



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ

ΚΩΔΙΚΟΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΞΕΥΓΕΝΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΕΡΕΩΝ
ΚΑΥΣΙΜΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΞΥΛΟΥ ΚΑΤΕΔΑΦΙΣΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΥ ΞΥΛΟΥ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΜΕΣΩ
ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΚΑΙ
ΥΠΟ-ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ.

ΖΑΧΕΙΛΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

κα. ΒΑΜΒΟΥΚΑ ΔΕΣΠΟΙΝΑ, Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

κα. ΠΕΝΤΑΡΗ ΔΕΣΠΟΙΝΑ, Επικ. Καθηγήτρια

κ. ΣΦΑΚΙΩΤΑΚΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ, ΕΔΙΠ

ΧΑΝΙΑ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2022

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια και επιβλέπουσα μου κα Βάμβουκα Δέσποινα, για την άψογη και πάνω από όλα ανθρώπινη συνεργασία μας, καθώς και για τις χρήσιμες συμβουλές σε όλη την διάρκεια της παρούσας εργασίας.

Θα ήθελα επίσης, να ευχαριστήσω τον Δρ. Σφακιωτάκη Στέλιο για την πολύτιμη βοήθεια που μου πρόσφερε σε όλο το κομμάτι της επεξεργασίας δεδομένων.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα Πεντάρη Δέσποινα για την βοήθεια και της εύστοχες παρατηρήσεις της στη χημική ανάλυση.

Τέλος, επιθυμώ να πω ένα τεράστιο ευχαριστώ στους δικούς μου, ανθρώπους την οικογένεια μου, για την στήριξη τόσων χρόνων.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία μελετήθηκε η πυρόλυση, η καύση και η αεριοποίηση αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων. Στόχος ήταν να διερευνηθεί η θερμική τους συμπεριφορά, η μετατροπή τους σε αέριο καύσιμο και η σύσταση του παραγόμενου αερίου και των εκπομπών. Τα πειράματα εκτελέστηκαν σε σύστημα θερμοζυγού-φασματογράφου μάζας (TG-MS) σε μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, σε θερμοκρασιακό εύρος 25-1000°C.

Η πτητική ύλη των δειγμάτων ήταν υψηλή. Η τέφρα του ξύλου κατεδάφισης ήταν 20 φορές υψηλότερη από της μοριοσανίδας, αλλά η θερμογόνος δύναμη ήταν υψηλότερη.

Η διεργασία της πυρόλυσης εξελίχθηκε από 150-450°C με τη μοριοσανίδα να διασπάται σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Η αντιδραστικότητα του ξύλου κατεδάφισης ήταν λίγο υψηλότερη από της μοριοσανίδας. Η διεργασία της καύσης εξελίχθηκε από 150-550°C με περίπου διπλάσιο ρυθμό συγκριτικά με την πυρόλυση. Η μοριοσανίδα διασπάστηκε νωρίτερα και εμφάνισε μεγαλύτερη αντιδραστικότητα. Η διεργασία αεριοποίησης έλαβε χώρα μεταξύ 800-950°C, με κύριο προϊόν το μονοξείδιο του άνθρακα και μικρότερες ποσότητες νερού και υδρογόνου. Η αποσύνθεση του εξανθρακωμένου του ξύλου κατεδάφισης συνέβη με χαμηλότερο ρυθμό και η απόδοση ήταν περίπου 60%. Από την άλλη πλευρά η αντιδραστικότητα της μοριοσανίδας ήταν υψηλότερη και η απόδοση έφτασε το 96%.

Όταν το ξύλο κατεδάφισης αναμίχθηκε με τη μοριοσανίδα σε ποσοστά 50%, η θερμοχημική αντιδραστικότητα ενισχύθηκε τόσο κατά τη διεργασία της πυρόλυσης, όσο και κατά τη διεργασία της καύσης. Το μείγμα παρουσίασε φαινόμενα συνέργειας των συστατικών του. Οι εκπομπές SO₂, NO_x και υδρογονανθράκων ήταν πολύ χαμηλές.

Πίνακας περιεχομένων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	7
2.1 Ο Ρόλος της Βιομάζας στην Παγκόσμια Παραγωγή Ενέργειας	7
2.2 Υπολειμματικές Μορφές Βιομάζας	10
2.2.1. Διαθεσιμότητα και ενεργειακό δυναμικό	10
2.2.2. Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά βιομαζικών υλικών	13
2.3. Τεχνολογίες Ενεργειακής Αξιοποίησης Βιομάζας	16
2.3.1. Πυρόλυση	16
2.3.2. Καύση	16
2.3.3. Αεριοποίηση	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	22
3.1 Δείγματα – Επεξεργασία-Χαρακτηρισμός	22
3.1.1 Άλεση, κοκκομετρική ανάλυση, δημιουργία μιγμάτων	22
3.1.2 Αναλύσεις καυσίμου	23
3.2 Πειραματική Διάταξη και Διαδικασία	26
3.2.1 Σύστημα θερμικής ανάλυσης TG/DTG με φασματογράφο μάζας MS	28
3.2.2 Παράμετροι λειτουργίας και μεθοδολογία πειραμάτων πυρόλυσης, καύσης και αεριοποίησης	30
3.2.3 Ανάλυση προϊόντων των θερμικών διεργασιών	30
3.2.4 Επεξεργασία θερμογραφημάτων	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	32
4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων	32
4.1.1. Προσεγγιστική ανάλυση	32
4.1.2. Στοιχειακή ανάλυση	32
4.1.3. Ορυκτολογική και χημική ανάλυση τέφρας	33
4.2. Πυρόλυση Δειγμάτων και Μιγμάτων	39
4.2.1 Θερμική συμπεριφορά	39
4.2.2 Χαρακτηριστικές παράμετροι	39
4.2.3 Προϊόντα πυρόλυσης	40
4.3. Καύση Δειγμάτων και Μιγμάτων	42
4.3.1 Θερμική συμπεριφορά	42
4.3.2 Χαρακτηριστικές παράμετροι	43

4.3.3 Προϊόντα καύσης.....	43
4.4. Αεριοποίηση Δειγμάτων και Μιγμάτων.....	46
4.4.1 Θερμική συμπεριφορά.....	46
4.4.2 Χαρακτηριστικές παράμετροι	46
4.4.3 Προϊόντα αεριοποίησης	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	49
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	50

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η συνεχής αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας και η αύξηση του πληθυσμού, τα περιορισμένα αποθέματα ορυκτών καυσίμων και η συσχέτισή τους με τα περιβαλλοντικά προβλήματα και την κλιματική αλλαγή, παγκοσμίως, οδήγησαν στην ανάπτυξη ανανεώσιμων πηγών και τεχνολογιών ενέργειας. Μεταξύ των πηγών ενέργειας χαμηλών εκπομπών άνθρακα, η βιομάζα, η οποία αντιπροσωπεύει περίπου το 15% του παγκόσμιου ενεργειακού εφοδιασμού, είναι πολύ ελκυστική λόγω της αφθονίας της, του χαμηλού κόστους και της ικανότητάς της να μειώνει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Η βιομάζα καλύπτει ένα ευρύ φάσμα υλικών, όπως γεωργικά και δασικά υπολείμματα, βιομηχανικά και αστικά απόβλητα και αποκλειστικά ενεργειακές καλλιέργειες.

Πρόσφατα, η Ευρωπαϊκή Ένωση παρήγαγε περίπου 53 εκατομμύρια τόνους αποβλήτων ξύλου, με το ξύλο κατασκευών και κατεδαφίσεων να αντιπροσωπεύει περίπου το 30%. Δεδομένων των πολιτικών της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την ανακύκλωση, την επαναχρησιμοποίηση και την αξιοποίηση των αποβλήτων, καθώς και των αναγκών της αγοράς για διαφοροποίηση ενόψει της παγκόσμιας ενεργειακής κρίσης, η θερμική επεξεργασία αυτών των στερεών υλικών αποβλήτων για ανάκτηση ενέργειας γίνεται όλο και πιο ελκυστική ως επιλογή διάθεσης.

Στόχος στην συγκεκριμένη διπλωματική ήταν να διερευνηθεί η θερμική συμπεριφορά των δειγμάτων ξύλου κατεδάφισης, μοριοσανίδας και μείγματος αυτών σε ποσοστό 50% των συστατικών του, κατά τις διεργασίες πυρόλυσης, καύσης και αεριοποίησης. Επίσης, αντικείμενο της μελέτης ήταν η ανάλυση του εκάστοτε παραγόμενου αερίου και των εκπομπών. Τα πειράματα εκτελέστηκαν σε σύστημα θερμοζυγού-φασματογράφου μάζας (TG-MS) σε μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, σε θερμοκρασιακό εύρος 25-1000°C. Τα αντιδρώντα αέρια ήταν άζωτο, αέρας και διοξείδιο του άνθρακα για τις διεργασίες πυρόλυσης, καύσης και αεριοποίησης, αντίστοιχα. Υπολογίστηκαν οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες σε κάθε θερμοδιάγραμμα, οι ρυθμοί των αντιδράσεων και η αντιδραστικότητα κάθε δείγματος.

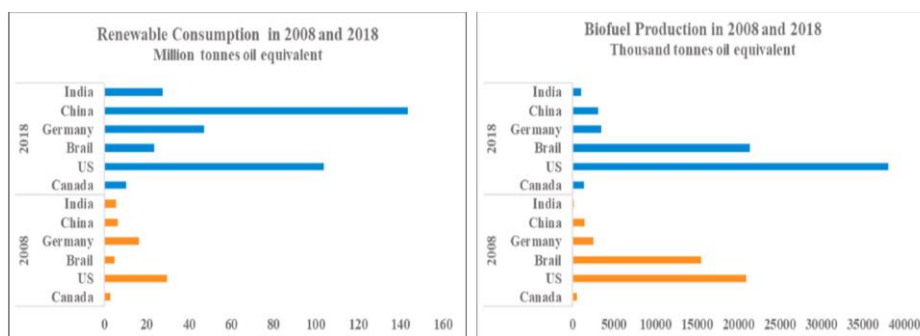
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Ο Ρόλος της Βιομάζας στην Παγκόσμια Παραγωγή Ενέργειας

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την κάλυψη της μελλοντικής ενεργειακής ζήτησης. Δεδομένης τόσο της συνεχιζόμενης αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού, όσο και της ανάπτυξης των συνθηκών κλιματικής αλλαγής, είναι ολοένα και πιο επιτακτική η ανάπτυξη μεθόδων παραγωγής βιώσιμης βιομάζας για να επιτραπεί η δημιουργία μιας ακμάζουσας και βιώσιμης βιοοικονομίας. Βιομάζα είναι ένα οργανικό, μη ορυκτό υλικό βιολογικής προέλευσης, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή θερμότητας ή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [18].

Η παραγωγή βιομάζας και οι δυνατότητές της να παράγει ανανεώσιμη βιοενέργεια ποικίλλει μεταξύ των χωρών ανάλογα με τη γεωγραφία, τη διαθεσιμότητα πόρων, τη βιοποικιλότητα, την τεχνολογία και την οικονομία. Υπολογίζεται ότι η βιομάζα θα μπορούσε να παρέχει ηλεκτρική ενέργεια 3000 TWh έως το 2050 και θα μπορούσε να εξοικονομήσει 1,3 Bt ισοδύναμου εκπομπών CO₂ [4].

Κατά την τελευταία δεκαετία, τα πρότυπα κατανάλωσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές έχουν αλλάξει δραστικά παγκοσμίως. Η κατανάλωση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας της Κίνας έχει αυξηθεί κατά 20 φορές από το 2008, ωστόσο, πολύ χαμηλότερες αλλά σημαντικές αυξήσεις σημειώθηκαν επίσης στις ΗΠΑ, τη Γερμανία, τον Καναδά και την Ινδία (Εικ.2.1 αριστερά). Ομοίως, η αυξανόμενη ζήτηση για βιοκαύσιμα, ως εναλλακτικές πηγές των συμβατικών καυσίμων, οδήγησε τελικά στην αυξημένη παραγωγή τους παγκοσμίως. Ωστόσο, μεταξύ των χωρών, οι ΗΠΑ συνεισφέρουν το μεγαλύτερο μερίδιο στην παραγωγή βιοκαυσίμων, ακολουθούμενες από τη Βραζιλία και τη Γερμανία (Εικ.2.1 δεξιά).



Εικόνα 2.1 Κατανάλωση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (αριστερά) και παραγωγή βιοκαυσίμων (δεξιά) το 2008 και το 2018 σε όλο τον κόσμο [12].

Η Ευρωπαϊκή Ένωση και οι ΗΠΑ έχουν καθορίσει πολιτικές για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Οι στόχοι αυτών των πολιτικών είναι η αύξηση των μεριδίων παραγωγής ενέργειας από ξυλώδη βιομάζα και άλλες πηγές ανανεώσιμης ενέργειας. Οι κύριες ρυθμιστικές πολιτικές, η οδηγία για τη Στρατηγική για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) στην ΕΕ και τα πρότυπα χαρτοφυλακίου ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (RPS) στις ΗΠΑ, παρέχουν μεγαλύτερη ευελιξία στην επίτευξη των ενεργειακών στόχων. Οι έρευνες των πολιτικών για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας δείχνουν ότι η αποτελεσματικότητα των υφιστάμενων πολιτικών μπορεί να διαταραχθεί από άλλες ενεργειακές πολιτικές. Η επιδότηση συστημάτων μετατροπής βιοκαυσίμων χαμηλής απόδοσης, ή η χρήση πρώτων υλών που προκαλούν μόνο οριακές μειώσεις εκπομπών αερίων θερμοκηπίου, ενδέχεται να μην είναι η πιο αποτελεσματική χρήση των δημόσιων πόρων, που διαφορετικά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη πιο αποτελεσματικής μετατροπής της βιομάζας. Οι πολιτικές για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, συμπεριλαμβανομένων των πολιτικών για την ξυλώδη βιομάζα, πρέπει να θεσπιστούν περαιτέρω και προηγμένες προσεγγίσεις για τις περιβαλλοντικές ανάγκες να επανεκτιμηθούν διεξοδικά.

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (41 % της συνολικής παραγωγής ενέργειας της ΕΕ) ήταν η μεγαλύτερη πηγή που συνέβαλε στην παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας στην ΕΕ το 2020. Ωστόσο, η παραγωγή ενέργειας είναι πολύ διαφορετική από το ένα κράτος μέλος στο άλλο. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι η αποκλειστική πηγή πρωτογενούς παραγωγής στη Μάλτα και αντιπροσωπεύουν την κύρια πηγή σε ορισμένα κράτη μέλη, με μερίδια άνω του 95 % στη Λετονία, την Πορτογαλία και την Κύπρο [19].

Η παγκόσμια παραγωγή ενέργειας από βιομάζα τα τελευταία χρόνια και η ποσότητα κατανάλωσης της αναφέρονται στον παρακάτω Πίνακα 2.1. Τα δεδομένα είναι βασισμένα Energy Information Administration –EIA.

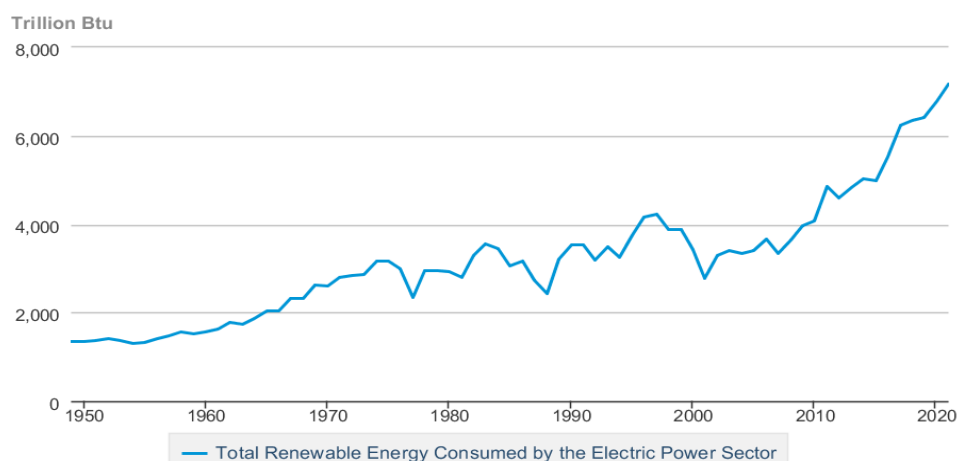
Πίνακας 2.1 Παγκόσμια παραγωγή-κατανάλωση ενέργειας με βιομάζα [20].

Παραγωγή(trillion btu)			Κατανάλωση(trillion btu)
	Ξύλο	Συνολική βιομάζα	Συνολική βιομάζα
2020	2.717	4.805	4.640
2021	2.207	4.998	4.835
Φεβρουάριος 2022	172	396	372

Η βιομάζα σαν ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, είναι ικανή να καταναλωθεί σε τομείς οικιστικούς, εμπορικούς, βιομηχανικούς, μεταφορών, καθώς και ηλεκτρικής ενέργειας (Πίνακας 2.2) [5]. Η κατανάλωση βιομάζας για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από το 1950 έως το 2020, παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1, με δεδομένα από το Energy Information Administration –EIA.

Πίνακας 2.2 Κατανάλωση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε διάφορους τομείς το έτος 2021 (trillion btu) [20].

	Οικιστικοί τομείς	Εμπορικοί τομείς
Ξύλο	463,779	82,704
Συνόλο βιομάζας	440,779	146,762
	Βιομηχανικοί τομείς	Τομείς μεταφορών
Ξύλο	1342,008	
Σύνολο Βιομάζας	2312,701	1476,946
	Ηλεκτρική Ενέργεια	
Ξύλο	198,99	
Σύνολο Βιομάζας	434,674	



Source: U.S. Energy Information Administration

Σχήμα 2.1 Χρονολογική κατανάλωση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [20].

Η στερεή βιομάζα για ενεργειακούς σκοπούς παρουσιάζει ευνοϊκά χαρακτηριστικά, όπως ανανεώσιμες δυνατότητες, ουδετερότητα ως προς τις εκπομπές CO₂, ευελιξία, υψηλή αντιδραστικότητα, υψηλή ειδική επιφάνεια και, για ορισμένους τύπους βιομάζας, χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο και τέφρα, τοπική διαθεσιμότητα και χαμηλό κόστος. Ωστόσο, παρουσιάζει τα ακόλουθα μειονεκτήματα σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα: χαμηλή θερμαντική αξία, χαμηλή χύδην πυκνότητα, χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα και υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία. Αυτά τα μειονεκτήματα μπορούν να παρακαμφθούν με την αναβάθμιση της βιομάζας.

2.2 Υπολειμματικές Μορφές Βιομάζας

Γενικά, υπολειμματική βιομάζα για ενεργειακούς σκοπούς μπορεί να ληφθεί από: υπολειμματική οργανική ύλη που εξάγεται από δάση και ακαλλιέργητες εκτάσεις, απόβλητα και υπολείμματα που παράγονται σε βιομηχανικές, γεωργικές και δασικές δραστηριότητες και από αστικά απόβλητα. Χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον απευθείας από τη βιομηχανία (π.χ. ροκανίδια, φλοιός ή κέλυφος ξηρών καρπών), για παραγωγή θερμότητας. Επίσης χρησιμοποιούνται αναβαθμισμένα στερεά βιοκαύσιμα (π.χ. πέλλετ, ξυλάνθρακας ή υπολειμματική βιομάζα). Ένας από τους λόγους για τη χρήση αναβαθμισμένης βιομάζας είναι η αποδοτικότητα. Σε ορισμένες βιομηχανίες (π.χ. σίδηρος και χάλυβας) δεν είναι αποτελεσματική η χρήση ακατέργαστης βιομάζας.

Επομένως, υφίσταται θερμική επεξεργασία που αυξάνει την ενεργειακή της πυκνότητα. Ένας άλλος λόγος για την αναβάθμιση της βιομάζας είναι ότι είναι ευκολότερη και φθηνότερη η μεταφορά και αποθήκευση της, εάν έχει προηγουμένως συμπιεστεί υπό μορφή πελλετών, κάτι που είναι ιδιαίτερα σημαντικό, όταν η βιομάζα καταναλώνεται σε τόπο διαφορετικό από αυτόν της παραγωγής της.

2.2.1. Διαθεσιμότητα και ενεργειακό δυναμικό

Ένας σημαντικός παράγοντας για την αξιοποίηση της βιομάζας από τη βιομηχανία είναι η τιμή της. Υπάρχει μεγάλη διακύμανση των τιμών, ανάλογα με την τοποθεσία του ενεργειακού συστήματος ή τον τύπο βιομάζας, την ποιότητα και την ποσότητα που αποκτήθηκε. Κάθε είδος βιομάζας έχει συγκεκριμένη απόδοση, εξαρτώμενη από το κλίμα, το έδαφος αλλά και άλλους παράγοντες. Στην περίπτωση του ξύλου, ο μέσος όρος της κατώτερης θερμογόνου δύναμης (LHV) είναι 18 MJ / kg. Η μέθοδος υπολογισμού των ποσοτήτων της διαθέσιμης βιομάζας είναι η ακόλουθη [21]:

- ❖ Σύντομη περιγραφή της πρωτογενούς παραγωγής (γεωργία, δάση, κτηνοτροφία) σε επίπεδο Περιφέρειας και Νομού.
- ❖ Αναφορά στις γεωργικές και δασικές εκτάσεις
- ❖ Αναφορά στις αποδόσεις σε γεωργικά και δασικά προϊόντα. Οι αποδόσεις έχουν υπολογιστεί ως ο μέσος όρος των τελευταίων πέντε ετών.

- ❖ Καθορισμός των διαφόρων τύπων βιομάζας, οι οποίοι θα εξασφαλίσουν τη τροφοδοσία της μονάδας για παραγωγή βιοενέργειας
- ❖ Αναγνώριση και προσδιορισμός των εμπλεκόμενων φορέων στην υλοποίηση μιας μονάδας παραγωγής βιοενέργειας
- ❖ Καθορισμός μιας σειράς ρεαλιστικών παραδοχών, βάσει των οποίων εξάχθηκαν ποσοτικές εκτιμήσεις για τις συνολικές (θεωρητικό δυναμικό) και τις πραγματικά διαθέσιμες (τεχνικό δυναμικό) ποσότητες κάθε συγκεκριμένου τύπου βιομάζας.

Η εκτίμηση του δυναμικού επηρεάζεται από την αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, την εξέλιξη διατροφικών συνηθειών, τη διαθεσιμότητα νερού στις διάφορες περιοχές του πλανήτη, και την παραγωγικότητα της διατροφικής γεωργίας, τη γεωγραφική κατανομή της παραγωγής τροφής και τα οικονομικά του παγκόσμιου εμπορίου. Μια εκτίμηση του παγκόσμιου τεχνικού δυναμικού βιομάζας σήμερα παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.3. Ανάλογα το είδος της υπολειμματικής βιομάζας, υπολογίζεται η ελάχιστη και η μέγιστη ποσότητα σε ΤΙΠ (τόνος ισοδύναμου πετρελαίου). Δηλαδή εκτιμάται περίπου στο 25-250 % του παγκόσμιου ενεργειακού ισοζυγίου (με ποιο πιθανή εκτίμηση στο 50-150%).

Πίνακας 2.3. Δυναμικό βιομάζας στον κόσμο [20,19].

Είδος υπολειμματικής βιομάζας	Ελάχιστη- Μέγιστη Ποσότητα (Τ.Ι.Π)
Ενεργειακές καλλιέργειες σε υφισταμένη αγροτική γη	0-17.000
Ενεργειακές καλλιέργειες σε οριακή γη	1.500-2.500
Αγροτικά υπολείμματα	500-1.500
Ζωικά απόβλητα	100-1.500
Αστικά απόβλητα/απορρίμματα	100-1.500
ΣΥΝΟΛΟ	2.700-24.000

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, το τεχνικό δυναμικό βιομάζας όπως αναγράφεται στον Πίνακα 2.4, κυμαίνεται από 350 – 1.600 Τ.Ι.Π (20 -85 % του ενεργειακού της ισοζυγίου), από τα οποία 10-30% αναμένεται να προέλθουν από απορρίμματα/υπολείμματα και απόβλητα (τα τελευταία αποτελούν το 8-10 % του ενεργειακού της ισοζυγίου).

Πίνακας 2.4. Δυναμικό βιομάζας στην Ευρωπαϊκή Ένωση [20].

Είδος υπολειμματικής βιομάζας	Ποσότητα (Τ.Ι.Π./ % του Εν.Ισοζ.)
Ενεργειακές καλλιέργειες σε υφισταμένη αγροτική γη	1200 / 65
Ενεργειακές καλλιέργειες σε οριακή γη	200 / 10
Αγροτικά υπολείμματα/ ζωικά απόβλητα	105 / 5
Αστικά απορρίμματα	95 / 5
Αστικά απόβλητα	5 / 0,2

Στην Ελλάδα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.5, το συνολικό τεχνικό δυναμικό βιομάζας στην χώρα μπορεί να ανέλθει στους 25 Τ.Ι.Π. ή 75% του ενεργειακού ισοζυγίου.

Πίνακας 2.5. Δυναμικό βιομάζας στην Ελλάδα [20].

Είδος υπολειμματικής βιομάζας	Ποσότητα (Τ.Ι.Π./ % του Εν.Ισοζ.)
Ενεργειακές καλλιέργειες σε υφισταμένη αγροτική γη	16 / 45
Ενεργειακές καλλιέργειες σε οριακή γη	3,5 / 10
Αγροτικά υπολείμματα	2,7 / 8
Ζωικά απόβλητα	1,2 / 3,6
Αστικά απόβλητα	0,1 / 0,3
Αστικά απορρίμματα	2 / 5,5
ΣΥΝΟΛΟ	25 / 75

Εκτιμάται ότι στην Ευρώπη, το 2030 η συνολική διαθέσιμη ενέργεια από τη δασική βιομάζα θα κυμαίνεται μεταξύ 119-186 Τ.Ι.Π. Σημαντική μελλοντική συμβολή στη διαθεσιμότητα βιομάζας θα μπορούσε να προκύψει από τη γεωργία και τις δασικές ενεργειακές καλλιέργειες. Εκτιμάται επίσης, ότι το 2030 το ευρωπαϊκό δυναμικό παραγωγής γεωργικής βιομάζας θα παραμείνει αναξιοποίητο, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η ζήτηση βιοενέργειας θα είναι σαφώς χαμηλότερη από το δυναμικό.

Τέλος, σύμφωνα με τη μηνιαία ανασκόπηση ενέργειας για το Φεβρουάριο 2022 από το Energy Information Administration –EIA εκτιμάται ότι η συνολική παραγωγή ενέργειας από βιομάζα ήταν 896 Trillion Btu, ενώ αντίστοιχα, η συνολική κατανάλωση ενέργειας από βιομάζα υπολογίστηκε στα 372 Trillion Btu. Για το έτος 2021, εκτιμάται ότι η συνολική παραγωγή ενέργειας από βιομάζα ήταν 4998 Trillion Btu ενώ αντίστοιχα, η συνολική κατανάλωση ενέργειας από βιομάζα υπολογίστηκε στα 4835 Trillion Btu. Επίσης, σύμφωνα με τον EIA η παραγωγή βιοκαυσίμων παγκοσμίως για το 2018 υπολογίστηκε στα 2612 Mb/d (Millions of barrels per day), ενώ για την Ελλάδα υπολογίστηκε στα 3,1 Mb/d. Η κατανάλωση βιοκαυσίμων, αντίστοιχα, υπολογίστηκε παγκοσμίως για το 2018 στα 2529 Mb/d και για την Ελλάδα στα 3,7 Mb/d.

2.2.2. Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά βιομαζικών υλικών

Για να χρησιμοποιηθεί η στερεά βιομάζα ως καύσιμο, απαιτείται η γνώση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων καύσης [13]. Οι ιδιότητες που θεωρούνται οι πιο σημαντικές όσον αφορά τη θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας είναι: η στοιχειακή σύνθεση, η περιεκτικότητα σε τέφρα, η περιεκτικότητα σε πτητικές ουσίες, η περιεκτικότητα σε υγρασία, η θερμαντική αξία και η χύδην πυκνότητα. Οι παραπάνω ιδιότητες φυσικές και χημικές καθώς και οι επιδράσεις τους αναφέρονται στον πίνακα 2.6. Τυπικά, το πιο άφθονο στοιχείο ξηρής στερεάς βιομάζας είναι ο άνθρακας (30–60 wt%), ακολουθούμενο από το οξυγόνο και το υδρογόνο. Άζωτο, θείο και χλώριο βρίσκονται επίσης, συνήθως σε ποσότητες μικρότερες από 1 wt%, και παρά τις μικρές συγκεντρώσεις τους, είναι σημαντικά λόγω των σχετικών εκπομπών ατμοσφαιρικών ρύπων. Ανόργανα στοιχεία βρίσκονται επίσης στη στερεά βιομάζα: το ξύλο περιέχει χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα (από λιγότερο από 1 έως 3% κ.β.), ενώ ορισμένα γεωργικά υλικά (άχυρο σίτου και φλούδες ρυζιού) έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα (20 wt% για άχυρο και φλοιούς).

Πίνακας 2.6. Χαρακτηριστικά στερεών βιοκαυσίμων και οι σημαντικότερες επιδράσεις τους [13].

<u>Χαρακτηριστικά</u>	<u>Επιδράσεις</u>
Φυσικές ιδιότητες	
Υγρασία	ΚΟΔ, αυτανάφλεξη
ΑΘΔ,ΚΟΔ	Χρήση καυσίμου, Σχεδιασμός μονάδας
Πτητικά	Συμπεριφορά θερμικής αποσύνθεσης
Τέφρα	Εκπομπές σκόνης, τεχνολογία καύσης
Πυκνότητα χύδην υλικού	Εφοδιαστική αλυσίδα καυσίμου(αποθήκευση-μεταφορά-χειρισμός)
Χημικές ιδιότητες	
Στοιχεία	
Άνθρακας C	ΑΘΔ
Υδρογόνο H	ΑΘΔ,ΚΟΔ
Οξυγόνο O	ΑΘΔ
Χλώριο Cl	Εκπομπές HCl, διάβρωση
Άζωτο N	Εκπομπές NO _x , N ₂ O
Θείο S	Εκπομπές SO _x , διάβρωση
Φθόριο F	Εκπομπές HF, διάβρωση
Κάλιο K	Αερολύματα, διάβρωση
Νάτριο Na	Αερολύματα , διάβρωση
Μαγνήσιο Mg	Αύξηση θερμοκρασίας τήξης
Ασβέστιο Ca	Αύξηση θερμοκρασίας τήξης
Φώσφορος P	Χρήση Τέφρας
Βαρέα μέταλλα	Εκπομπές, αερολύματα

Η σύνθεση και η συνολική περιεκτικότητα σε τέφρα της βιομάζας επηρεάζουν τον σχεδιασμό και τη λειτουργία των συστημάτων καύσης, λόγω της συμβολής ορισμένων στοιχείων σε φαινόμενα επικαθίσεων, επισκωρίσεων, διάβρωσης και περιβαλλοντικής ρύπανσης .

Γενικά, η ακατέργαστη στερεά βιομάζα έχει υψηλή περιεκτικότητα σε πτητική ύλη και σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα (σε σύγκριση με τον γαιάνθρακα). Η υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικές ύλες είναι υπεύθυνη για την υψηλή αντιδραστική φύση των καυσίμων από στερεά βιομάζα και καθιστά τη βιομάζα καλή δυνητική πρώτη ύλη. Ωστόσο, η συγκριτικά υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο συμβάλλει σε χαμηλές τιμές θερμαντικής ικανότητας, οι οποίες σε συνδυασμό με τυπικά χαμηλές πυκνότητες όγκου οδηγούν σε χαμηλές ενεργειακές πυκνότητες. Η χύδην πυκνότητα της στερεάς βιομάζας είναι μια σημαντική παράμετρος, επειδή επηρεάζει τον όγκο αποθήκευσης και τον έλεγχο της διαδικασίας των συστημάτων τροφοδοσίας καυσίμου. Το εύρος της χύδην πυκνότητας της στερεάς βιομάζας είναι από περίπου 20 kg/m³ για χύδην υλικά έως περίπου 900 kg/m³ για συμπαγές ξύλο.

Οι εφαρμογές της βιομάζας για βιοκαύσιμα και βιοδιωλιστήρια είναι υποσχόμενες επειδή η επιλογή της διαδικασίας μετατροπής της εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η τελική χρήση, το κόστος μετατροπής, η διαθέσιμη τεχνολογία, η αποθήκευση και η μεταφορά, καθώς και οι ιδιότητες και η σύνθεση της βιομάζας. Οι ιδιότητες και η σύνθεση της βιομάζας είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν άμεσα την ποσότητα και την ποιότητα των λαμβανόμενων προϊόντων.

Οι περισσότερες βιομάζες που λαμβάνονται από δάση, φυτά και καλλιέργειες είναι λιγνοκυτταρινικές. Η λιγνοκυτταρινική βιομάζα κερδίζει το ενδιαφέρον ως μια πολλά υποσχόμενη πρώτη ύλη για εφαρμογές βιοκαυσίμων, ενέργειας και βιοδιωλιστηρίων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ανάπτυξη της βιομάζας απορροφά το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) που απελευθερώνεται από την καύση βιομάζας ή βιοκαυσίμων, επομένως η χρήση της βιοενέργειας θεωρείται ουδέτερη ως προς το CO₂. Η λιγνοκυτταρινική βιομάζα μπορεί να ταξινομηθεί σε ξυλώδη ή μη ξυλώδη, ανάλογα με την προέλευσή της. Η περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη σε ξυλώδη και μη ξυλώδη βιομάζα είναι συνήθως διαφορετική, λόγω πολλών παραγόντων, όπως η ποικιλία, ο τύπος, η ηλικία, ο καιρός και οι συνθήκες ανάπτυξης. Η μετατροπή της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας σε βιοκαύσιμα, βιοενέργεια και βιοχημικά προϊόντα μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες διαδικασίες, όπως μηχανικές, βιολογικές, θερμοχημικές και συνδυασμένες διεργασίες .

2.3. Τεχνολογίες Ενεργειακής Αξιοποίησης Βιομάζας

Οι τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως συνίστανται στην πυρόλυση, την καύση και την αεριοποίηση.

2.3.1. Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι μία από τις εναλλακτικές οδούς παραγωγής βιοκαυσίμων και βιοπροϊόντων για την αντικατάσταση των ορυκτών πόρων [4]. Εφαρμόζεται ευρέως σε πολλές λιγνοκυτταρινικές βιομάζες όπως το ξύλο από τη δασοκομία, τα γεωργικά υπολείμματα και τα βιομηχανικά απόβλητα. Η πυρόλυση είναι η θερμική αποσύνθεση πρώτων υλών ή βιομάζας υπό την απουσία οξυγόνου ή αέρα σε υψηλή θερμοκρασία, μεγαλύτερη από 400 °C.

Τα κύρια προϊόντα που λαμβάνονται από την πυρόλυση περιλαμβάνουν το βιοέλαιο, τον βιοξυλάνθρακα και το αέριο πυρόλυσης. Υπάρχουν συνήθως δύο τύποι διεργασιών πυρόλυσης, συμπεριλαμβανομένης της αργής πυρόλυσης και της γρήγορης πυρόλυσης, οι οποίες ταξινομούνται με βάση το ρυθμό θέρμανσης, τη θερμοκρασία πυρόλυσης και τον χρόνο παραμονής των ατμών. Αυτές οι διεργασίες πυρόλυσης παρέχουν διαφορετικές αποδόσεις και ποιότητα των προϊόντων πυρόλυσης. Το βιοέλαιο που λαμβάνεται από την πυρόλυση είναι ένα σύνθετο μείγμα αρωματικών, υδατανθράκων και οξυγονωμένων ενώσεων, που παράγονται από την αποσύνθεση της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης. Το βιοέλαιο με κατάλληλη περιεκτικότητα σε νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας ως καύσιμο για λέβητα ή να αναβαθμιστεί ως υγρό καύσιμο για κινητήρα, καθώς και να εξευγενιστεί σε βιοχημικά προϊόντα προστιθέμενης αξίας. Το βιοεξανθράκωμα μπορεί επίσης να εφαρμοστεί ως προσροφητικό υλικό για τη διαχείριση των ρύπων στο έδαφος και το νερό.

Το αέριο πυρόλυσης με την κατάλληλη θερμαντική αξία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για θέρμανση της πυρόλυσης ή άλλων διεργασιών. Η ποσότητα και η ποιότητα των προϊόντων πυρόλυσης δεν εξαρτώνται μόνο από τους τύπους του αντιδραστήρα πυρόλυσης και τις συνθήκες πυρόλυσης, αλλά επηρεάζονται επίσης από τις ιδιότητες και την σύνθεση της βιομάζας.

2.3.2. Καύση

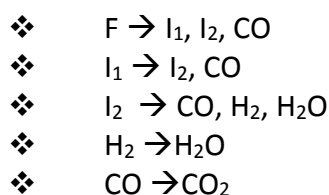
Η πλήρης καύση της βιομάζας εμπίπτει από ταχεία χημική αντίδραση της βιομάζας με το οξυγόνο, στην απελευθέρωση ενέργειας και τον ταυτόχρονο σχηματισμό των τελικών προϊόντων της οξείδωσης της οργανικής ύλης, δηλαδή διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμούς [5,6].

Στον θάλαμο καύσης στερεής βιομάζας πραγματοποιούνται ταυτόχρονα τα παρακάτω βήματα:

- Ξήρανση – Αποπτητικοποίηση
- Καύση στην αέρια φάση
- Οξείδωση του εξανθρακώματος
- Αέριες εκπομπές
- Στερεοί ρύποι

Με την ξήρανση, η φυσική υγρασία της βιομάζας μετατρέπεται σε υδρατμούς με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σε θερμοκρασίες περίπου 110-200°C, πραγματοποιείται η θερμική αποσύνθεση και η απομάκρυνση των πτητικών από τη στερεή φάση της βιομάζας, στην επιφάνειά της. Όταν η θερμοκρασία είναι χαμηλή και ο χρόνος παραμονής των πτητικών της στερεής βιομάζας είναι μικρός, έχουμε την απευθείας απελευθέρωση των κύριων πτητικών από τη στερεή μάζα. Στην περίπτωση που τα πτητικά πτητικά περιορίζονται μέσα στη στερεή μάζα για παρατεταμένους χρόνους παραμονής, και η θερμοκρασία είναι χαμηλή, τα κύρια πτητικά συμπυκνώνονται σε εξανθράκωμα.\

Κατά την καύση της βιομάζας το κύριο βήμα είναι η καύση των πτητικών, μεγάλης περιεκτικότητας σε πίσσα. Ο μηχανισμός της καύσης εν γένει εκφράζεται από τις παρακάτω εξισώσεις:



Όπου, το F αντιπροσωπεύει το καύσιμο αέριο, το I_1 αντιπροσωπεύει τους ενδιαμέσους οξυγονωμένους υδρογονάνθρακες, το I_2 αντιπροσωπεύει τους ενδιαμέσους υδρογονάνθρακες.

Η οξείδωση του CO σε CO₂ ελέγχει το μηχανισμό της καύσης. Σε υψηλές θερμοκρασίες και με επαρκή παροχή αέρα, οι τέσσερις πρώτες αντιδράσεις είναι ταχύτατες, με αποτέλεσμα η άκαυστη ύλη να περιέχει κυρίως μονοξείδιο του άνθρακα. Για να μειωθεί η περιεκτικότητα των αερίων σε μονοξείδιο του άνθρακα σε λιγότερο από μερικές εκατοντάδες ppm, ο χρόνος παραμονής των αερίων πρέπει να είναι τουλάχιστον 0.1 s. Στις πλούσιες σε καύσιμο ζώνες, αν η θερμοκρασία ξεπεράσει τους 800°C, λόγω χαμηλής παροχής αέρα, τα πτητικά αντιδρούν και σχηματίζουν πολυ-αρωματικούς υδρογονάνθρακες και αιθάλη. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να παραμείνουν άκαυστες σε μικρούς καυστήρες.

Το τελευταίο στοιχείο της καύσης στερεής βιομάζας είναι η οξείδωση του εξανθρακώματος. Μετά την απομάκρυνση των πτητικών, το οξυγόνο διαχέεται στην επιφάνεια και μέσα στους πόρους ενός υπολειπόμενου εξανθρακώματος, σε θερμοκρασίες μεταξύ 400°C και 800°C και αντιδρά με το εξανθράκωμα, σχηματίζοντας μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα, τα οποία διοχετεύονται στο ελεύθερο ρεύμα.

Οι αέριες εκπομπές και στερεοί ρύποι είναι οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την καύση της υπολειμματικής βιομάζας.

Οι αέριες εκπομπές από την καύση της βιομάζας αποτελούνται από οξείδια του άνθρακα, όζον, ενώσεις του θείου και του αζώτου, αλογόνα, βαρέα μέταλλα, πτητικές οργανικές ενώσεις και υδρογονάνθρακες, διοξίνες και φουράνια και σωματίδια. Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι προϊόν ατελούς καύσης, μη ικανοποιητικής ανάμειξης του καυσίμου με αέρα της καύσης και πολύ βραχέων χρόνων παραμονής των καυσίμων στη ζώνη της καύσης. Οι μεγάλης κλίμακας εφαρμογές καύσης βιομάζας προσφέρουν συνήθως καλύτερες ευκαιρίες για βελτιστοποίηση της διεργασίας καύσης, από ότι οι μικρής κλίμακας εφαρμογές και συνεπώς τα επίπεδα εκπομπών CO είναι χαμηλότερα.

- Το CO και CO₂ είναι κύρια αέρια του θερμοκηπίου. Όμως τα καύσιμα βιομάζας τα οποία χρησιμοποιούνται κατά βιώσιμο τρόπο δεν συνεισφέρουν στην συνολική αύξηση της περιεκτικότητας της ατμόσφαιρας σε CO₂, καθώς το σύνολο του εκλυόμενου CO₂ παραλαμβάνεται από τη διεργασία της φωτοσύνθεσης.
- Τα οξείδια του θείου είναι αποτέλεσμα της πλήρους οξείδωσης του θείου του καυσίμου, σχηματίζοντας κατά 95% SO₂ και κατά 5% SO₃. Τα οξείδια του θείου αποτίθενται στο έδαφος προσροφημένα σε αιωρούμενα σωματίδια ή προσροφώνται απευθείας από το έδαφος και τα φυτά. Η υγρή απόθεση μπορεί να συμβεί ίσως και χιλιόμετρα μακριά από την πηγή εκπομπής των οξειδίων του θείου. Η όξινη βροχή η οποία σχηματίζεται κατά αυτό τον τρόπο είναι μια μεγάλη απειλή για την ανθρώπινη υγεία και για τα χερσαία και υδάτινα οικοσυστήματα.
- Οι εκπομπές NO_x από εφαρμογές καύσης είναι κατά κύριο λόγο αποτέλεσμα της πλήρους οξείδωσης του αζώτου του καυσίμου, τόσο από καύση στην αέρια φάση, όσο και από καύση του εξανθρακώματος.

Το κύριο εκπεμπόμενο νιτρικό οξύ είναι το NO, το οποίο μετατρέπεται σε NO₂ στην ατμόσφαιρα. Οι εκπομπές καυσίμου NO_x αυξάνουν όσο αυξάνει η περιεκτικότητα του καυσίμου σε άζωτο, η αναλογία περίσσειας αέρα και η θερμοκρασία καύσης. Τα οξείδια του αζώτου είναι αέρια ιδιαίτερα δραστικά και παίρνουν μέρος στις αντιδράσεις οι οποίες προκαλούν τη φωτοχημική ρύπανση. Με προσθήκη του ύδατος της βροχής μετατρέπονται σε νιτρώδες και νιτρικό οξύ, συμμετέχοντας έτσι στο φαινόμενο της όξινης βροχής.

Τόσο το μονοξείδιο, όσο και το διοξείδιο του αζώτου είναι τοξικά αέρια. Ένα μέρος της περιεκτικότητας του καυσίμου σε χλώριο θα εκλυθεί υπό μορφή HCl. Η κύρια ποσότητα κατακρατείται υπό μορφή αλάτων (KCl, NaCl), ενώ ίχνη εκπέμπονται ως διοξίνες και οργανικές ενώσεις του χλωρίου.

- Οι εκπομπές HCl δύνανται να αποτελέσουν μέρος του προβλήματος των αερίων του θερμοκηπίου. Όλα τα καύσιμα παρθένας βιομάζας περιέχουν βαρέα μέταλλα σε κάποιο βαθμό σε επίπεδο ιχνοστοιχείων (Hg, Sb, As, Cd, Cr, Co, Pb, Ni, Cu, Se). Αυτά θα παραμείνουν στην τέφρα ή θα εξατμισθούν και θα επικολληθούν στην επιφάνεια των εκπεμπόμενων σωματιδίων ή θα περιέχονται σε σωματίδια ιπτάμενης τέφρας.

Ανάμεσα στις σωματιδιακές εκπομπές περιλαμβάνεται και η ιπτάμενη τέφρα, η οποία είναι αποτέλεσμα συμπαράσυρσης των σωματιδίων τέφρας και αλάτων (KCl, NaCl, K₂SO₄) στα απαέρια.

Η τέφρα, ή τα στερεά υπολείμματα για απόρριψη παράγονται σε μεγάλες ποσότητες από εμπορικές μονάδες, οι οποίες μετατρέπουν τη βιομάζα σε ενέργεια ή άλλα προϊόντα, με θερμοχημικές διεργασίες όπως π.χ. πυρόλυση, καύση ή αεριοποίηση. Η περιεκτικότητα σε τέφρα των καυσίμων βιομάζας κυμαίνεται μεταξύ 0.5% σε ξηρή βάση για μαλακά ξύλα, μέχρι 4 – 8% για φλοιούς δένδρων και για τα περισσότερα αγροστώδη καύσιμα βιομάζας. Τα κύρια στοιχεία τα οποία ευρίσκονται στην τέφρα είναι Ca, Si, Mg, K, P, Al, Fe, Mn και Na. Τα στοιχεία στην τέφρα του πυθμένα απαντώνται κυρίως σαν οξείδια, όμως υπάρχουν επίσης υδροξείδια, ανθρακικά άλατα και θειικά άλατα.

Το στοιχειακό θείο, S, είναι σε μεγάλο βαθμό πτητικό και κατά συνέπεια συγκεντρώνεται στην ιπτάμενη τέφρα του κυκλώνα. Τα στοιχεία Ca, Mg, P, K, Na, Fe και Mn είναι ουσιαστικά θρεπτικά στοιχεία για τα φυτά. Η τέφρα της βιομάζας περιέχει επίσης, βαρέα μέταλλα, όπως Cu, Zn, Co, Mo, As, Ni, Cr, Pb, Cd, V και Hg. Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα, τα οποία επηρεάζουν το περιβάλλον, περιέχονται στο κλάσμα της ιπτάμενης τέφρας η οποία συγκρατείται στο φίλτρο και όχι στο κλάσμα της τέφρας του πυθμένα, λόγω του υψηλού βαθμού πτητικότητάς τους.

2.3.3. Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για τη μείωση του όγκου της πρώτης ύλης των βιοαποβλήτων. Περαιτέρω, με την χρήση ατμού μέσω θερμοχημικής τεχνολογίας παράγεται ταυτόχρονα H₂, αέριο με ενεργειακή υψηλή απόδοση [1,7,10,12]

Η αεριοποίηση είναι μια θερμοχημική διαδικασία που μετατρέπει τα ανθρακούχα υλικά σε H₂, CO, CO₂, και CH₄ με τη χρήση ενός παράγοντα αεριοποίησης και πιθανώς κάποιο καταλύτη. Η αεριοποίηση έχει θεωρηθεί ως μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για την επεξεργασία των βιοαποβλήτων, επειδή παράγει ελάχιστες εκπομπές. Επιπλέον, η αεριοποίηση είναι μια πολύ ευέλικτη τεχνολογία που μπορεί να προσαρμοστεί για την επεξεργασία πολλών υλικών και οι συνθήκες της διαδικασίας μπορούν να τροποποιηθούν για να απομονωθούν επιλεκτικά διαφορετικά αέρια προϊόντα. Τα αέρια συστατικά που προκύπτουν από την αεριοποίηση μπορούν να χρησιμεύσουν για παραγωγή θερμότητας και ενέργειας. Η αεριοποίηση είναι πολλά υποσχόμενη επειδή μειώνει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, ενισχύει την ενεργειακή ασφάλεια και ενθαρρύνει την οικονομική ανάπτυξη.

Ένα μειονέκτημα της τρέχουσας τεχνολογίας αεριοποίησης είναι ότι το προκύπτον αέριο σύνθεσης περιέχει συχνά μεγάλη ποσότητα πίσσας. Η συμπύκνωση των ενώσεων πίσσας μπορεί να συμβεί σε εξοπλισμό κατάντη, όπως συμπιεστές και κινητήρες αερίου, εάν το αέριο ψύχεται επαρκώς, περιορίζοντας την τεχνική και εμπορική σκοπιμότητα της αεριοποίησης. Η προκύπτουσα απανθράκωση από την ατελή καύση της βιομάζας είναι επίσης ένα μεγάλο ζήτημα καθώς προκαλεί απόφραξη του αντιδραστήρα. Μία μέθοδος για τη βελτίωση της ποιότητας του αερίου και τη μείωση της περιεκτικότητας σε πίσσα και εξανθράκωμα είναι η χρήση διαφορετικών παραγόντων αεριοποίησης και καταλυτών. Ιδιαίτερα ο ατμός έχει θεωρηθεί ως ένας πολλά υποσχόμενος παράγοντας αεριοποίησης, επειδή παράγει επιλεκτικά H_2 και μειώνει την περιεκτικότητα σε πίσσα και εξανθράκωμα. Ένα σημαντικό μειονέκτημα της αεριοποίησης με ατμό είναι ότι οι αντιδράσεις του είναι ενδόθερμες, απαιτώντας έτσι ενέργεια για τη διεξαγωγή των αντιδράσεων.

Διαφορετικοί παράγοντες αεριοποίησης, όπως ο ατμός, αέρας ή το οξυγόνο αποδίδουν διαφορετικές συνθέσεις αερίων και αποδόσεις παραπροϊόντων.

Ο αέρας είναι ο πιο κοινός παράγοντας αεριοποίησης, επειδή είναι άφθονο στη φύση και απλός στη χρήση του. Συγκεκριμένα, όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία του αέρα που εγχέεται στον αεριοποιητή, τόσο υψηλότερη είναι η τιμή θέρμανσης του προκύπτοντος αερίου ξηρού καυσίμου.

Η αεριοποίηση με αέρα υποφέρει από ένα μεγάλο μειονέκτημα, λόγω του γεγονότος ότι ο αέρας περιέχει έως και 79% άζωτο, με αποτέλεσμα το παραγόμενο αέριο να αραιώνεται σε μεγάλο βαθμό, γεγονός που αυξάνει το κόστος του διαχωρισμού του αερίου. Επιπλέον, τα αέρια προϊόντα που προκύπτουν από την αεριοποίηση του αέρα έχουν χαμηλή θερμοαντική αξία (3,5–7,8 MJ/m³). Ως εκ τούτου, η χρήση του αέρα ως παράγοντα αεριοποίησης περιορίζεται συχνά στην επιτόπια παραγωγή θερμότητας και ενέργειας.

Το οξυγόνο έχει χρησιμοποιηθεί συχνά ως παράγοντας αεριοποίησης, λόγω της ικανότητάς του να παράγει αέριο μέτριας θερμοαντικής αξίας. Σε σύγκριση με την αεριοποίηση του αέρα, η αεριοποίηση με οξυγόνο οδηγεί σε υψηλότερη απόδοση. Ωστόσο, δύο μειονεκτήματα της αεριοποίησης οξυγόνου είναι το υψηλό κόστος του καθαρού οξυγόνου και το μεγάλο κόστος που απαιτείται για τον διαχωρισμό του οξυγόνου από το αέριο σύνθεσης. Ως εκ τούτου, το οξυγόνο συχνά χρησιμοποιείται με τον ατμό ως παράγοντα αεριοποίησης.

Η θερμοκρασία αεριοποίησης είναι μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους που επηρεάζουν την ποιότητα του αερίου προϊόντος και την απόδοση της διεργασίας. Αυτό συμβαίνει επειδή οι περισσότερες αντιδράσεις αεριοποίησης είναι ενδόθερμες. Η αύξηση της θερμοκρασίας ενισχύει τις ενδόθερμες αντιδράσεις πυρόλυσης πίσσας, μειώνοντας έτσι την περιεκτικότητα σε πίσσα και παράγοντας H_2 , CO και CO_2 . Οι αντιδράσεις αποσύνθεσης μεθανίου είναι εξαιρετικά ενδόθερμες, επομένως σε χαμηλές θερμοκρασίες (300–600 °C) το CH_4 μπορεί να διατηρηθεί. Ωστόσο, όταν οι θερμοκρασίες είναι υψηλότερες από 600 °C, το CH_4 αποσυντίθεται μέσω των αντιδράσεων αναμόρφωσης μεθανίου και υδρογονανθράκων. Από την άλλη πλευρά, το H_2 αυξάνεται, καθώς αυξάνεται η

συνολική θερμοκρασία, σε μεγάλο βαθμό λόγω της αποσύνθεσης μεθανίου, της αναμόρφωσης με ατμό και των αντιδράσεων αναμόρφωσης υδρογονανθράκων.

Αν και υπάρχουν διάφορες τελικές χρήσεις για το παραγόμενο αέριο, δεν υπάρχουν ακόμη πολλές εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας για την αεριοποίηση βιοαποβλήτων. Ο ατμός χρησιμοποιείται κυρίως ως παράγοντας αεριοποίησης για την παραγωγή υγρών καυσίμων και χημικών. Αυτό συμβαίνει επειδή ο ατμός οδηγεί σε υψηλή αναλογία H_2/CO που είναι ιδανική για την παραγωγή υγρών καυσίμων (ντίζελ, βενζίνη, κ.λπ.) ή χημικών (υδρογόνο, αμμωνία, κ.λπ.) Ο αέρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αεριοποίηση σε συμβατικό καυστήρα εάν η βιομάζα έχει υψηλή περιεκτικότητα σε πίσσα, για την παραγωγή θερμότητας ή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας χρησιμοποιώντας κύκλο Rankine ή αεριοστρόβιλο. Επιπλέον, οι κύριοι εμπορικοί αντιδραστήρες είναι αεριοποιητές σταθερής κλίνης και ρευστοποιημένης κλίνης, λόγω της χαμηλής επένδυσης κεφαλαίου και της ευκολίας στη χρήση τους, σε σύγκριση με τους αεριοποιητές συμπαρασυρόμενης ροής και πλάσματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Δείγματα – Επεξεργασία-Χαρακτηρισμός

3.1.1 Άλεση, κοκκομετρική ανάλυση, δημιουργία μιγμάτων

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν (Εικόνα 3.1α) στην παρούσα εργασία ήταν αστικά (ξύλο καταδάφησης, DW) και βιομηχανικά απόβλητα (μοριοσανίδα, MDF).

Το ξύλο καταδάφησης συλλέχθηκε από την καταδάφηση κτιρίων σε περιοχή των Χανίων. Το μίγμα ξύλου προήλθε από πατζούρι παραθύρου και χαρακτηρίζεται ως καύσιμο <<κακής>> ποιότητας σε σχέση με ένα ακατέργαστο ξύλο, εξ' αιτίας της επεξεργασίας που έχει υποστεί για να χρησιμοποιηθεί (βάψιμο, λουστράρισμα). Η μοριοσανίδα MDF συλλέχθηκε από εργοστάσιο ξυλείας, VARXIL ABEE στην Κίσσαμο Χανίων. Τα δύο δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν αλέστηκαν σε μαχαιρόμυλο τύπου Pulverisette 15, της εταιρίας Fritsch (Εικόνα 3.1β) και στην συνέχεια ακολούθησε η διαδικασία της κοσκίνισης. Χρησιμοποιήθηκαν κόσκινα -250μm. Στα δείγματα κοκκομετρίας -250μm έγινε ανάμιξη για την παρασκευή μίγματος ξύλου καταδάφησης (DW)/Μοριοσανίδας (MDF) με ποσοστά 10-50% κατά βάρος.



Εικόνα 3.1 α) Δείγματα (Δεξιά μοριοσανίδα και αριστερά ξύλο καταδάφησης), β) Μαχαιρόμυλος τύπου Pulverisette15.

3.1.2 Αναλύσεις καυσίμου

Προσεγγιστική ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση περιλαμβάνει τον προσδιορισμό της υγρασίας, της τέφρας, των πτητικών συστατικών και του μόνιμου άνθρακα, σε ξηρή βάση [17]. Παρακάτω περιγράφεται η μέθοδος υπολογισμού τους κατά βάση προτύπων CEN/TC 335:

➤ Προσδιορισμός υγρασίας

Δείγμα 2g ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας και στη συνέχεια θερμάνθηκε στους 110°C για 2 ώρες. Έπειτα παρέμεινε για 30 λεπτά περίπου σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας και ζυγίστηκε ξανά. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε για όλα τα δείγματα. Η υγρασία του κάθε δείγματος υπολογίστηκε από την ακόλουθη σχέση:

$$\text{Υγρασία(\%)} = \frac{W_{\text{αρχικό}} - W_{110}}{W_{\text{αρχικό}}} \times 100$$

Όπου $W_{\text{αρχικό}}$ = το αρχικό βάρος του δείγματος (g)

W_{110} = το βάρος του δείγματος στους 110°C (g)

➤ Προσδιορισμός τέφρας

Κατά τα πρότυπα, έγινε ο υπολογισμός τέφρας για κάθε ξηρό δείγμα (110°C). Πραγματοποιήθηκε καύση σε θερμοκρασία 550°C και στη συνέχεια μεταφορά τους σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, προκειμένου να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έπειτα ζυγίστηκαν εκ νέου. Η τέφρα κάθε ξηρού δείγματος υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$\text{Τέφρα(\% επί ξηρού)} = \frac{W_{550}}{W_{110}} \times 100$$

Όπου W_{550} = το βάρος της τέφρας στους 550°C (g)

W_{110} = το βάρος του ξηρού δείγματος στους 110°C (g)

➤ Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών, χρησιμοποιήθηκε ο θερμοζυγός TGA-6 της εταιρείας Perkin Elmer. Αρχικά, το δείγμα τοποθετήθηκε στον υποδοχέα του θερμοζυγού, και έπειτα η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 110°C, όπου και παρέμεινε 15 min για την απώλεια της υγρασίας. Ακολούθως, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 950°C όπου και παρέμεινε για 15 min. Η σχέση με βάση την οποία υπολογίστηκαν τα πτητικά είναι η παρακάτω:

$$\text{Πτητικά (\% επί ξηρού)} = \frac{W_{110} - W_{950}}{W_{110}} \times 100$$

όπου: W_{110} = το βάρος του δείγματος στους 110°C (g)

W_{950} = το βάρος του δείγματος στους 950°C (g)

➤ Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα

Ο μόνιμος άνθρακας υπολογίστηκε με βάση την παρακάτω σχέση:

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

Στοιχειακή ανάλυση

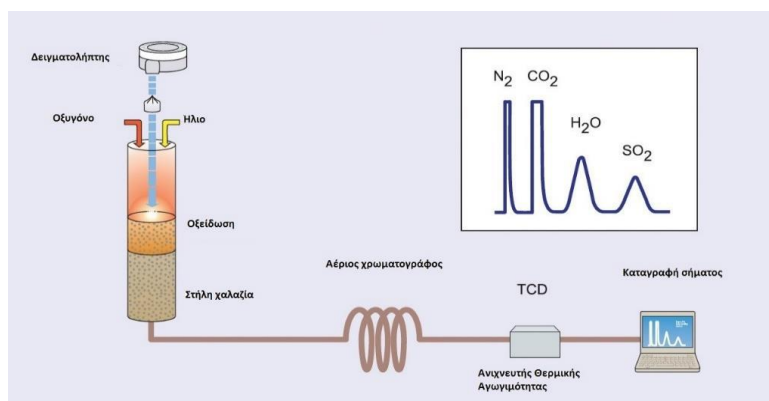
Η στοιχειακή ανάλυση συνίσταται στον προσδιορισμό του περιεχόμενου άνθρακα (C), υδρογόνου (H), αζώτου (N), θείου (S) και οξυγόνου (O). Ο ποσοτικός προσδιορισμός των τεσσάρων πρώτων στοιχείων πραγματοποιήθηκε με τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή τύπου Flash 2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific, στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων (Εικόνα 3.2), κατά τα πρότυπα EN 15104 και EN 15289. Το ποσοστό του οξυγόνου υπολογίστηκε από την παρακάτω σχέση:

$O(\% \text{ επί ξηρού}) = 100 - C\% - H\% - N\% - S\% - \text{τέφρα}\%$



Εικόνα 3.2: Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής Flash 2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific [54]

Ο αναλυτής (Εικόνα 3.3) αποτελείται από αναλυτικό ζυγό τύπου XR6 και αυτόματο δειγματολήπτη, τύπου MAS 200R, συνδεδεμένο με στήλη χαλαζία. Η στήλη χαλαζία βρίσκεται σε φούρνο θερμοκρασίας 900°C ηλίου (He) και είναι συνδεδεμένη με αέριο χρωματογράφο. Ο αναλυτής λειτουργεί στα 220 V και 50Hz.



Εικόνα 3.3: Διάταξη λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή.

Ανάλυση τεφρών

- **Ορυκτολογική ανάλυση τέφρας**

Για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων των ορυκτών που εμπεριέχονται στις τέφρες χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD). Πιο συγκεκριμένα, ο προσδιορισμός έγινε με XRD τύπου D-8 Advance της εταιρίας Bruker στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας. Τα αποτελέσματα προέκυψαν με τη μορφή ποιοτικής ανάλυσης των ορυκτολογικών φάσεων, χρησιμοποιώντας το λογισμικό Diffrac plus και ως βάση δεδομένων τη JCPDS.

- **Χημική ανάλυση τέφρας**

Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP – MS)

Η χημική ανάλυση των εξανθρακωμάτων σε ιχνοστοιχεία έγινε με την μέθοδο ICP-MS, δηλαδή της συζευγμένης φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος. Πραγματοποιήθηκε διαλυτοποίηση των εξανθρακωμάτων με βάση τη μέθοδο EPA 3051a διότι οι μετρήσεις γίνονται σε υγρά δείγματα, σε φασματοφωτόμετρο ICP-MS τύπου 7500cx, της εταιρίας Agilent Technologies στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της σχολής ΜΗΠΕΡ. Τα αποτελέσματα της μεθόδου αυτής δίνουν τις ποσότητες των ιχνοστοιχείων που περιέχονται στα εξανθρακώματα σε $\mu\text{g/kg}$ αντίστοιχα.

Φασματοσκοπίας ακτίνων-Χ φθορισμού

Η μονάδα φασματοσκοπίας ακτίνων-Χ φθορισμού είναι τύπου BRUCKER AXS S2 RANGER με λυχνία ακτίνων-Χ ανόδου Pd. Για να πραγματοποιηθεί αυτή η μέθοδος, δημιουργήθηκε μείγμα από 5g τέφρας του δείγματος μας με 0,5g κερί Wax. Το μείγμα αυτό, μαζί με μικρή ποσότητα βορικού οξέος, τοποθετήθηκε σε μεταλλικό καλούπι για να συμπιεστεί σε υδραυλική πρέσα ώστε να δημιουργηθεί ταμπλέτα που θα αναλυθεί. Είναι μη καταστρεπτική μέθοδος και βασίζεται στη μέτρηση της εκλυόμενης ακτινοβολίας των ακτίνων-Χ κατά το <<βομβαρδισμό>> του δείγματος με αυτές, καθώς το δείγμα διεγείρεται, με την ενέργεια που απορροφάται από τα στοιχεία του δείγματος να επανεκπέμπεται με τη μορφή ακτίνων-Χ με παράλληλη εκδήλωση του φαινομένου του φθορισμού.

Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του πυριτίου στις τέφρες. Πραγματοποιήθηκαν διαλυτοποιήσεις των δειγμάτων με σύντηξη με τετραβορικό λίθιο. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση του φασματόμετρου τύπου AAnalyst 100, της εταιρίας Perkin Elmer, στο Εργαστήριο Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Χρωματομετρικός Προσδιορισμός Φωσφόρου

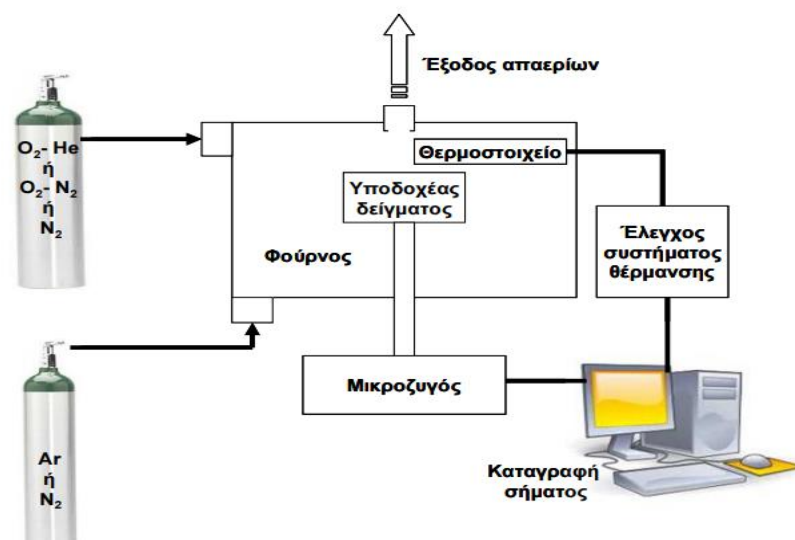
Ο προσδιορισμός των οξειδίων του φωσφόρου που περιέχονταν στις τέφρες πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Χρωματομετρικού Προσδιορισμού του Φωσφόρου, με χρήση του φασματοφωτόμετρου ορατού υπεριώδους τύπου DR/4000 U, της εταιρίας Hach, στο Εργαστήριο Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Αρχικά έγινε σύντηξη, φώσφορος προσδιορίστηκε με το σχηματισμό ενός κίτρινου συμπλόκου, του μολυβδοβαναδοφωσφορικού, το οποίο απορροφά ακτινοβολία μήκους κύματος 460 nm. Σε κάθε διάλυμα παρασκευάστηκε το μολυβδοβαναδοφωσφορικό με συμπλοκοποίηση του φωσφόρου, χρησιμοποιώντας βαναδικό αμμώνιο (NH_4VO_3) και μολυβδενικό αμμώνιο ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). 10 mL από κάθε διάλυμα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 50 mL και σε κάθε μία φιάλη προστέθηκαν 2.5 mL πυκνού HNO_3 , 5 mL βαναδικού αμμωνίου, 10 mL μολυβδαινικού αμμωνίου και τέλος αραιώθηκαν με προσθήκη απιονισμένου νερού μέχρι τα 50 mL. Έπειτα ακολούθησε η μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο.

3.2 Πειραματική Διάταξη και Διαδικασία

Τα πειράματα θερμοβαρυτικής ανάλυσης πραγματοποιήθηκαν με χρήση του θερμοζυγού τύπου TGA 6, της εταιρίας Perkin Elmer, στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται ο θερμοζυγός (Εικόνα 3.4) είναι το σύστημα θέρμανσης, το σύστημα ψύξης και το σύστημα μέτρησης σήματος (Εικόνα 3.5).



Εικόνα 3.4 Θερμοζυγός Pyris 6 TGA, εταιρίας Perkin Elmer



Εικόνα 3.5 Διάταξη λειτουργίας θερμοζυγού.

Στο θερμοζυγό εκτελέστηκαν πειράματα πυρόλυσης, καύσης και αεριοποίησης. Για την εκτέλεση πειραμάτων πυρόλυσης διοχετεύτηκε στο φούρνο, αέριο άζωτο με ρυθμό ροής 35 ml/min. Το άζωτο χρησιμεύει στον έλεγχο της ατμόσφαιρας στο εσωτερικό του φούρνου, καθώς εκδιώκει τον αέρα από το εσωτερικό του. Επίσης παρασύρει και απομακρύνει άμεσα τα πτητικά αέρια προϊόντα από το χώρο της αντίδρασης για την ελαχιστοποίηση των δευτερογενών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των αερίων προϊόντων και του θερμού στερεού.

Στη διαδικασία των πειραμάτων της πυρόλυσης το δείγμα παρέμεινε στους 30°C για ένα λεπτό και μετά η θερμοκρασία ανυψώθηκε στους 110°C με ρυθμό 10°C/min με παραμονή 15 λεπτά για την απομάκρυνση της υγρασίας. Κατόπιν η θερμοκρασία αυξήθηκε από τους 110°C στους 950°C με σταθερό ρυθμό 10°C/min και παρέμεινε σε αυτή την τιμή για 15min.

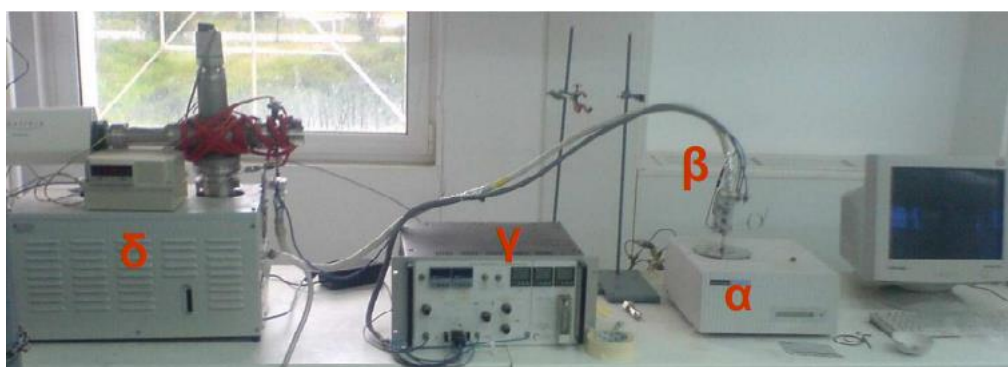
Στην αεριοποίηση το κάθε δείγμα παρέμεινε σε θερμοκρασία 30°C για 1 λεπτό και στη συνέχεια η θερμοκρασία ανυψώθηκε στους 110°C, όπου και παρέμεινε για 15 λεπτά, προκειμένου να απολεσθεί η υγρασία. Κατόπιν η θερμοκρασία αυξήθηκε έως τους 600°C. Σε αυτές τις συνθήκες χρησιμοποιήθηκε άζωτο ως φέρον αέριο, με ρυθμό ροής 35mL/min. Ακολούθησε αεριοποίηση, με αντιδρών αέριο το διοξείδιο του άνθρακα, κατά την οποία η θερμοκρασία από 600°C αυξήθηκε έως τους 1000°C όπου και διατηρήθηκε για 15 λεπτά. Η αύξηση της θερμοκρασίας από το ένα στάδιο της διεργασίας στο επόμενο έγινε με σταθερό ρυθμό 10°C/min.

Μετά την ολοκλήρωση του κάθε πειράματος πραγματοποιήθηκε ψύξη του εκάστοτε δείγματος και επαναφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, διακόπτοντας τη ροή του διοξειδίου του άνθρακα και επαναφέροντας τη ροή του αζώτου.

3.2.1 Συστήμα θερμικής ανάλυσης TG/DTG με φασματογράφο μάζας MS

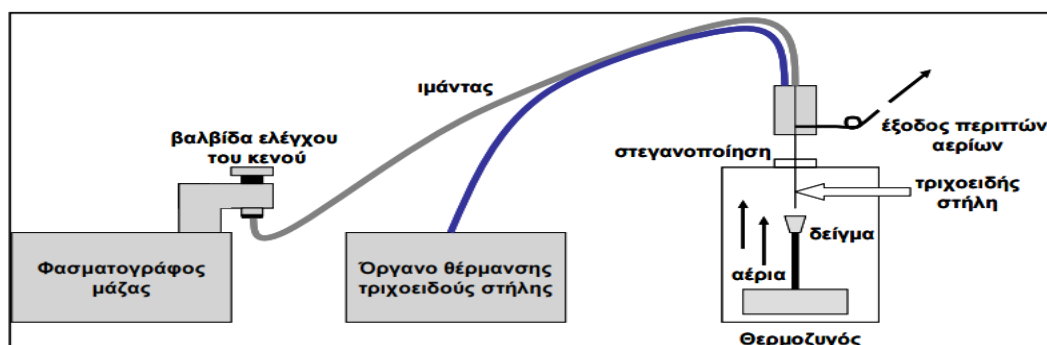
Ο φασματογράφος μάζας που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Quadstar TM QMS 422, της εταιρίας Balzers. Στην Εικόνα 3.6 απεικονίζεται η διάταξη θερμοζυγού – φασματογράφου μάζας (TG – MS) του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Τα συστήματα TG – MS αποτελούνται κυρίως από τρία μέρη. Το πρώτο είναι ο θερμοζυγός (TG) και αποτελεί το στάδιο θερμικής καταπόνησης του υλικού. Το δεύτερο μέρος είναι το σύστημα σύνδεσης του θερμοζυγού με το φασματογράφο μάζας και το τρίτο είναι ο φασματογράφος μάζας (MS), που αποτελεί και το στάδιο ανάλυσης των αερίων.



Εικόνα 3.6 Σύνδεση θερμοζυγού και φασματογράφου μάζας (TG – MS). Στο σχήμα διακρίνονται: α) ο θερμοζυγός, β) ο σύνδεσμος μεταφοράς των αερίων, γ) η συσκευή θέρμανσης της τριχοειδούς στήλης και δ) ο φασματογράφος μάζας.

Το σύστημα σύνδεσης του θερμοζυγού με το φασματογράφο μάζας επιτελεί τη λειτουργία της μεταφοράς των εκλυόμενων αερίων στο εσωτερικό του φασματογράφου μάζας και συνίσταται από δύο μέρη: την θερμαινόμενη από ειδικό όργανο και μέσω μανδύα που την περιβάλλει, τριχοειδή στήλη μεταφοράς των αερίων στο φασματογράφο και τον ειδικά σχεδιασμένο σύνδεσμο (interface) (Σχήμα 3.16), μεταφοράς των προερχόμενων από το θερμοζυγό αερίων, εν μέρει στην ατμόσφαιρα και εν μέρει -κατά ένα πολύ μικρότερο αλλά αντιπροσωπευτικό ποσοστό- προς το φασματογράφο μάζας. Η διάταξη λειτουργίας του συστήματος TG – MS απεικονίζεται στην Εικόνα 3.7.



Εικόνα 3.7 Διάταξη λειτουργίας συστήματος θερμοζυγού - φασματογράφου μάζας (TG – MS)

Το όλο σύστημα σύνδεσης είναι καταλλήλως στεγανοποιημένο, έτσι ώστε να μην εισχωρούν στο φούρνο αέρια από την ατμόσφαιρα και στη στήλη να εισέρχονται μόνο τα εκλυόμενα αέρια από τις διεργασίες στο θερμοζυγό. Στην είσοδο του φασματογράφου μάζας υπάρχει μικρομετρική βαλβίδα ρύθμισης της παροχής και κατ'επέκταση του κενού στο χώρο ιονισμού.

Το αέριο ατμόσφαιρας της αντίδρασης που χρησιμοποιήθηκε στο θερμοζυγό ήταν υψηλής καθαρότητας Ar. Ο λόγος που δεν χρησιμοποιείται στα πειράματα TG-MS το άζωτο είναι ότι δίνει σημαντική συνεισφορά σήματος στο φασματογράφημα στην κορυφή που αντιστοιχεί το μοριακό βάρος 28, επικαλύπτοντας τα σήματα που δίνουν στην ίδια κορυφή τα εκλυόμενα αέρια της διεργασίας όπως το CO και το CO₂. Πριν την έναρξη κάθε πειράματος στο θερμοζυγό, πραγματοποιήθηκε θέρμανση της τριχοειδούς στήλης και του συνδέσμου μεταφοράς σε θερμοκρασία 180°C. Κατ'αυτό τον τρόπο, τα αέρια συμπυκνώματα των υπό μελέτη αντιδράσεων πυρόλυσης, καύσης ή αεριοποίησης αεριοποιήθηκαν και απομακρύνθηκαν από τη στήλη. Μετά την απομάκρυνσή τους, η οποία αποτυπώθηκε στη σταθεροποίηση της έντασης όλων των κορυφών του φασματογραφήματος, πραγματοποιήθηκε μηδενισμός των καταγραφών του φασματογράφου (zero gas), καθώς και ο έλεγχος/ρύθμιση της πίεσης του κενού, ώστε αυτή να συμβαδίζει με την πίεση στην οποία έχει πραγματοποιηθεί η βαθμονόμηση του οργάνου. Κατόπιν, το δείγμα τοποθετήθηκε στο θερμοζυγό και πραγματοποιήθηκε το πείραμα της εν λόγω διεργασίας. Κατά τη διάρκεια της εκάστοτε διεργασίας τα εκλυόμενα αέρια πέρασαν μέσω της τριχοειδούς στήλης στον φασματογράφο μάζας και οι καταγραφές αποτυπώθηκαν και αποθηκεύτηκαν στον υπολογιστή, μέσω των αντίστοιχων λογισμικών των δύο οργάνων, τα οποία είχαν προηγουμένως συγχρονιστεί.

3.2.2 Παράμετροι λειτουργίας και μεθοδολογία πειραμάτων πυρόλυσης, καύσης και αεριοποίησης.

Η πρώτη βασική παράμετρος που να λήφθηκε υπόψη είναι η κοκκομετρία του δείγματος, διότι όσο πιο μικρή είναι η κοκκομετρία, τόσο πιο μεγάλος ο λόγος επιφάνειας προς όγκο, καθιστώντας ταχύτερη και πληρέστερη τη διαδικασία της καύσης.

Ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας ήταν η πυκνότητα του δείγματος στον δειγματοφορέα. Η αραιή τοποθέτηση του δείγματος επιφέρει μείωση της θερμικής αγωγιμότητας, λόγω ύπαρξης θυλάκων αέρα μεταξύ στρωμάτων του υλικού, με αποτέλεσμα να υπάρξουν αποκλίσεις μεταξύ θερμοκρασίας δείγματος και θερμοκρασίας φούρνου και την ανομοιομορφή κατανομή μέσα στο δείγμα. Με την πυκνή τοποθέτηση του υλικού εμποδίζεται η έξοδος των εκλυόμενων αερίων, προκαλώντας θερμοκρασιακή μετατόπιση της TG καμπύλης (Κυριάκου, 2000).

Τέλος μικρές μάζες δειγμάτων (20-25 mg), με μεγέθη κόκκων μικρότερα των 250 μm , είναι κατάλληλες για να χρησιμοποιηθούν στα πειράματα.

3.2.3 Ανάλυση προϊόντων των θερμικών διεργασιών

Με τα αποτελέσματα και τα γραφήματα από TG-MS πραγματοποιήθηκε ποιοτικός προσδιορισμός των εκλυόμενων αερίων. Για κάθε δείγμα, τα αποτελέσματα της ανάλυσης των εκλυόμενων αερίων αποτυπώθηκαν σε διάγραμμα της έντασης με την οποία εμφανίστηκαν τα θραύσματα των μορίων κάθε αέριας ένωσης συναρτήσει του χρόνου του πειράματος. Οι καμπύλες που παρουσιάζονται στο διάγραμμα με διαφορετικά χρώματα αντιστοιχούν σε διαφορετική τιμή μάζας η κάθε μια. Ο ποιοτικός προσδιορισμός, δηλαδή η αντιστοίχιση κάθε μάζας στη σωστή μοριακή ένωση, έγινε με τη βοήθεια πίνακα αναφοράς (Πίνακας 3.1).

Κάθε αέρια ένωση που εισέρχεται στο φασματογράφο διασπάται σε θραύσματα διαφόρων μεγεθών, τα οποία ταξινομούνται με βάση το μοριακό τους βάρος και καταγράφεται η έντασή τους. Στη μάζα αυτή αντιστοιχεί η μεγαλύτερη κορυφή στα διαγράμματα έντασης – χρόνου, η οποία καλείται βασική κορυφή. Τα άλλα ύψη των κορυφών ενός αερίου μετρούνται ως προς τη βασική κορυφή κι έτσι οι συγκεντρώσεις των θραυσμάτων δίνονται σε ποσοστά % της βασικής κορυφής. Επομένως, το CO_2 αποδόθηκε στο μοριακό βάρος 44, το H_2 στο 2, το H_2O στο 18, το CO στο 28, το CH_4 στο 15. Τέλος στη μάζα 29 έγινε η επιλογή των C_xH_y .

Πίνακας 3.1 Μοριακά βάρη αερίων για την αντιστοίχιση.

	2	4	12	13	14	15	16	17	18	20	24	25	26	27	28	29	30	31	32	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	48	58	60	64	66	
N2					7.2										100.0																				
CO2			6.0				8.5								11.4												100.0								
CH4				7.7	15.6	85.8	100.0																												
CO			4.5		0.6		0.9								100.0	1.1	0.2																		
H2	100.0																																		
O2							11.4												100.0																
NO					7.5	2.4	1.5										100.0	0.4																	
SO2							5.2													10.4											49.3		100.0	4.4	
NO2					9.6		22.3										100.0																		
N2O					12.9		5.0								10.8		31.1										100.0		37.0						
HCN																																			
NH3					2.2	7.5	80.0	100.0																											
C2H4				3.5	6.3						3.7	11.7	62.3	64.8	100.0																				
C2H6						4.6						4.2	23.0	33.3	100.0	21.7	26.2																		
C3H6					3.9	5.9							11.3	38.4							13.4	20.3	74.0	29.0	100.0	69.6									
C3H8					25.0	39.0							76.0	37.9	59.1	100.0					4.9	16.2		12.4	5.1	22.3	26.2								
C4H10						5.3							6.2	37.1	32.6	44.2						12.5		27.8	12.2	100.0	3.3				12.3				
H2O								23.0	100.0																										
He		100.0																																	
Ar										20.0																100.0									
CH3OH																64.7		100.0	66.7																
formic acid																100.0													47.6	60.9					
CH3COOH																										100.0		93.0					57.7		
acetone						14.1																				100.0						27.1			
HCHO																100.0																			

3.2.4 Επεξεργασία θερμογραφημάτων.

Τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτικής ανάλυσης κατά την πυρόλυση και την καύση αποτυπώθηκαν σε θερμογραφήματα, διαγράμματα δηλαδή στα οποία απεικονίζεται η μάζα (TG καμπύλες), καθώς και ο ρυθμός μεταβολής μάζας (DTG καμπύλες) του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο ανάλυσης.

Η επεξεργασία των θερμογραφημάτων περιλαμβάνει την εξαγωγή δεδομένων, τα οποία στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν στον υπολογισμό των σχετικών παραμέτρων της αεριοποίησης.

Τα δεδομένα αυτά περιλαμβάνουν:

- την θερμοκρασία στην οποία ξεκινά η πυρόλυση, η καύση ή η αεριοποίηση (T_i)
- την τελική θερμοκρασία αντίδρασης του δείγματος (T_f)
- την μέγιστη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, καύσης ή αεριοποίησης, στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση του δείγματος (T_{max})
- τον μέγιστο ρυθμό της αντίδρασης (R_{max}), ανηγμένο σε ξηρό δείγμα (min^{-1}), ο οποίος αντιστοιχεί στην θερμοκρασία T_{max}

Έχοντας τα παραπάνω δεδομένα υπολογίστηκε η αντιδραστικότητα R_f :

$$R_f = \frac{R_{max} (\text{min}^{-1})}{T_{max} (^{\circ}\text{C})}$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων

Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων συνίσταται στην προσεγγιστική ανάλυση, την στοιχειακή ανάλυση και την ορυκτολογική και χημική ανάλυση της τέφρας.

4.1.1. Προσεγγιστική ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1.1:

Πίνακας 4.1.1. Προσεγγιστική ανάλυση δειγμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	Υγρασία	Πτητική ύλη	Μόνιμος άνθρακας	Τέφρα
Ξύλο κατεδάφισης (DW)	8.2	79.5	-	20.5
Μοριοσανίδα (MDF)	2.9	90.7	8.8	0.5

Τα πτητικά συστατικά κυμαίνονται σε υψηλά ποσοστά (79.5-90.7%), με το μεγαλύτερο ποσοστό να αποδίδεται στο ξύλο κατεδάφισης. Ωστόσο το ξύλο κατεδάφισης εμφανίζει μηδενικό επίπεδο μόνιμο άνθρακα, και υψηλό ποσοστό τέφρας (20.5%). Η μοριοσανίδα παρουσιάζει ποσοστό μόνιμου άνθρακα 8.8%, και πολύ χαμηλό ποσοστό τέφρας (0.5%).

4.1.2. Στοιχειακή ανάλυση

Στον Πίνακα 4.1.2 εμφανίζεται η στοιχειακή ανάλυση:

Πίνακας 4.1.2. Στοιχειακή ανάλυση και θερμογόνος δύναμη δειγμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	C	H	N	S	O	Τέφρα	ΑΘΔ* (MJ/Kg)
Ξύλο κατεδάφισης (DW)	43.0	5.9	0.4	0.5	29.7	20.5	24
Μοριοσανίδα (MDF)	45.4	6.6	4.8	-	42.7	0.5	17.4

*Ανώτερη θερμογόνος Δύναμη άνευ τέφρας

Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1.2, η ποσοστιαία τιμή του αζώτου για το ξύλο κατεδάφισης (DW) είναι μικρότερη από 2%, ενώ της μοριοσανίδας (MDF) υπερβαίνει την τιμή αυτή, και θεωρείται υψηλή για την πιθανότητα εκπομπών ενώσεων αζώτου σε θερμικές διεργασίες (πυρόλυση, καύση, αεριοποίηση). Το ποσοστό του θείου είναι σε πολύ μικρή ποσότητα για το ξύλο κατεδάφισης, ενώ για τη μοριοσανίδα ουσιαστικά μηδενικό, έτσι δεν αναμένονται εκπομπές ενώσεων θείου κατά την θερμική διάσπαση των υλικών.

Ο άνθρακας και το υδρογόνο συνεισφέρουν θετικά στη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου, σε αντίθεση με την τέφρα και το οξυγόνο. Η τέφρα του ξύλου κατεδάφισης είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή της μοριοσανίδας, αλλά η θερμογόνο δύναμη είναι εξίσου μεγαλύτερη. Αυτό οφείλεται στην αυξημένη ποσότητα οξυγόνου της μοριοσανίδας.

4.1.3.Ορυκτολογική και χημική ανάλυση τέφρας

Ορυκτολογική ανάλυση

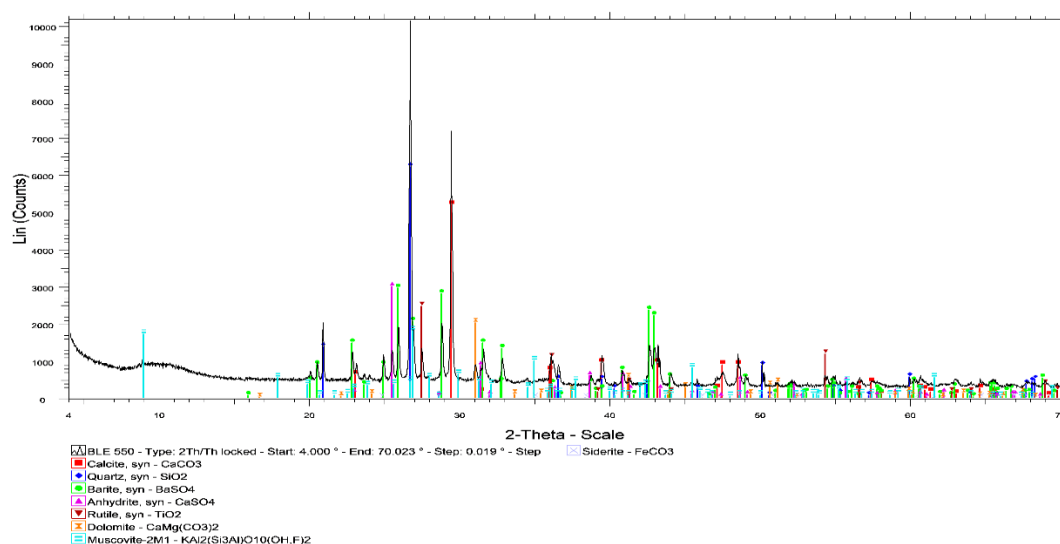
Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων μετά από καύση στους 550°C εμφανίζεται στα σχετικά ακτινογραφήματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) (Σχήμα 4.1.1 και Σχήμα 4.1.2). Τα αποτελέσματα της κατανομής των στοιχείων της τέφρας στις διάφορες ορυκτολογικές φάσεις αποτυπώνονται στον Πίνακα 4.1.3.

Πίνακας 4.1.3.Ορυκτολογική ανάλυση τεφρών μεμονωμένων δειγμάτων σε θερμοκρασία 550°C.

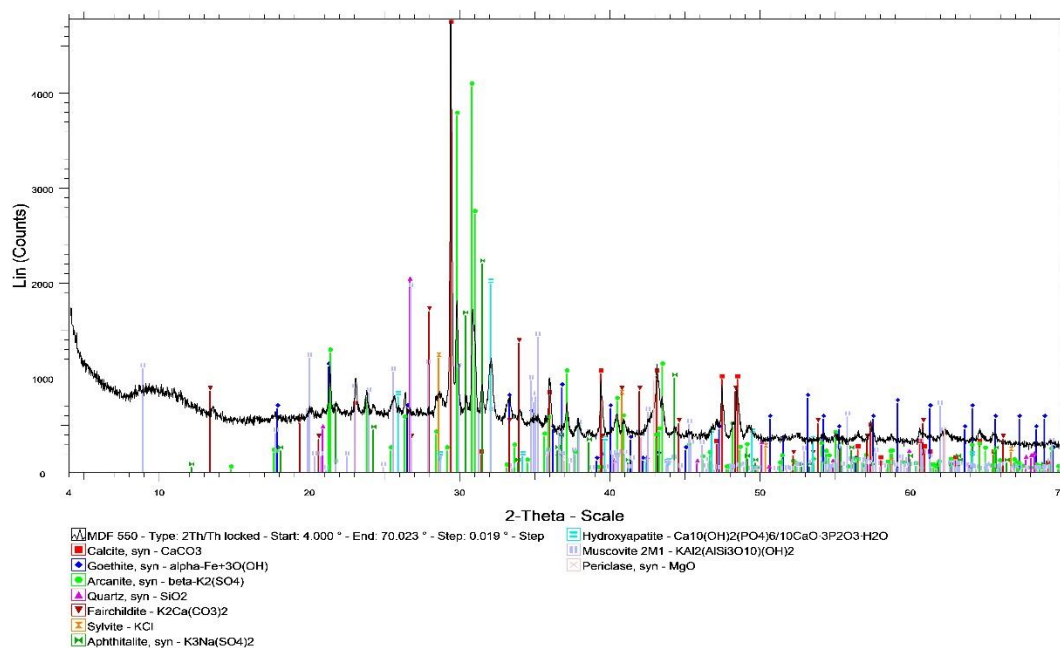
Ορυκτολογικές φάσεις	ΔΕΙΓΜΑ	
	Ξύλο κατεδάφισης	Μοριοσανίδα
Ασβεστίτης CaCO_3	+++	+++
Χαλαζίας SiO_2	++	+
Αρκανίτης K_2SO_4		+++
Συλβίτης KCl		+
Αφθιταλίτης $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$		+
Γκαιτίτης $\text{FeO}(\text{OH})$		+
Φαιρχιλνίτης $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$		+
Μοσχοβίτης $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	+	+
Περίκλαστο MgO		+
Υδροξυαπατίτης $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$		+
Ανυδρίτης $\text{Ca}(\text{SO}_4)$	+	
Δολομίτης $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	+	
Σιδερίτης FeCO_3	+	
Βαρύτης BaSO_4	+	
Ρουτίλιο TiO_2	+	

+++ υψηλή ένταση, ++ μέτρια, + χαμηλή

Με βάση την ανάλυση των ορυκτολογικών φάσεων των τεφρών, διαπιστώθηκε σημαντική ποσότητα ασβεστίτη (CaCO_3) στις τέφρες των βιομαζικών δειγμάτων και ανυδρίτη (CaSO_4). Πράγματι, η χημική ανάλυση έδειξε σημαντική ποσότητα ασβεστίου (Ca) και στα δύο δείγματα. Στην συνέχεια, η μοριοσανίδα εμφάνισε αυξημένη ποσότητα καλίου (K) από την χημική ανάλυση, όπου οφείλεται στη υψηλή περιεκτικότητα αρκανίτη (K_2SO_4). Τέλος, το ξύλο κατεδάφισης εμφάνισε σημαντικές ποσότητες χαλαζία (SiO_2) και βαρύτη (BaSO_4).



Σχήμα 4.1.1: Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων ξύλου κατεδάφισης, σε θερμοκρασία 550°C



Σχήμα 4.1.2: Διάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων μοριοσανίδας, σε θερμοκρασία 550°C

Χημική ανάλυση

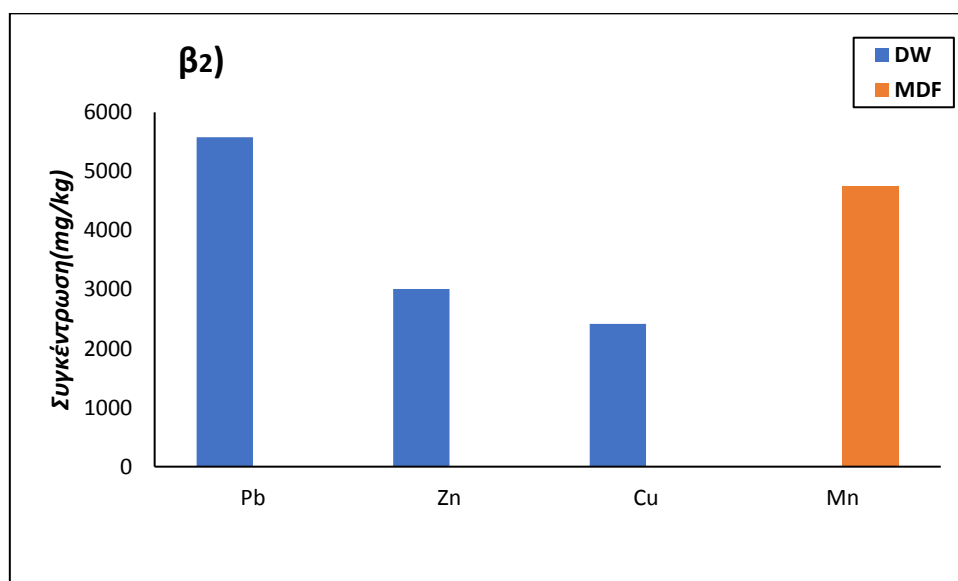
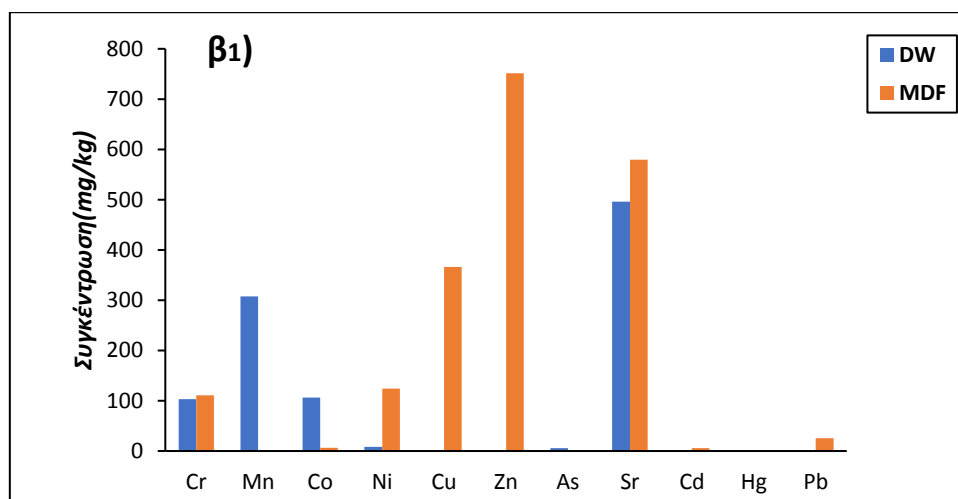
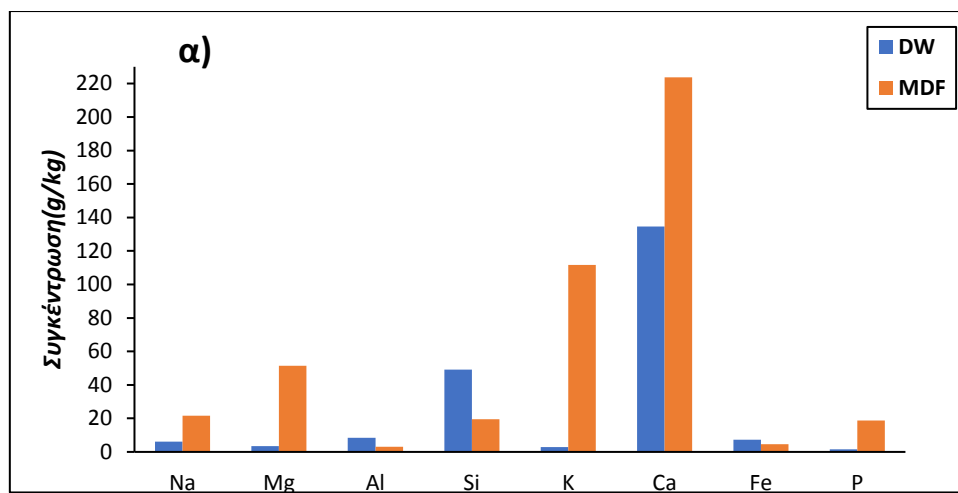
Στο Σχήμα 4.1.3. παρουσιάζεται η περιεκτικότητα της τέφρας που παρήχθη εργαστηριακά (550°C) σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία. Αρχικά, στο Σχήμα 4.1.3.α. θα πρέπει να επισημανθεί ότι η ποσότητα του ασβεστίου είναι η υψηλή και στα δύο δείγματα, με την μοριοσανίδα να εμφανίζει μεγαλύτερη ποσότητα (223,7 g/kg) από το ξύλο κατεδάφισης (134,7 g/kg). Το κάλιο είναι επίσης ένα από τα στοιχεία με υψηλή περιεκτικότητα στην μοριοσανίδα (111,7 g/kg), ενώ στο ξύλο κατεδάφισης η ποσότητα είναι ελάχιστη (2,9 g/kg). Τα υπόλοιπα κύρια στοιχεία, είναι σε ποσότητες μικρότερες από 53g/kg και στα δύο δείγματα.

Στα Σχήματα 4.1.3.β₁ και 4.1.3.β₂ παρατηρούνται οι περιεκτικότητες των δειγμάτων σε ό,τι αφορά τα ιχνοστοιχεία. Τα πολύ τοξικά στοιχεία Hg, As, και Cd είναι σε πάρα πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στα δύο δείγματα. Το χρώμιο (Cr) είναι σε περιεκτικότητα άνω των 100 mg/kg στο ξύλο κατεδάφισης και την μοριοσανίδα. Σε σημαντικές περιεκτικότητες είναι τα Cu και Zn στη μοριοσανίδα (περίπου 800 mg/kg). Το στρόντιο (Sr) είναι υψηλό και στα δύο δείγματα (περίπου 495-580mg/kg).

Στο Σχήμα 4.1.3.β₂ παρουσιάζονται τα ιχνοστοιχεία μόλυβδος (Pb), ψευδάργυρος (Zn) και χαλκός (Cu) για το ξύλο κατεδάφισης και μαγγάνιο (Mn) για την μοριοσανίδα. Λόγω των υψηλών ποσοτήτων των παραπάνω στοιχείων κατασκευάστηκε το Σχήμα 4.1.3β₂, για την καλύτερη εμφάνισή τους. Παρατηρείται ότι για το ξύλο κατεδάφισης ο μόλυβδος είναι σε τιμή 5576,9 mg/kg. Τα επιτρεπτά όρια που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.4.α. Ο ψευδάργυρος εμφανίζεται σε ποσότητα 3010,1 mg/kg και ο χαλκός 2420,1 mg/kg. Για την μοριοσανίδα το μαγγάνιο είναι σε τιμή 4750,8 mg/kg.

Πίνακας 4.1.4.α. Επιτρεπόμενα όρια συγκεντρώσεων ιλύων σε ιχνοστοιχεία-βαρέα μέταλλα για χρήση στη γεωργία (σύμφωνα με την κοινοτική Οδηγία 86/278/ΕΕ η οποία έχει ενσωματωθεί στην ελληνική νομοθεσία ΚΥΑ 80568/4225/91).

Μέταλλο	Όριο (ppm)
Cd	20-40
Cu	1000-1750
Hg	16-25
Ni	300-400
Pb	750-1200
Zn	2500-4000



Σχήμα 4.1.3 Χημική ανάλυση τεφρών (α) σε κύρια στοιχεία και (β) σε ιχνοστοιχεία.

Τάση Επικαθίσεων/Επισκωριώσεων των Δειγμάτων

Για να εκτιμηθεί η τάση επικαθίσεων των υπό εξέταση δειγμάτων βιομάζας υπολογίστηκαν οι ευρέως διαδεδομένοι δείκτες επικαθίσεων, που στηρίζονται στην χημική ανάλυση της τέφρας των δειγμάτων. Ωστόσο, επειδή οι δείκτες αυτοί βασίστηκαν πρωτίστως στην αποτίμηση της συμπεριφοράς τήξης των γαιανθράκων, η εφαρμογή τους στις βιομάζες, με διαφορετική χημική σύνθεση, αν και είναι σε γενικές γραμμές τεχνικά επιτυχής, σε κάθε περίπτωση πρέπει να εφαρμόζεται με προσοχή, ιδιαίτερα κατά την ερμηνεία των αποτελεσμάτων για το σχεδιασμό του ανάλογου εξοπλισμού και της λειτουργίας του. Οι κυριότεροι χρησιμοποιούμενοι στη βιβλιογραφία δείκτες επικαθίσεων είναι οι κάτωθι [3]:

▪ **Ο δείκτης αλκαλίων (AI)**

Ο δείκτης αυτός είναι και ο μόνος που λαμβάνει υπόψη την ποσότητα των αλκαλίων ανά μονάδα θερμογόνου δύναμης στο καύσιμο και όχι μόνο την περιεκτικότητα αυτών στην τέφρα. Εκφράζει την ποσότητα οξειδίων αλκαλίων στο καύσιμο ανά μονάδα ενέργειας σε GJ:

$$AI = \text{kg} (K_2O + Na_2O) / \text{GJ}, \quad (1)$$

Όταν $AI = 0.17-0.34 \text{ kg/GJ}$, η τάση απόθεσης είναι χαμηλή, ενώ όταν $AI > 0.34 \text{ kg/GJ}$ η τάση απόθεσης είναι υψηλή.

▪ **Ο λόγος θάσεων προς οξέα (B/A)**

Ο λόγος αυτός περιέχει τα ποσοστά όξινων ή αλκαλικών οξειδίων της τέφρας και δίνεται από:

$$B/A = \% (Fe_2O_2 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O) / (SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3) \quad (2)$$

Όταν $B/A < 0.5$ η τάση εναπόθεσης είναι χαμηλή, όταν $0.5 < B/A < 1$ η τάση εναπόθεσης είναι μέτρια, ενώ όταν $B/A > 1$ η τάση εναπόθεσης είναι υψηλή.

▪ **Ο δείκτης επικαθίσεων (Fu) και ο δείκτης Babcock (Rs)**

Οι δείκτες αυτοί βασίζονται στον λόγο B/A και εκφράζονται ως εξής:

$$Fu = (B/A) (K_2O + Na_2O), \quad (3)$$

$$Rs = (B/A)S \quad (4)$$

όπου S είναι το ποσοστό θείου στο ξηρό καύσιμο.

Ο δείκτης επικαθίσεων (fouling) Fu θα μπορούσε να θεωρηθεί ο πιο κατάλληλος για τη βιομάζα διότι, αν και στηριζόμενος στον B/A, λαμβάνει περισσότερο υπόψη τα

αλκαλικά (πτητικά) στοιχεία της βιομάζας, που είναι και από τους κύριους παράγοντες δημιουργίας των επικαθίσεων (Gulyurtlu et.al., 2008; Teixeira et.al., 2012). Όταν $Fu < 0.6$ και $Rs < 0.6$, η τάση εναπόθεσης είναι χαμηλή, όταν $0.6 < Fu < 40$ και $0.6 < Rs < 2$ η τάση εναπόθεσης είναι μέτρια, όταν $Fu > 40$ και $Rs > 2$, η τάση εναπόθεσης είναι υψηλή.

▪ **Ο δείκτης ιξώδους της σκωρίας (Sv)**

υπολογίζεται ως εξής:

$$Sv = SiO_2 \bullet 100(SiO_2 + Fe_2O_2 + CaO + MgO) \quad (5)$$

Εάν $Sv > 72$, η τάση σκωρίασης είναι χαμηλή, εάν $65 < Sv < 72$ η τάση σκωρίασης είναι μέτρια, και εάν $Sv < 65$ η τάση σκωρίασης είναι υψηλή.

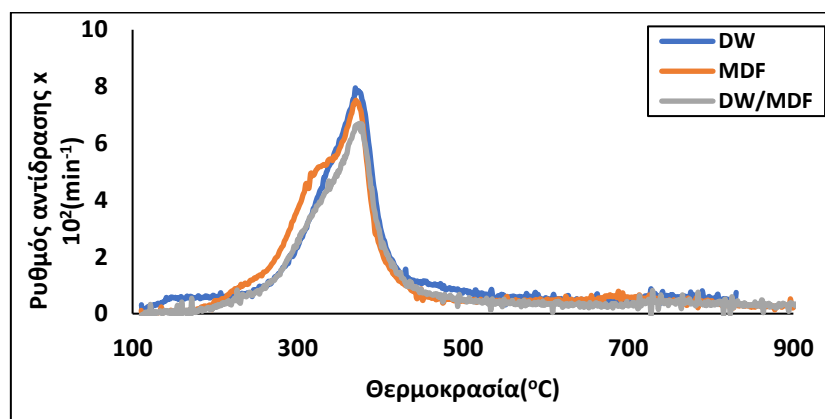
Στον Πίνακα 4.1.4 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι δείκτες επικαθίσεων/επισκωριώσεων του ξύλου κατεδάφισης και της μοριοσανίδας. Το ξύλο κατεδάφισης παρουσιάζει τα ακόλουθα: χαμηλή τάση εναπόθεσης ως προς τον δείκτη AI, μέτρια τάση εναπόθεσης ως προς τον δείκτη B/A, μέτρια τάση εναπόθεσης ως προς τον δείκτη Fu και Rs και υψηλή τάση σκωρίασης ως προς τον δείκτη Sv. Άρα μέτρια έως υψηλή τάση επικαθίσεων/επισκωριώσεων. Η μοριοσανίδα εμφανίζει τα ακόλουθα: χαμηλή τάση απόθεσης ως προς τον δείκτη AI, υψηλότερη τάση εναπόθεσης από το ξύλο κατεδάφισης ως προς τον δείκτη B/A. Η τάση επισκωριώσεων είναι υψηλή ως προς τον δείκτη Sv. Επομένως η μοριοσανίδα εμφανίζει υψηλή τάση επικαθίσεων/επισκωριώσεων. Ωστόσο, πρέπει να ληφθεί υπόψη το πολύ χαμηλό ποσοστό τέφρας έχει αυτό το δείγμα.

Πίνακας 4.1.4 Δείκτες επικαθίσεων/επισκωριώσεων .

Δείγμα	AI	B/A	FU	RS	SV	Τάση επικαθίσεων/επισκωριώσεων
DW	0.1	1.78	2.08	0.89	33.9	Μέτρια έως υψηλή
MDF	0.05	11.81	198.32	-	9.39	Υψηλή

4.2. Πυρόλυση Δειγμάτων και Μειγμάτων

4.2.1 Θερμική συμπεριφορά



Σχήμα 4.2.1 Καμπύλες ρυθμού πυρόλυσης (DTG) συναρτήσει θερμοκρασίας.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.2.1 παρουσιάζεται ο ρυθμός πυρόλυσης συναρτήσει της θερμοκρασίας, του ξύλου κατεδάφισης, της μοριοσανίδας και του μείγματος αυτών σε αναλογία 50:50. Παρατηρείται πως από την θερμοκρασία των 200°C μέχρι περίπου τους 450°C, τα πτητικά συστατικά της βιομάζας (ημικυταρίνη, κυταρρίνη και μέρος της λιγνίνης) απελευθερώνονται και η πυρόλυση ολοκληρώνεται περίπου στους 500°C. Πιο συγκεκριμένα, το ξύλο κατεδάφισης εμφανίζει μια κορυφή από τους 220-550°C. Στη μοριοσανίδα εμφανίζονται 2 κορυφές σε θερμοκρασίες 150-500°C. Σε θερμοκρασία περίπου 300°C ο 'ώμος' στο γράφημα οφείλεται στην αυξημένη ποσότητα ημικυταρρίνης. Η κορυφή του μείγματος είναι ανάμεσα στα δύο συστατικά, με έναν ελαφρύ ώμο σε ελάχιστα μεγαλύτερη θερμοκρασία από 300°C, που οφείλεται στην ύπαρξη ημικυταρρίνης στη μοριοσανίδα. Από τα δύο δείγματα μεγαλύτερο ρυθμό εμφανίζει το ξύλο κατεδάφισης (DW).

4.2.2 Χαρακτηριστικές παράμετροι

Στον Πίνακα 4.2.1 παρουσιάζονται οι παράμετροι πυρόλυσης των δειγμάτων.

Πίνακας 4.2.1 Χαρακτηριστικές παράμετροι πυρόλυσης των δειγμάτων και των μειγμάτων τους.

Δείγμα	T _i (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} *10 ² (min ⁻¹)	R _f *10 ⁴ (min ⁻¹ C ⁻¹)	T _f (°C)	Πτητική ύλη (% επί ξηρού)	Εξανθράκωμα (% επί ξηρού)
DW	227	370	8.1	2.2	550	79.5	20.5
MDF	155	371	7.5	2.0	760	90.7	9.3
DW/MDF 90:10	225	370	7.9	2.1	530	79.8	20.2
DW/MDF 80:20	210	370	7.5	2.0	760	80.0	20.0
DW/MDF 70:30	208	370	6.9	1.9	775	80.2	19.8
DW/MDF 60:40	200	371	6.8	1.8	780	82.3	17.7
DW/MDF 50:50	193	371	6.7	1.8	780	83.1	16.9

Η αρχική θερμοκρασία (T_i) είναι διαφορετική μεταξύ των δειγμάτων, διότι η μοριοσανίδα διασπάται πιο γρήγορα (155°C) από το ξύλο κατεδάφισης (227°C). Η μέγιστη θερμοκρασία (T_{max}) είναι ίδια για τα δυο δείγματα και για τα μείγματα αυτών. Ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης του ξύλου κατεδάφισης είναι λίγο μεγαλύτερος από τη μοριοσανίδα. Σύμφωνα λοιπόν με τα αποτελέσματα, πιο αντιδραστικό με μικρή διαφορά είναι το ξύλο κατεδάφισης. Χρησιμοποιώντας το R_f , τον λόγο δηλαδή R_{max}/T_{max} , μπορούμε να διαπιστώσουμε πιο από τα δείγματα και τα μείγματα τους είναι πιο αντιδραστικά. Όσο μεγαλύτερος είναι αυτός ο λόγος, τόσο πιο αντιδραστικό είναι το δείγμα. Όσο αυξάνεται η ποσότητα μοριοσανίδας στα μείγματα ο ρυθμός αντίδρασης μειώνεται λίγο, η τελική θερμοκρασία (T_f) είναι μεγαλύτερη, και η πτητική ύλη αυξάνεται.

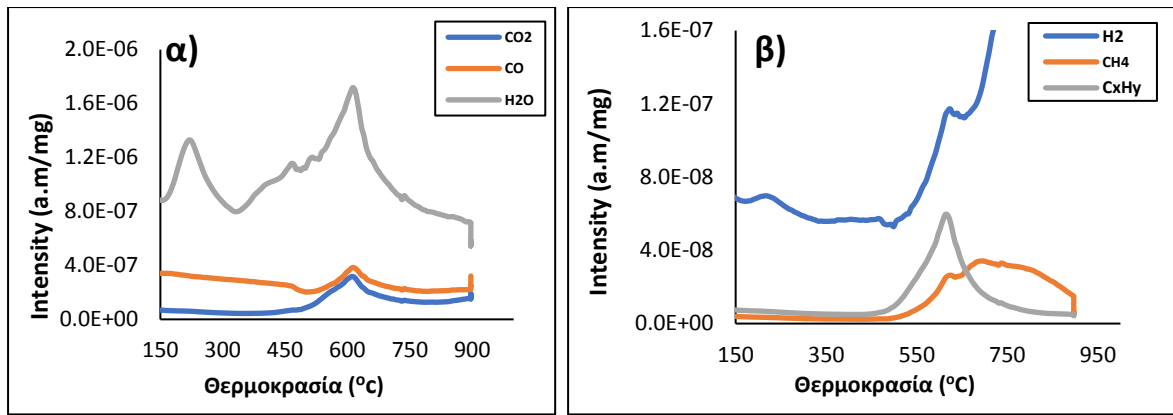
4.2.3 Προϊόντα πυρόλυσης

Στο Σχήματα 4.2.2, 4.2.3 και 4.2.4 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των εκλυόμενων αερίων για την πυρόλυση, όπως ανακτήθηκαν από φασματογράφο μάζας (TG-MS) που ήταν συνδεδεμένος “online” με τον θερμοζυγό.

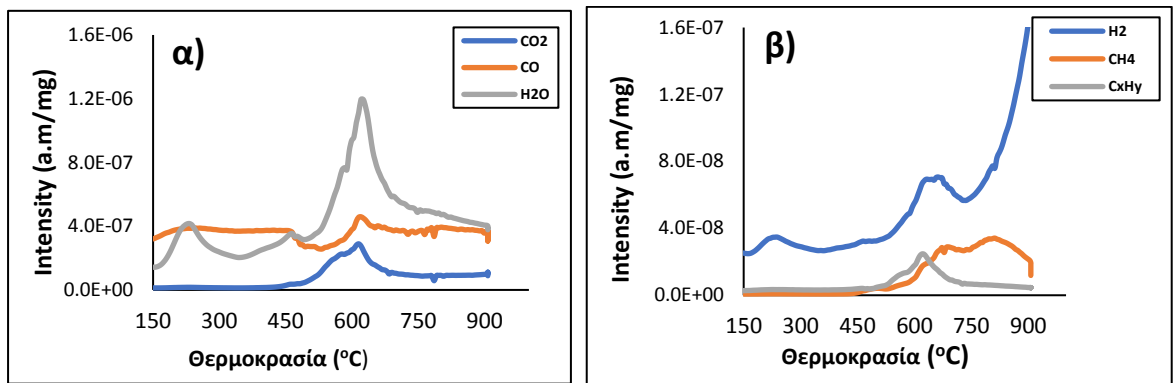
Στο Σχήμα 4.2.2.α εμφανίζονται τα κύρια αέρια πυρόλυσης του ξύλου κατεδάφισης που είναι τα CO_2 , CO και H_2O . Η έκλυση αυτών των αερίων παρουσιάζεται σε θερμοκρασίες 450-700°C. Στο Σχήμα 4.2.2.β παρουσιάζονται τα υπόλοιπα εκπεμπόμενα αέρια πυρόλυσης του ξύλου κατεδάφισης. Το H_2 εκπέμπεται σε θερμοκρασίες άνω των 500°C. Στην συνέχεια, ακολουθούν οι C_xH_y σε θερμοκρασίες 500-700°C. Τέλος, παρουσιάζεται το CH_4 σε θερμοκρασίες 550-900°C.

Στο Σχήμα 4.2.3.α εμφανίζονται τα κύρια αέρια πυρόλυσης της μοριοσανίδας. Οι εκπομπές παρουσιάζονται σε θερμοκρασίες 500-850°C, με το H_2O να παρουσιάζει την μέγιστη ένταση. Έπειτα εμφανίζεται το CO σε θερμοκρασίες 550-620°C και το CO_2 σε θερμοκρασίες 470-650°C. Στο Σχήμα 4.2.3.β παρουσιάζονται τα υπόλοιπα εκπεμπόμενα αέρια πυρόλυσης της μοριοσανίδας. Το H_2 εκπέμπεται σε θερμοκρασίες άνω των 550°C. Στην συνέχεια παρουσιάζεται το CH_4 σε θερμοκρασίες 500-900°C. Τέλος, ακολουθούν οι C_xH_y σε θερμοκρασίες 500-700°C.

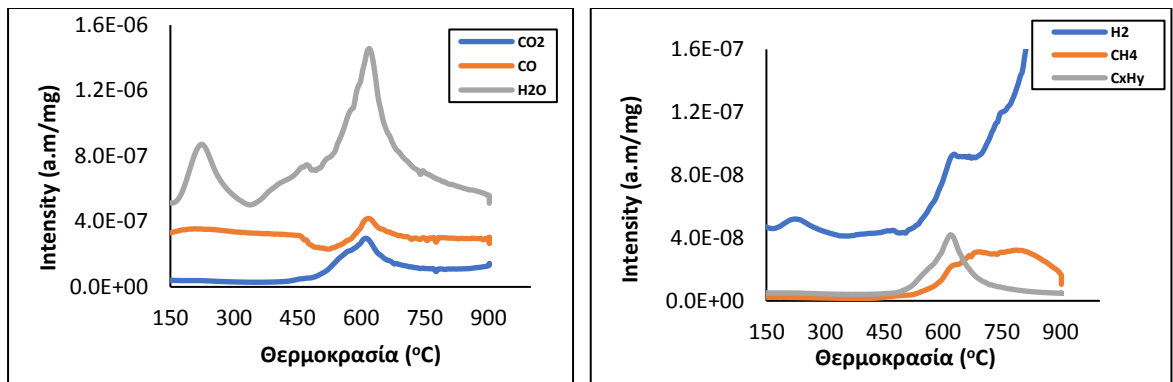
Στο Σχήμα 4.2.4.α εμφανίζονται τα κύρια αέρια πυρόλυσης του μείγματος. Οι εκπομπές παρουσιάζονται σε θερμοκρασίες 450-750°C. Έπειτα το CO σε θερμοκρασίες 500-675°C και το CO_2 σε θερμοκρασίες 500-700°C. Στο Σχήμα 4.2.4.β παρουσιάζονται τα υπόλοιπα εκπεμπόμενα αέρια πυρόλυσης του μείγματος. Η έκλυση των αερίων πυρόλυσης του μείγματος δεν έγινε σε θερμοκρασίες ανάμεσα στα δυο συστατικά.



Σχήμα 4.2.2 Προϊόντα πυρόλυσης ξύλου κατεδάφισης (βασικά αέρια α, δευτερεύοντα β).



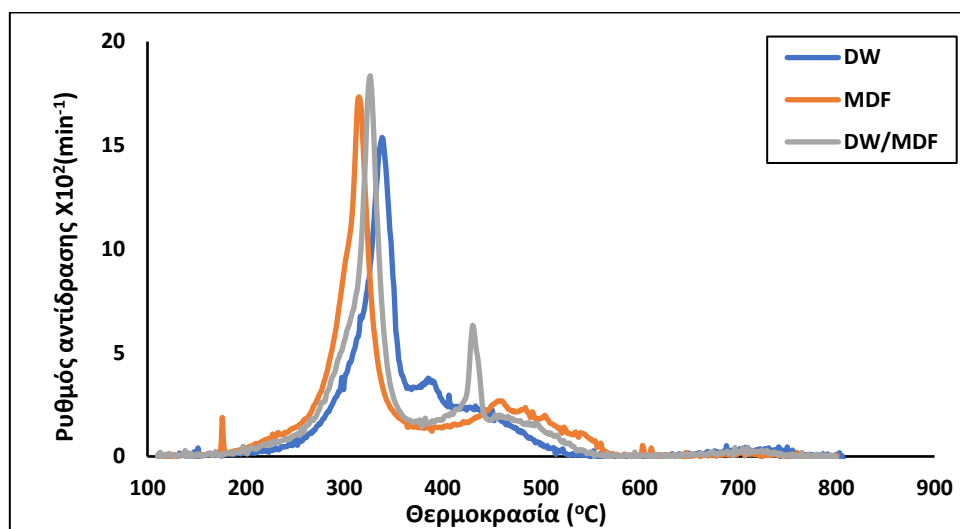
Σχήμα 4.2.3 Προϊόντα πυρόλυσης ξύλου μοριοσανίδας (βασικά αέρια α, δευτερεύοντα β).



Σχήμα 4.2.4 Προϊόντα πυρόλυσης μίγματος ξύλου κατεδάφισης/μοριοσανίδας 50:50 (βασικά αέρια α, δευτερεύοντα β).

4.3. Καύση Δειγμάτων και Μιγμάτων

4.3.1 Θερμική συμπεριφορά



Σχήμα 4.3.1 Καμπύλες ρυθμού καύσης (DTG) συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.3.1 παρουσιάζεται ο ρυθμός καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας δυο βιομαζικών υλικών, του ξύλου κατεδάφισης (DW) και της μοριοσανίδας (MDF), καθώς και του μείγματος τους σε αναλογία 50:50. Το ξύλο κατεδάφισης (DW) εμφανίζει μια κορυφή από τους 200 $^{\circ}\text{C}$ μέχρι τους 350 $^{\circ}\text{C}$, όπου σε αυτές τις θερμοκρασίες απελευθερώνονται και καίγονται τα πτητικά συστατικά, και μια ακόμη μικρότερη κορυφή περίπου στους 380 $^{\circ}\text{C}$. Η μοριοσανίδα (MDF) εμφανίζει μια κορυφή από τους 200 $^{\circ}\text{C}$ μέχρι τους 400 $^{\circ}\text{C}$, όπου καίγονται τα πτητικά συστατικά και μέρος του μόνιμου άνθρακα. Το μείγμα DW/MDF παρουσιάζει δυο εμφανείς κορυφές μεταξύ 200 $^{\circ}\text{C}$ -350 $^{\circ}\text{C}$. Η κορυφή σε θερμοκρασία 200 $^{\circ}\text{C}$ -350 $^{\circ}\text{C}$ αντιπροσωπεύει την καύση των πτητικών, ενώ η κορυφή σε θερμοκρασία 400 $^{\circ}\text{C}$ αντιπροσωπεύει την καύση του μόνιμου άνθρακα, κυρίως της λιγνίνης. Ο ρυθμός καύσης του μείγματος είναι υψηλότερος με μικρή διαφορά από τα συστατικά του, άρα το μείγμα είναι πιο αντιδραστικό, κάποια φαινόμενα συνέργειας.

4.3.2 Χαρακτηριστικές παράμετροι

Στον Πίνακα 4.3.1. παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των δειγμάτων και των μειγμάτων βιομαζικών υλικών που μελετήθηκαν.

Πίνακας 4.3.1 Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των δειγμάτων και των μειγμάτων τους.

Δείγμα	T _i (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} *10 ² (min ⁻¹)	R _f *10 ⁴ (min ⁻¹ C ⁻¹)	T _f (°C)	Οργανική ύλη (% επί ξηρού)	Τέφρα (% επί ξηρού)
DW	204	339	15.4	4.6	520	92.0	8.0
MDF	189	316	17.3	5.5	575	99.9	0.1
DW/MDF 90:10	202	332	15.3	4.6	532	92.7	7.3
DW/MDF 80:20	200	332	15.8	4.8	535	93.4	6.6
DW/MDF 70:30	190	330	16.6	5.0	540	94.9	5.1
DW/MDF 60:40	193	327	16.7	5.1	550	95.4	4.6
DW/MDF 50:50	194	326	18.4	5.7	553	96.2	3.82

Παρατηρείται ότι η θερμοκρασία ανάφλεξης (T_i) για όλα τα δείγματα είναι μεταξύ 189°C έως 204°C, με το δείγμα μοριοσανίδας να έχει την χαμηλότερη (189°C), πράγμα που δηλώνει την ύπαρξη στοιχείων που αποσυντίθενται πιο εύκολα. Τη μέγιστη θερμοκρασία (T_{max}) εμφανίζει το ξύλο κατεδάφισης (339°C). Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, μέγιστο ρυθμό καύσης (R_{max}) έχει το μείγμα 50:50. Ο δείκτης R_f δηλώνει την αντιδραστικότητα του δείγματος (όσο μεγαλύτερος είναι τόσο πιο αντιδραστικό το δείγμα). Η τελική θερμοκρασία (T_f) είναι αρκετά κοντά σε όλα τα δείγματα. Ομοίως με το ρυθμό καύσης το μείγμα 50:50 έχει την μεγαλύτερη τιμή αντιδραστικότητας. Όσο η μοριοσανίδα αυξάνεται στο μείγμα σε ποσοστό μεγαλύτερο από 30 % δεν ισχύει το φαινόμενο της προσθετικότητας και τα δείγματα παρουσιάζουν φαινόμενα συνέργειας.

4.3.3 Προϊόντα καύσης

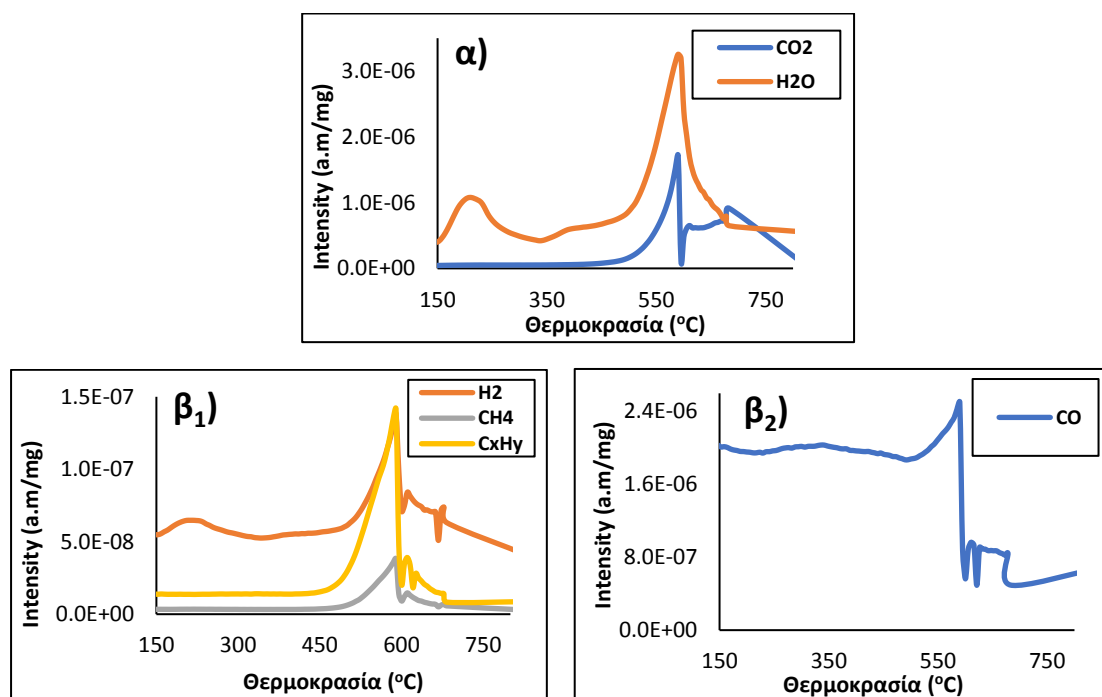
Στα Σχήματα 4.3.2, 4.3.3 και 4.3.4 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των εκλυόμενων αερίων για την καύση. Η καύση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με σύνδεση θερμοζυγού και του φασματογράφου μάζας (TG-MS). Παρακάτω ακολουθεί ο ποιοτικός προσδιορισμός.

Στο Σχήμα 4.3.2.α παρουσιάζονται τα κύρια αέρια καύσης του ξύλου κατεδάφισης (CO₂, H₂O). Σε θερμοκρασίες 500-670°C εμφανίζεται το H₂O. Στα Σχήματα 4.3.2.β₁, 4.3.2.β₂ και 4.3.2.β₃ εμφανίζονται τα υπόλοιπα αέρια. Το CO σε θερμοκρασίες 500-550°C. Το H₂ και οι C_xH_y, βρίσκονται σε θερμοκρασίες 500-600°C. Το CH₄ στο ξύλο κατεδάφισης εκπέμπεται σε θερμοκρασίες 500-570°C.

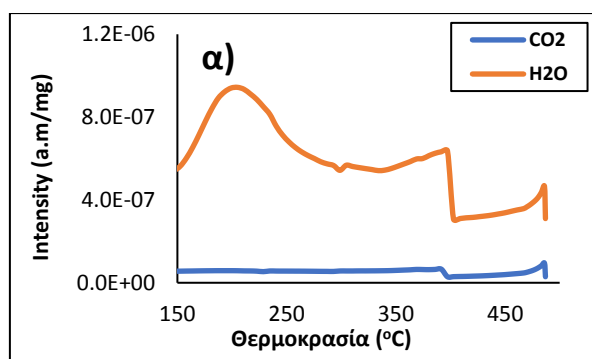
Στο Σχήμα 4.3.3.α παρουσιάζονται τα κύρια αέρια καύσης της μοριοσανίδας. Σε θερμοκρασίες 200-400°C εμφανίζεται στο H_2O . Το CO_2 εκλύεται σε θερμοκρασίες 370-400°C. Στα Σχήματα 4.3.3.β₁, 4.3.3.β₂ και 4.3.3.β₃ εμφανίζονται τα υπόλοιπα αέρια. Το CO σε θερμοκρασίες άνω των 225°C.

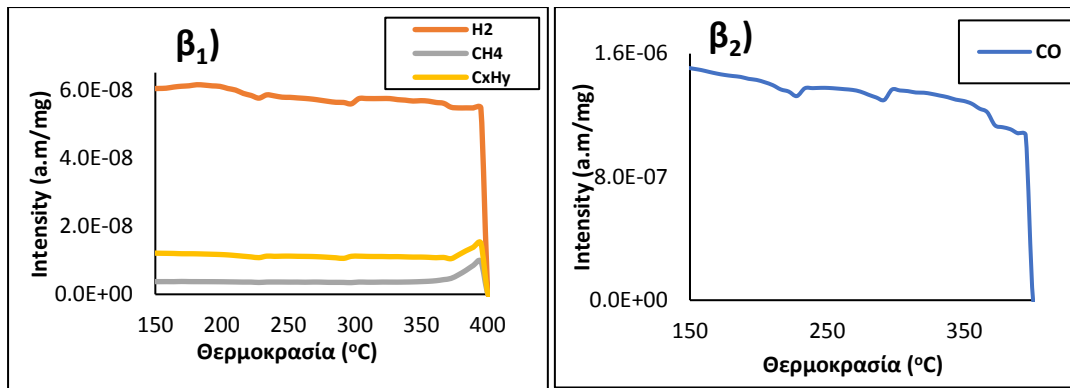
Στο Σχήμα 4.3.4.α παρουσιάζονται τα κύρια αέρια καύσης του μείγματος. Σε θερμοκρασίες 200-400°C εμφανίζεται στο H_2O . Στα Σχήματα 4.3.4.β₁, 4.3.4.β₂ και 4.3.4.β₃ εμφανίζονται τα υπόλοιπα αέρια. Το CO εκλύεται σε θερμοκρασίες άνω των 225°C.

Οι διαφορές που εμφανίζουν τα δείγματα όσο αναφορά τα εκπεμπόμενα αέρια στην διεργασία της καύσης είναι οι ακόλουθες. Αρχικά τα κύρια αέρια παρουσιάζονται σε πιο υψηλές θερμοκρασίες στο ξύλο κατεδάφισης από την μοριοσανίδα. Αντίστοιχα, στα υπόλοιπα αέρια (H_2 , CH_4 , CO , C_xH_y) το ξύλο κατεδάφισης εμφανίζει εκπομπές σε πιο υψηλές θερμοκρασίες από τα άλλα δείγματα. Οι εκπομπές SO_2 και NO_x ήταν πολύ χαμηλές.

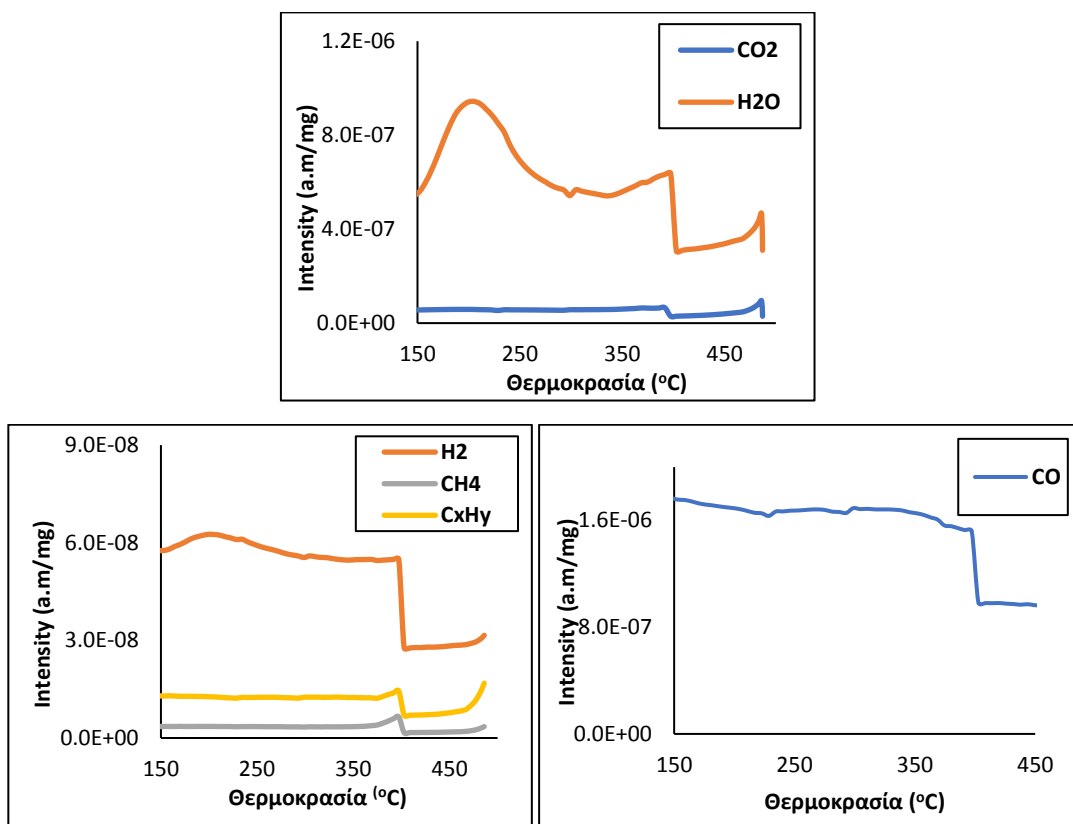


Σχήμα 4.3.2 Προϊόντα καύσης ξύλου κατεδάφισης (κύρια αέρια α και δευτερεύοντα β₁,β₂).





Σχήμα 4.3.3 Προϊόντα καύσης ξύλου μοριοσανίδας (κύρια αέρια α και δευτερεύοντα β_1, β_2).

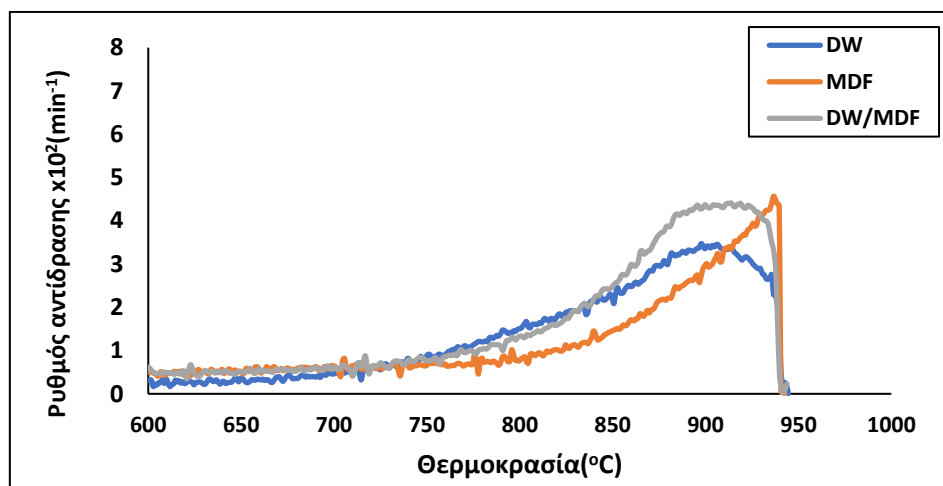


Σχήμα 4.3.4 Προϊόντα καύσης μίγματος ξύλου κατεδάφισης/μοριοσανίδας 50:50 (κύρια αέρια α και δευτερεύοντα β_1, β_2).

4.4. Αεριοποίηση Δειγμάτων και Μειγμάτων

4.4.1 Θερμική συμπεριφορά

Στο Σχήμα 4.4.1 παρουσιάζονται τα διαγράμματα DTG της αεριοποίησης για τα δείγματα και το μείγμα σε αναλογία 50:50, που μελετήθηκαν, στα οποία φαίνεται ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης για καθένα από αυτά.



Σχήμα 4.4.1 Καμπύλες ρυθμού αεριοποίησης με CO₂ (DTG) συναρτήσει θερμοκρασίας.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.4.1, η αντίδραση Boudouard ($C + CO_2 \rightarrow 2 CO$) έλαβε χώρα μετά τους 750°C, ενώ ο μέγιστος ρυθμός ήταν εντός του θερμοκρασιακού εύρους 870°C- 950°C. Η μοριοσανίδα έχει την μεγαλύτερη μέγιστη θερμοκρασία.

4.4.2 Χαρακτηριστικές παράμετροι

Πίνακας 4.4.1 Χαρακτηριστικές παράμετροι αεριοποίησης των δειγμάτων και των μειγμάτων τους.

Δείγμα	T _i (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} * 10 ² (min ⁻¹)	R _r * 10 ⁴ (min ⁻¹ C ⁻¹)	Απόδοση (% επί ξηρού)
DW	670	875	2.5	0.3	60.3
MDF	740	936	4.6	0.5	96.1
BLE/MDF 90:10	680	877	2.7	0.4	61.9
BLE/MDF 80:20	690	892	3.1	0.4	66.8
BLE/MDF 70:30	695	900	3.3	0.4	70.4
BLE/MDF 60:40	700	907	4.0	0.4	73.0
BLE/MDF 50:50	700	910	4.4	0.5	72.8

Στον Πίνακα 4.4.1. φαίνεται ότι η αντίδραση Boudouard έλαβε χώρα μετά τους 600°C. Στη περίπτωση του MDF, απαιτήθηκε μεγαλύτερη θερμοκρασία προκειμένου αυτό να αντιδράσει με το διοξείδιο του άνθρακα, ενώ η απόδοση του σε μονοξείδιο του άνθρακα ήταν ίση με 96.1%, γεγονός που σημαίνει ότι η μοριοσανίδα αεριοποιήθηκε σχεδόν πλήρως. Η μοριοσανίδα έχει περίπου την διπλάσια αντιδραστικότητα από το ξύλο κατεδάφισης. Το μικρότερο ποσοστό απόδοσης είχε το ξύλο κατεδάφισης, με τιμή 60.3%.

Όσο αυξάνεται το ποσοστό μοριοσανίδας στο μείγμα παρουσιάζεται για ακόμη μια φορά το φαινόμενο συνέργειας, σε ποσοστό μοριοσανίδας μεγαλύτερο από 30%. Τέλος, τα μείγματα έχουν ίδια αντιδραστικότητα.

4.4.3 Προϊόντα αεριοποίησης

Στα Σχήματα 4.4.2, 4.4.3, 4.4.4 παρουσιάζονται τα αέρια που εκλύονται κατά την αεριοποίηση κάθε δείγματος που έχουν προκύψει από τις αντιδράσεις αεριοποίησης (Πίνακας 4.4.3).

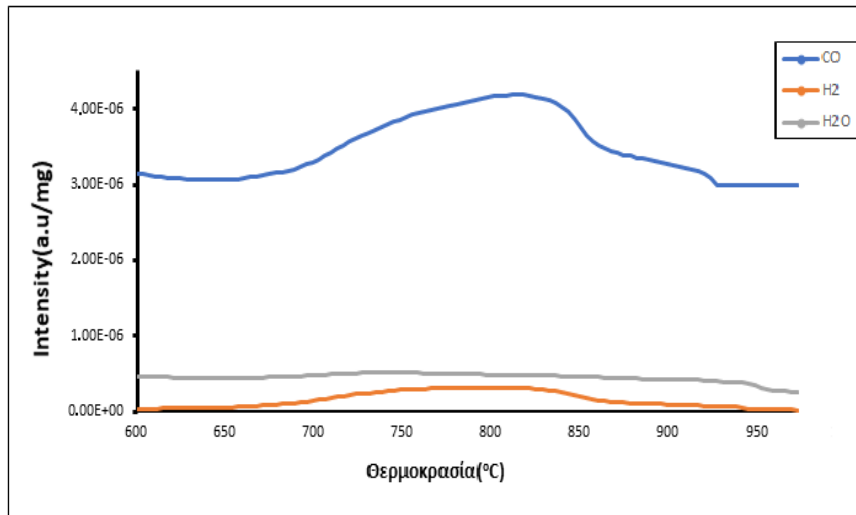
Πίνακας 4.4.3 Αντιδράσεις αεριοποίησης.

▪ Πρωτογενής αντίδραση:
<i>Boudouard</i>
$C + CO_2 \leftrightarrow CO$ (1)
▪ Δευτερογενείς αντιδράσεις:
<i>Αντιδράσεις με ατμό</i>
$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$ (2)
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ (3)

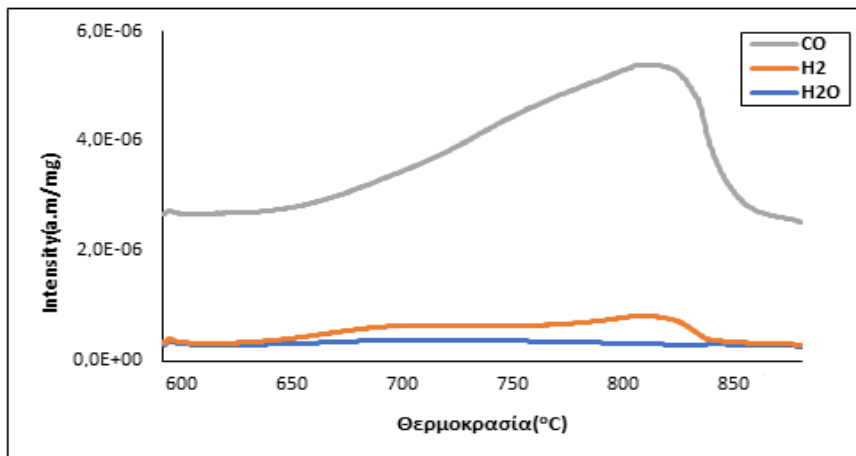
Στο Σχήμα 4.4.2 παρουσιάζονται τα προϊόντα αεριοποίησης του ξύλου κατεδάφισης. Το κύριο προϊόν της αεριοποίησης είναι το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) λόγω αντιδράσεις Boudouard. Στο ξύλο κατεδάφισης εκλύεται CO σε θερμοκρασίες 700°C με 850°C, ενώ στην συνέχεια ακολουθεί το νερό (H₂O) και το υδρογόνο (H₂) στις ίδιες θερμοκρασίες με το CO. Σε θερμοκρασίες άνω των 850°C, μπορεί να παρατηρηθεί ότι η εξέλιξη του H₂ σταμάτησε, ενώ η συγκέντρωση του CO αυξήθηκε. Ο σχηματισμός του CO και του H₂O μπορεί να αποδοθεί στη αντίδραση Boudouard (αντίδραση 1).

Στο Σχήμα 4.4.3 παρουσιάζονται τα προϊόντα αεριοποίησης της μοριοσανίδας. Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) στη μοριοσανίδα εκλύεται σε θερμοκρασίες 750°C με 825°C, ενώ στην συνέχεια ακολουθεί το υδρογόνο (H₂) και το νερό (H₂O) στις ίδιες θερμοκρασίες.

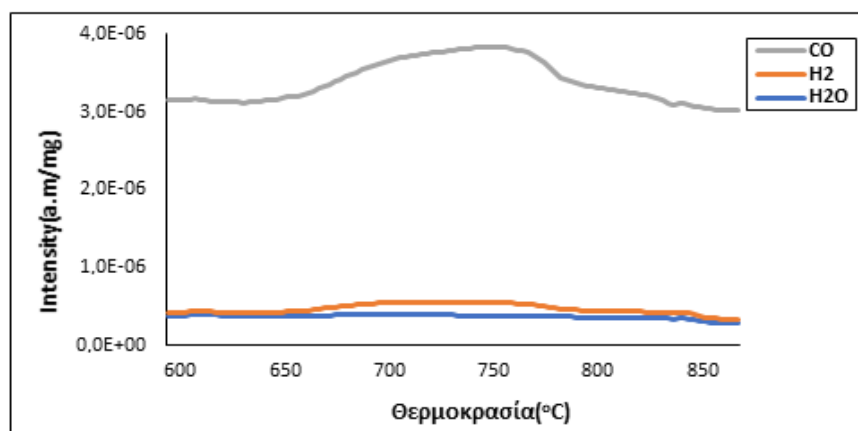
Στο Σχήμα 4.4.4 παρουσιάζονται τα προϊόντα αεριοποίησης του μείγματος. Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) στο μείγμα εκλύεται σε θερμοκρασίες 650°C με 800°C, ενώ στην συνέχεια ακολουθεί το υδρογόνο (H₂) και το νερό (H₂O) στις ίδιες θερμοκρασίες.



Σχήμα 4.4.2 Προϊόντα αεριοποίησης ξύλου κατεδάφισης.



Σχήμα 4.4.3 Προϊόντα αεριοποίησης ξύλου μοριοσανίδας.



Σχήμα 4.4.4 Προϊόντα αεριοποίησης μίγματος ξύλου κατεδάφισης/μοριοσανίδας 50:50.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- ❖ Όλα τα δείγματα των βιομαζικών υλικών σημείωσαν υψηλά ποσοστά πτητικών συστατικών (79-91%) . Το ποσοστό τέφρας του ξύλου κατεδάφισης ήταν υψηλό (20,5%), ενώ της μοριοσανίδας χαμηλό (0,5%). Η θερμογόνο δύναμη των δειγμάτων ήταν υψηλή από 17,4-24 MJ/kg.
- ❖ Σχετικά με την χημική ανάλυση, τα δείγματα ήταν πλούσια σε Ca, K, Zn, Cu, Sr και Mn. Οι τιμές των βαρέων μετάλλων ήταν εντός των επιτρεπόμενων ορίων απόθεσης των τεφρών. Η τάση επικαθίσεων/επισκωρώσεων για το ξύλο κατεδάφισης ήταν μέτρια έως υψηλή, ενώ για τη μοριοσανίδα υψηλή.
- ❖ Η διεργασία της πυρόλυσης πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες 150-760°C. Η αντιδραστικότητα των δειγμάτων ήταν παρόμοια. Τα αέρια προϊόντα πυρόλυσης ήταν CO₂, CO και H₂, καθώς και CH₄ και C_xH_y.
- ❖ Η καύση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες 150-550°C. Η αντιδραστικότητα των δειγμάτων ήταν παρόμοια, αλλά διπλάσια από αυτή της πυρόλυσης. Τα αέρια προϊόντα της καύσης ήταν CO₂, H₂O, H₂, CH₄ και C_xH_y. Οι εκπομπές SO₂ και NO_x ήταν πολύ χαμηλές.
- ❖ Η διεργασία της αεριοποίησης εξελίχθηκε μεταξύ 800-950°C, με κύριο προϊόν το CO και μικρότερες ποσότητες H₂O και H₂. Η αποσύνθεση του εξανθρακώματος στο ξύλο κατεδάφισης συνέβη νωρίτερα, αλλά με χαμηλότερο ρυθμό και απόδοση περίπου 60%. Από την άλλη πλευρά η αντιδραστικότητα του καυσίμου της μοριοσανίδας ήταν υψηλότερη και η απόδοση έφτασε το 96%.
- ❖ Όταν το ξύλο κατεδάφισης αναμείχθηκε με τη μοριοσανίδα σε ποσοστά 50% τόσο κατά τη διεργασία της πυρόλυσης, όσο και της καύσης, η θερμοχημική αντιδραστικότητα αυξήθηκε. Τέλος το μείγμα παρουσίασε κάποια φαινόμενα συνέργειας των συστατικών του.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη βιβλιογραφία

- [1] D. Vamvuka* and S. Sfakiotakis **Gasification Reactivity and Mass Spectrometric Analysis of Gases of Energy Crop Chars under a CO₂ Atmosphere.**
- [2] D. Vamvuka *, A. Teftiki, S. Sfakiotakis **Increasing the reactivity of waste biochars during their co-gasification with carbon dioxide using catalysts and bio-oils.**
- [3] Despina Vamvuka , Stelios Sfakiotakis, Sevi Saxioni, **Evaluation of urban wastes as promising co-fuels for energy production – A TG/MS study.**
- [4] Mohammed Antar, Dongmei Lyu, Mahtab Nazari, Ateeq Shah, Xiaomin Zhou, Donald L. Smith, **Biomass for a sustainable bioeconomy: An overview of world biomass production and utilization.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 139, 2021, 11069, ISSN 1364-0321
- [5] João Pedro Silva, Senhorinha Teixeira, Élson Grilo, Bernhard Peters, José Carlos Teixeira, **Analysis and monitoring of the combustion performance in a biomass power plant.** Cleaner Engineering and Technology, Volume 5, 2021, 100334, ISSN 2666-7908
- [6] D. Vamvuka, E. Loukakou, S. Sfakiotakis, E. Petrakis, **The impact of a combined pre-treatment on the combustion performance of various biomass wastes and their blends with lignite.** Thermochemica Acta, Volume 688, 2020, 178599, ISSN 0040-6031
- [7] Atif Abdalazeez, Tianle Li, Wenju Wang, Siddig Abuelgasim, **A brief review of CO₂ utilization for alkali carbonate gasification and biomass/coal co-gasification: Reactivity, products and process.** Journal of CO₂ Utilization, Volume 43, 2021, 101370, ISSN 2212-9820
- [8] Andrei David Korberg, Brian Vad Mathiesen, Lasse Røngaard Clausen, Iva Ridjan Skov, **The role of biomass gasification in low-carbon energy and transport systems.** Smart Energy, Volume 1, 2021, 100006, ISSN 2666-9552
- [9] omya Mishra, Rajesh Kumar Upadhyay, **Review on biomass gasification: Gasifiers, gasifying mediums, and operational parameters.** Materials Science for Energy Technologies, Volume 4, 2021, Pages 329-340, ISSN 2589-2991
- [10] Jamison Watson, Yuanhui Zhang, Buchun Si, Wan-Ting Chen, Raquel de Souza, **Gasification of biowaste: A critical review and outlooks.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 83, 2018, Pages 1-17, ISSN 1364-0321,
- [11] Rathziel Roncancio, Jay P. Gore, **CO₂ char gasification: A systematic review from 2014 to 2020.** Energy Conversion and Management: X, Volume 10, 2021, 100060, ISSN 2590-1745

[12] Shashi Kant Bhatia, Akshaya K. Palai, Amit Kumar, Ravi Kant Bhatia, Anil Kumar Patel, Vijay Kumar Thakur, Yung-Hun Yang, **Trends in renewable energy production employing biomass-based biochar**. Bioresource Technology, Volume 340, 2021, 125644, ISSN 0960-8524,

Ελληνική βιβλιογραφία

[13] Βάμβουκα Δ., (2009). ΒΙΟΜΑΖΑ ΒΙΟΕΝΕΡΓΕΙΑ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ. ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ

[14] Βάμβουκα Δ., (2002), Αντιρυπογόνο Χρήσις Γαιανθράκων, ΕΚΔΟΣΕΙΣ "ΙΩΝ"

[15] Βάμβουκα Δ., Σφακιωτάκης Σ., διαλέξεις μαθήματος Βιομάζας, Βιοενέργειας και Περιβάλλον, 2019

[16] Καβουρίδης Κ.Β, Παυλουδάκης Φ., (2004). Ο ρόλος των στερεών καυσίμων στην Ευρωπαϊκή και Παγκόσμια αγορά ενέργειας τον 21^ο αιώνα

[17] Σφακιωτάκης Σ., Μελέτη για την αξιοποίηση των στερεών αγροτικών, αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων της Κρήτης για παραγωγή ενέργειας- θερμικές και κινητικές αναλύσεις, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάς, 2016

Άλλες πηγές

[18] Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας
<http://www.iea.org/statistics/>

[19] Eurostat
<http://ec.europa.eu/eurostat/data/database>

[20] Eia
<https://www.eia.gov/totalenergy/data/>

[21] ΚΑΠΕ
<http://www.cres.gr/>