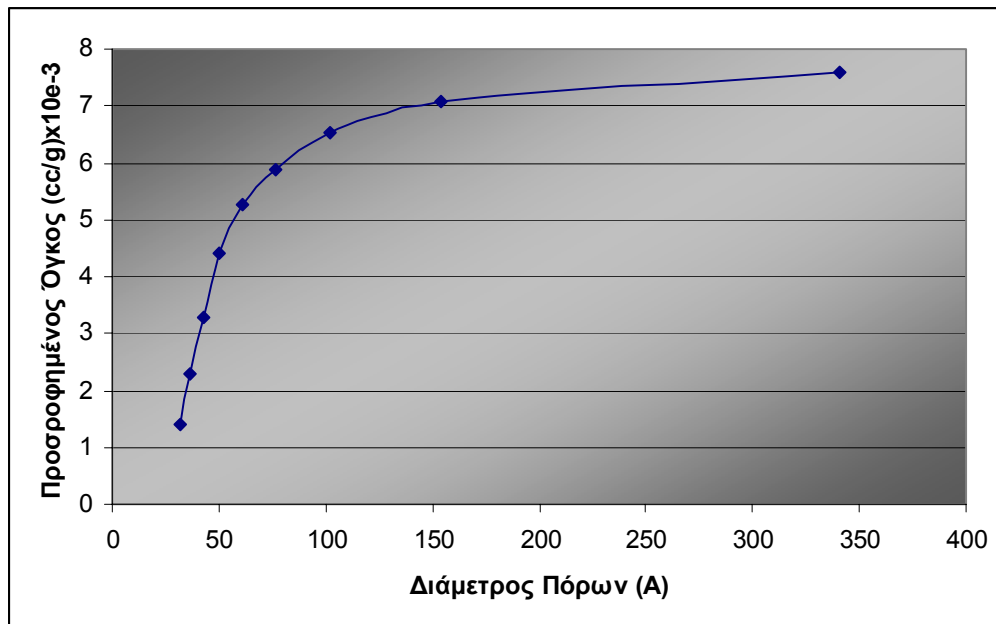
Κατανομή του προσροφημένου όγκου, σε σχέση με τη διάμετρο των πόρων για το επεξεργασμένο με CH_3COOH βαμβάκι

Total Pore Volume is 0.00492 cc/g
Average pore diameter is 549.938 Å.



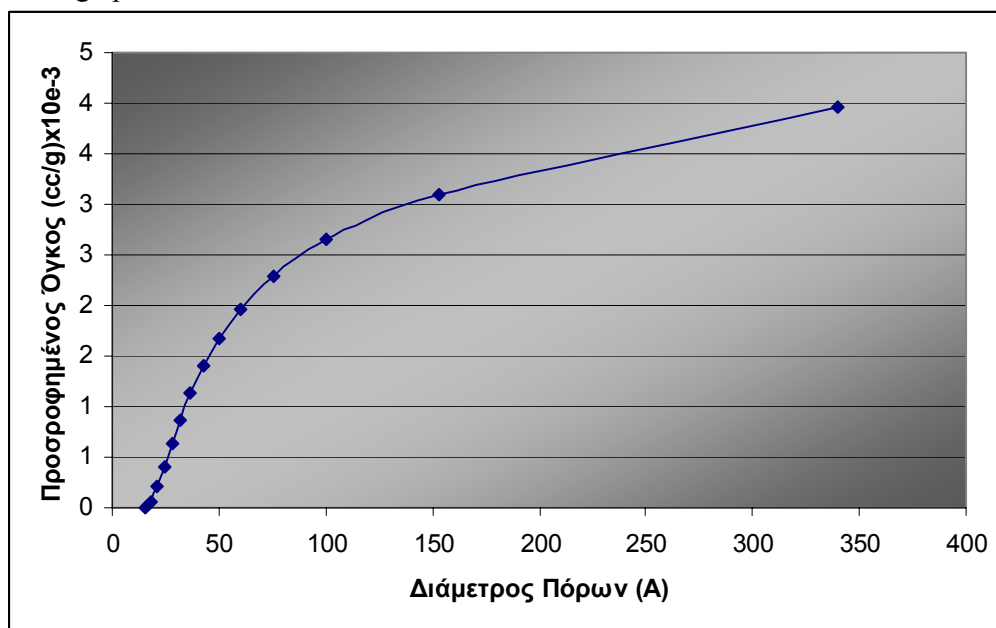
Κατανομή του προσροφημένου όγκου, σε σχέση με τη διάμετρο των πόρων για τον αρχικό λιγνίτη

Total Pore Volume is 0.00081 cc/g
Average pore diameter is 1146.941 Å.



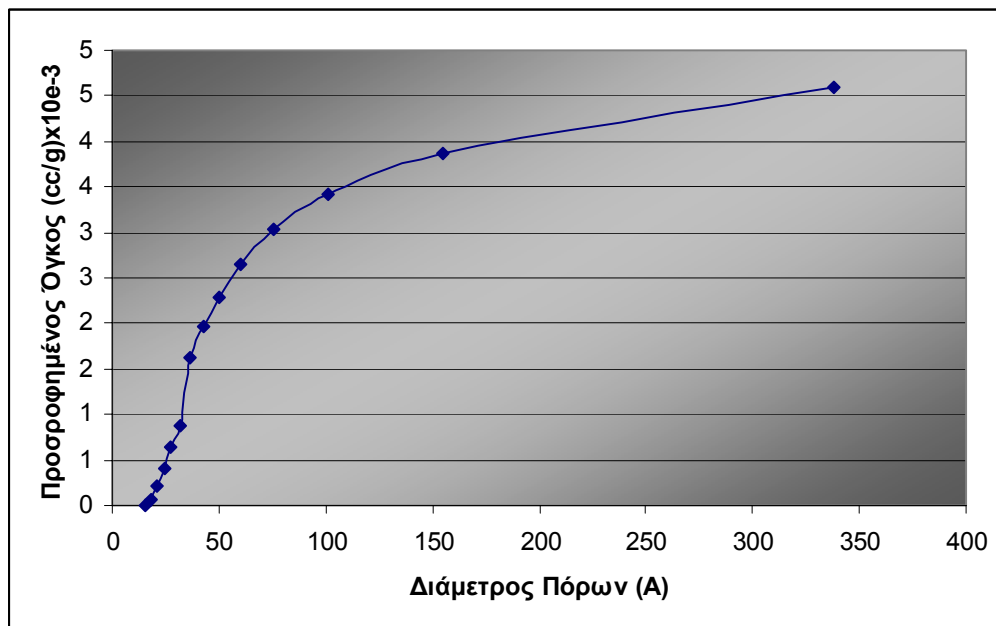
Κατανομή του προσροφημένου όγκου, σε σχέση με τη διάμετρο των πόρων για τον επεξεργασμένο με HCl / HF λιγνίτη

Total Pore Volume is 0.00286 cc/g
Average pore diameter is 651.406 Å.



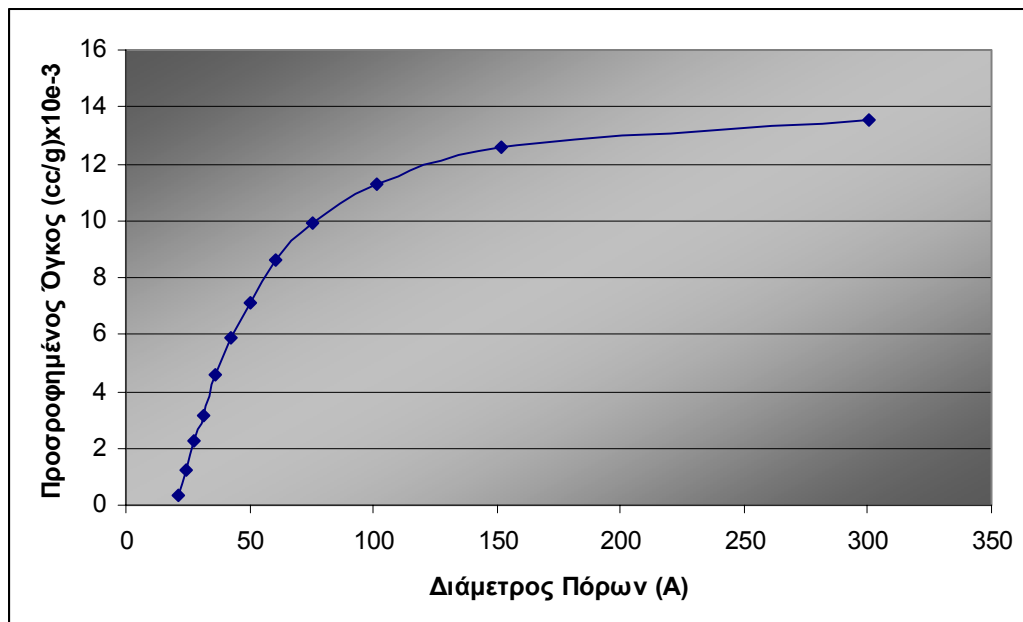
Κατανομή του προσροφημένου όγκου, σε σχέση με τη διάμετρο των πόρων για τον αρχικό ξυλίτη

Total Pore Volume is 0.00317 cc/g
Average pore diameter is 675.208 Å.



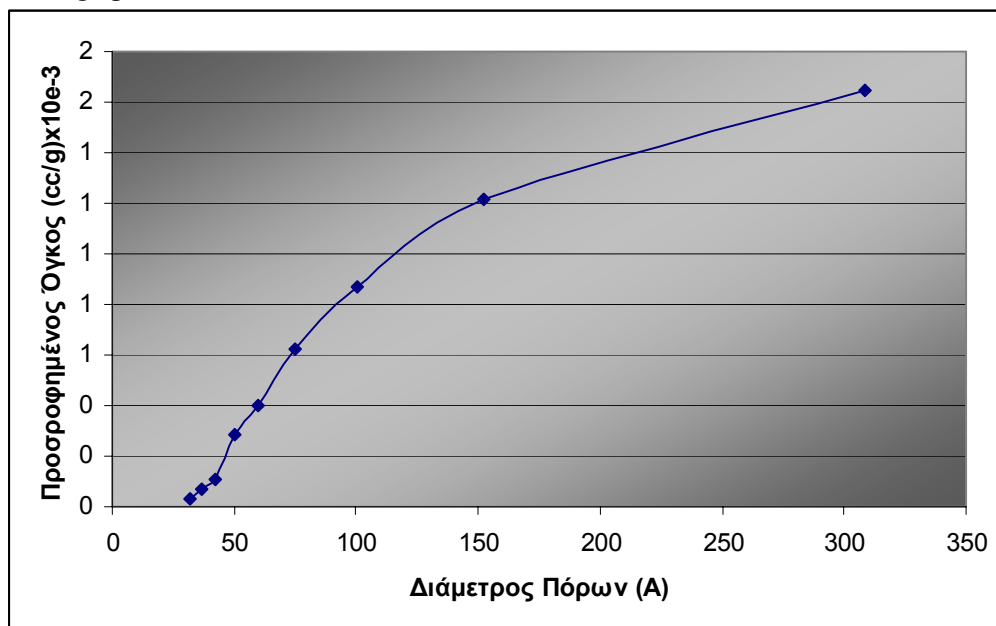
Κατανομή του προσροφημένου όγκου, σε σχέση με τη διάμετρο των πόρων για τον επεξεργασμένο με HCl / HF ξυλίτη

Total Pore Volume is 0.0022 cc/g
Average pore diameter is 451.7 Å.



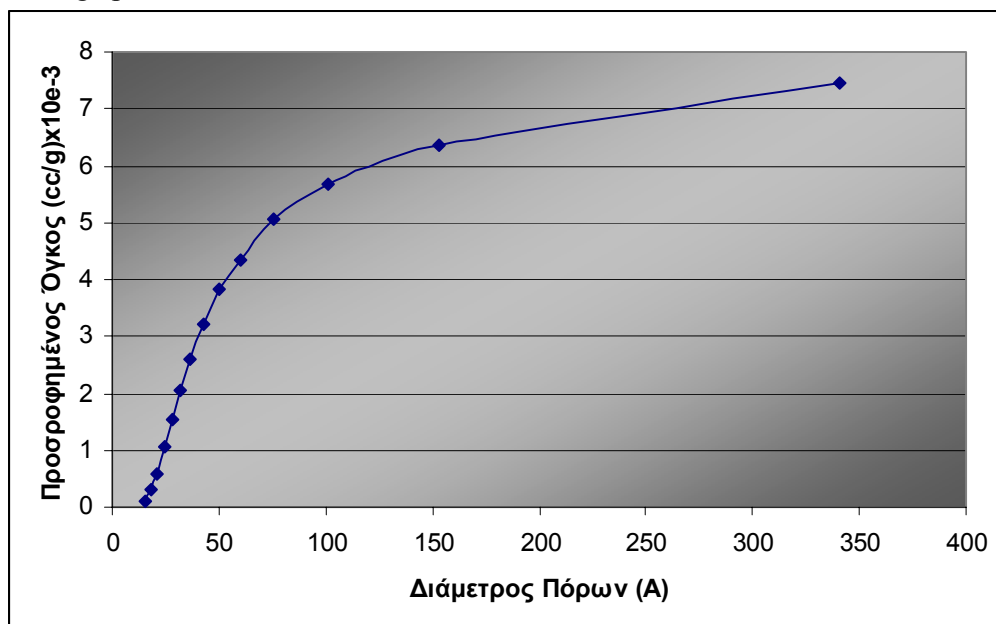
Κατανομή του προσροφημένου όγκου, σε σχέση με τη διάμετρο των πόρων για τα υπολείματα ξύλου

Total Pore Volume is 0.0019 cc/g
Average pore diameter is 422.1 Å.



Κατανομή του προσροφημένου όγκου, σε σχέση με τη διάμετρο των πόρων για τα επεξεργασμένα με HCl υπολείματα ξύλου

Total Pore Volume is 0.0088 cc/g
Average pore diameter is 514.569 Å.



Κατανομή του προσροφημένου όγκου, σε σχέση με τη διάμετρο των πόρων για τα επεξεργασμένα με CH₃COOH υπολείματα ξύλου