# ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

# ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



# ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# «Παραγωγή καύσιμου αερίου πλούσιου σε υδρογόνο από πυρόλυση βιομηχανικών υπολειμμάτων ξυλείας»

# NDJOCK NDJOCK ERIC MAGLOIRE

A.M. 1999020028



ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΒΑΜΒΟΥΚΑ ΔΕΣΠΟΙΝΑ, Καθηγήτρια (επιβλέπουσα)

ΓΑΛΕΤΑΚΗΣ ΜΙΧΑΗΛ, Αναπληρωτής Καθηγητής

ΤΣΟΥΤΣΟΣ ΘΕΟΧΑΡΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής

XANIA

ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ, 2013

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	a
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	b
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	C
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1.1 Η ΒΙΟΜΑΖΑ ΩΣ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΗ ΠΗΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	1
1.1.1 Πηγές και Δυναμικό Παραγωγής Ενέργειας	2
1.1.2 Ενεργειακή Αξιοποίηση της Βιομάζας	6
1.2 ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ	10
1.2.1 Γενικά	10
1.2.2 Παραγωγή Υδρογόνου μέσω Πυρόλυσης βιομάζας	13
1.2.3 Κινητικά Μοντέλα	16
1.3 ΚΑΥΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ	18
1.3.1 Βασικές Αρχές και Χαρακτηριστικές Παράμετροι	18
1.3.2 Συστήματα Καύσης	20
1.3.3 Κινητικά Μοντέλα	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	23
2.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	23
2.1.1 Προσεγγιστική ανάλυση	23
2.1.2 Στοιχειακή ανάλυση	25
2.1.3 Προσδιορισμός Θερμογόνου Δύναμης	28
2.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΚΤΕΛΕΣΗΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ	31
2.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ	31
2.3.1 Θερμοβαρυτομετρικός Αναλυτής	31
2.3.2 Σύστημα Διασύνδεσης Θερμοζυγού/Φασματόμετρου Μάζας	
(TG/MS )	32

2.3.3 Φασματόμετρο Μάζας	33
2.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	36
3.1 ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ	36
3.2 ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΚΑΥΣΗΣ	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	42
4.1 ΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΒΙΟΜΑΖΑΣ	42
4.2 ΠΥΡΟΛΥΣΗ	43
4.2.1 Χαρακτηριστικά Θερμικής Διάσπασης	43
4.2.2 Υπολογισμός Κινητικών Παραμέτρων	47
4.3 ΚΑΥΣΗ	51
4.3.1. Χαρακτηριστικές Θερμικής Διάσπασης	51
4.3.2 Υπολογισμός Κινητικών Παραμέτρων	54
4.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ	55
4.4.1 Μεθοδολογία Ανάλυσης μέσω TG-MS	55
4.4.2 Προϊόντα –Παραγωγή Υδρογόνου	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	69
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	70

### ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το θέμα της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της πυρόλυσης και της καύσης ξυλώδους βιομάζας μέσω θερμικής ανάλυσης και η δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου κατά την πυρόλυση. Θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια και επιβλέπουσα κυρία Δέσποινα Βάμβουκα - Καλούμενου για την καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθεια που προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον υπεύθυνο του εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, κύριο Στυλιανό Σφακιωτάκη, για τις πολύτιμες γνώσεις και τη σημαντική προσφορά του, ιδιαίτερα κατά το στάδιο της ποσοτικής και ποιοτικής ανάλυσης των εκλυόμενων αερίων.

#### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα προπτυχιακή εργασία με τίτλο «Παραγωγή καύσιμου αερίου πλούσιου σε υδρογόνο από πυρόλυση βιομηχανικών υπολειμμάτων ξυλείας» είχε στόχο τη μελέτη διαφόρων δειγμάτων ξυλώδους βιομάζας, έτσι ώστε να προσδιοριστεί το δυναμικό παραγωγής υδρογόνου από το καθένα, εστιάζοντας στην ποιότητα και ποσότητα των εκλυόμενων αέριων ρύπων κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης. Τα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν φλοιός ελιάς, MDF(μοριοσανίδα), ξύλο πεύκου, υπολείμματα ραμποτέζας (μορφοποίηση ακατέργαστης ξυλείας από όλες τις μεριές) και πριονίδι ρεφεδρίνη (κοπή μεμονωμένων κομματιών μασίφ ξυλείας).

Τα πειράματα έγιναν σε θερμοβαρυτομετρικό αναλυτή (TGA), ο οποίος συνδέεται με φασματογράφο μάζας (MS) για την ανάλυση των αερίων προϊόντων. Τα πειράματα περιελάμβαναν την προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων, τη θερμοβαρυτική ανάλυση και την ανάλυση των εκλυόμενων αερίων κατά την πυρόλυση και καύση των δειγμάτων.

Τα δείγματα στο σύνολό τους ήταν υψηλής ποιότητας καύσιμα, καθώς είχαν χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα, υψηλή θερμογόνο δύναμη και υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά. Επίσης, δεν περιείχαν θείο, κάτι που σημαίνει λιγότερη εκπομπή τοξικών αερίων κατά την καύση. Το πριονίδι, ο φλοιός ελιάς και τα υπολείμματα ραμποτέζας είχαν παρόμοιο μέγιστο ρυθμό διάσπασης, ενώ για το MDF και το ξύλο πεύκου ο ρυθμός αυτός ήταν χαμηλότερος. Ο φλοιός ελιάς εμφάνισε μεγαλύτερη αντιδραστικότητα από τα υπόλοιπα δείγματα. Το κινητικό μοντέλο προσομοίασε τα πειραματικά δεδομένα με μεγάλη επιτυχία. Η αποσύνθεση της κυτταρίνης είχε τη μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης (198-322 kJ/mole), ενώ της λιγνίνης τη μικρότερη (11-21kJ/mole).

Τα κύρια αέρια που εκλύθηκαν κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης ήταν H<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub>,CO,CH<sub>4</sub> και διάφοροι υδρογονάνθρακες σε μικρές ποσότητες. Η παραγωγή υδρογόνου από τα δείγματα της παρούσας εργασίας ήταν πολύ μεγαλύτερη από αντίστοιχα δείγματα προηγούμενων μελετών.

#### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το θέμα της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της πυρόλυσης και της καύσης ξυλώδους βιομάζας μέσω θερμικής ανάλυσης και η δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου κατά την πυρόλυση.

Τα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν υπολείμματα μιας βιομηχανίας παραγωγής επίπλων:

Φλοιός Ελιάς

MDF: μοριοσανίδα

Ξύλο πεύκου

Υπόλείμματα ραμποτέζας: μορφοποίηση ακατέργαστης ξυλείας από όλες τις μεριές

Πριονίδι ρεφεδρίνη: κοπή μεμονωμένων κομματιών μασίφ ξυλείας

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο της εργασίας, όπου ορίζεται η βιομάζα και αναλύονται οι πήγες και το δυναμικό παραγωγής ενέργειας από αυτή. Στη συνέχεια, αναλύεται η διεργασία της πυρόλυσης (μηχανισμός και προϊόντα), και δίνεται έμφαση στην παραγωγή υδρογόνου. Μετά αναλύονται γενικά τα κινητικά μοντέλα της διεργασίας. Επόμενο βήμα είναι η αντίστοιχη διαδικασία όσον αφορά την καύση.

Το δεύτερο κεφάλαιο είναι το πειραματικό μέρος, στο όποιο αναλύεται λεπτομερώς πώς εκτελέστηκαν τα πειράματα και οι υπολογισμοί. Πιο συγκεκριμένα, αναφέρονται η προσεγγιστική και η στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων, περιγράφεται ο εξοπλισμός και η πειραματική διαδικασία, και τέλος δίνεται έμφαση στα κινητικά μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν.

Στο τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και γίνεται επίσης μια σύγκριση με τη βιβλιογραφία.

## 1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1.1 Η ΒΙΟΜΑΖΑ ΩΣ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΗ ΠΗΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Γενικά, ως βιομάζα ορίζεται η ύλη που έχει βιολογική (οργανική) προέλευση. Πρακτικά, στον όρο βιομάζα εμπεριέχεται οποιοδήποτε υλικό προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από το φυτικό κόσμο. Πιο συγκεκριμένα, σ' αυτήν περιλαμβάνονται:

- Οι φυτικές ύλες που προέρχονται είτε από φυσικά οικοσυστήματα, όπως π.χ. τα αυτοφυή φυτά και δάση, είτε από τις ενεργειακές καλλιέργειες γεωργικών και δασικών ειδών, όπως π.χ. το σόργο το σακχαρούχο, το καλάμι, ο ευκάλυπτος κ.ά. Ο όρος ενεργειακές καλλιέργειες αφορά στα φυτά που καλλιεργούνται ειδικά με σκοπό την παραγωγή βιομάζας για παραγωγή ενέργειας.
- τα υποπροϊόντα και κατάλοιπα της φυτικής, ζωικής, δασικής και αλιευτικής παραγωγής, όπως π.χ. τα άχυρα, στελέχη αραβόσιτου, στελέχη βαμβακιάς, κλαδοδέματα, κλαδιά δένδρων, φύκη, κτηνοτροφικά απόβλητα, οι κληματίδες κ.ά.
- τα υποπροϊόντα που προέρχονται από τη μεταποίηση ή επεξεργασία των υλικών αυτών, όπως π.χ. τα ελαιοπυρηνόξυλα, υπολείμματα εκκοκκισμού βαμβακιού, το πριονίδι κ.ά.
- το βιολογικής προέλευσης μέρος των αστικών λυμάτων και σκουπιδιών.

Η βιομάζα αποτελεί μία δεσμευμένη και αποθηκευμένη μορφή της ηλιακής ενέργειας και είναι αποτέλεσμα της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας των φυτικών οργανισμών. Κατ' αυτήν, η χλωροφύλλη των φυτών μετασχηματίζει την ηλιακή ενέργεια με μια σειρά διεργασιών, χρησιμοποιώντας ως βασικές πρώτες ύλες διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα, νερό καθώς και ανόργανα συστατικά από το έδαφος [1]. Η διεργασία αυτή μπορεί να παρασταθεί σχηματικά ως εξής:

> Νερό + Διοξείδιο του άνθρακα + Ηλιακή ενέργεια +(φωτόνια) + Ανόργανα στοιχεία

## 1.1.1 Πηγές και Δυναμικό Παραγωγής Ενέργειας

Η βιομάζα αποτελεί μια σημαντική, ανεξάντλητη και φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας, η οποία είναι δυνατό να συμβάλλει σημαντικά στην ενεργειακή επάρκεια, αντικαθιστώντας τα συνεχώς εξαντλούμενα αποθέματα ορυκτών καυσίμων (πετρέλαιο, άνθρακας, φυσικό αέριο κ.ά.). Η χρήση της βιομάζας ως πηγής ενέργειας δεν είναι νέα. Σ' αυτήν, εξάλλου, συγκαταλέγονται τα καυσόξυλα και οι ξυλάνθρακες, που μέχρι το τέλος του περασμένου αιώνα κάλυπταν το 97% των ενεργειακών αναγκών της χώρας [2].

## Τυποι βιομαζας

Γενικά υπάρχουν δύο τύποι βιομάζας:

- 1. η βιομάζα η οποία παράγεται από ενεργειακές καλλιέργειες.
- οι υπολειμματικές μορφές, όπως είναι τα κάθε είδους φυτικά υπολείμματα, ζωικά απόβλητα και τα απορρίμματα.

Ορισμένα υδατικά είδη βιομάζας θεωρούνται επίσης κατάλληλα για ενεργειακές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένου του φυτοπλαγκτόν, των μονοκυτταρικών και πολυκυτταρικών φυκών, φυτών γλυκού νερού και θαλάσσιων ειδών [2].

### Ενεργειακές καλλιέργειες

Οι ενεργειακές καλλιέργειες είναι καλλιεργούμενα ή αυτοφυή είδη, παραδοσιακά ή νέα, τα οποία παράγουν βιομάζα ως κύριο προϊόν, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάφορους ενεργειακούς σκοπούς.

Οι παραδοσιακές καλλιέργειες, των οποίων το τελικό προϊόν θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας και βιοκαυσίμων θεωρούνται επίσης ενεργειακές καλλιέργειες. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν το σιτάρι, το κριθάρι, ο αραβόσιτος, τα ζαχαρότευτλα και ο ηλίανθος, όταν χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων (βιοαιθανόλη και βιοντίζελ).

Οι νέες ενεργειακές καλλιέργειες είναι είδη με υψηλή παραγωγικότητα σε βιομάζα ανά μονάδα γης και αναφέρονται σε δύο κύριες κατηγορίες, τις γεωργικές και τις δασικές. Οι γεωργικές ενεργειακές καλλιέργειες διακρίνονται περαιτέρω σε ετήσιες και πολυετείς [2].

## Υπολειμματικές μορφές

Οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας είναι υλικά που περιέχουν ενέργεια, τα οποία απορρίπτονται και προέρχονται κυρίως από παρθένα βιομάζα. Η υπολειμματική μορφή βιομάζας παράγεται από ανθρώπινες δραστηριότητες και ορισμένα φυσικά γεγονότα. Περιλαμβάνει:

- αγροτικά υπολείμματα, όπως κοπριά ζώων και υπολείμματα από συγκομιδή σοδειών σε αγροτικές και συναφείς διεργασίες.
- υπολειμματικές μορφές ξύλου και σχετικά υπολείμματα στα δάση από δασοκομικές δραστηριότητες και από παραγωγή κούτσουρων.
- τα απόβλητα της αγροτικής και της σχετικής με δάση βιομηχανίας όπως η βιομηχανία πολτού και χάρτου και η βιομηχανία παραγωγής τροφών.
- τα στερεά δημοτικά απόβλητα [2].

## Δυναμικό

Η βιομάζα που παράγεται κάθε χρόνο στον πλανήτη μας υπολογίζεται ότι ανέρχεται σε 172 δισεκ. τόνους ξηρού υλικού, με ενεργειακό περιεχόμενο δεκαπλάσιο της ενέργειας που καταναλίσκεται παγκοσμίως στο ίδιο διάστημα. Το τεράστιο αυτό ενεργειακό δυναμικό παραμένει κατά το μεγαλύτερο μέρος του ανεκμετάλλευτο, καθώς σύμφωνα με πρόσφατες εκτιμήσεις μόνο το 1/7 της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας καλύπτεται από τη βιομάζα [3].

Διάφορες μελέτες που έγιναν παγκοσμίως δείχνουν το πολύ μεγάλο δυναμικό της βιομάζας σε όλη την υφήλιο. Πιο συγκεκριμένα μία πρόσφατη ανάλυση, η οποία ετοιμάσθηκε για τη Δεύτερη Έκθεση Αξιολόγησης της Διακυβερνητικής Ομάδας για την Αλλαγή του Κλίματος (IPCC) περιλαμβάνει ένα σενάριο, σύμφωνα με το οποίο υπάρχει εντατική χρήση βιομάζας στον πλανήτη και το οποίο εκτιμά την παραγωγή μίας

ποσότητας 180EJ ετησίως από βιομάζα το έτος 2050 (Πίνακας 1.1). Στο σενάριο αυτό, τα δασικά υπολείμματα συμπεριλαμβάνουν και αυτά που προέρχονται από την επεξεργασία δένδρων σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, από τη συγκομιδή της δασοκομικής βιομηχανίας και τα συμβατικά καυσόξυλα. Άλλα υπολείμματα είναι αυτά από την παραγωγή και την επεξεργασία του ζαχαροκάλαμου [8,9].

Πίνακας 1.1 Συνολικές παγκόσμιες προμήθειες βιομάζας για ενέργεια (EJ/yr) για το σύστημα παροχής ενέργειας χαμηλών εκπομπών CO<sub>2</sub> (LESS), όπως υπολογίστηκαν για το IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) [8]

	2025				2050			
Περιοχή	Υπολείμι Δασικά	ιατα Άλλα	Ενεργειακές _καλλιέργιες	σύνολο	Υπ Δασικά	ολείμματα <sup>α</sup> Άλλα <sup>β</sup>	Ενεργειακές καλλιέργιες	Σύνολο
Αφρική	3.94	3.61	4.9	12.5	4.19	5.12	14.2	23.5
Λ. Αμερική	2.97	7.78	6.4	17.2	3.11	9.96	50.2	63.3
Ν. & Α. Ασία	5.07	8.52	1.0	14.6	5.25	12.54	5.1	22.9
Ασία Κ. Ειρ/κού	2.39	2.39	1.2	5.98	2.45	2.24	8.5	13.2
Ιαπωνία	0.20	0.69	0.0	0.89	0.20	0.76	0.0	0.96
Αυστραλία/Ν.Ζ.	0.17	0.75	0.0	0.92	0.17	0.93	0.0	1.10
НПА	3.00	3.18	0.0	6.18	2.97	3.14	12.6	18.7
Καναδάς	1.00	0.46	0.3	1.76	0.99	0.46	2.3	3.75
ΟΟΣΑ Ευρώπη	1.69	3.10	2.2	6.99	1.68	3.10	9.5	14.3
K. & Α. Ευρώπr	2.96 ן	2.37	1.2	6.53	3.06	2.64	12.0	17.7
Μέση Ανατολή	0.20	0.00	0.0	0.20	0.25	0.00	0.0	0.25
Σύνολο	23.60	32.80	17.3	73.7	24.32	40.90	114.4	179.6

<sup>α</sup> Υπολείμματα από βιομηχανική επεξεργασία δέντρων, βιομηχανικά υπολείμματα συγκομιδής και συμβατικά καυσόξυλα

<sup>β</sup> Υπολείμματα παραγωγής και επεξεργασίας ζαχαροκάλαμου, κοπριά, υπολείμματα σιτοκαλλιεργειών και αστικά απορρίμματα

Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι οι ενεργειακές καλλιέργειες αποκτούν τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερη σημασία για τις ανεπτυγμένες χώρες, που προσπαθούν μέσω των καλλιεργειών αυτών, να περιορίσουν πέραν των περιβαλλοντικών και ενεργειακών τους προβλημάτων και το πρόβλημα των γεωργικών πλεονασμάτων. Όπως είναι γνωστό, στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης τα γεωργικά πλεονάσματα και τα οικονομικά προβλήματα που αυτά δημιουργούν, οδηγούν αναπόφευκτα στη μείωση της γεωργικής γης και της αγροτικής παραγωγής. Υπολογίζεται ότι την προσεχή δεκαετία θα μπορούσαν να αποδοθούν στις ενεργειακές καλλιέργειες 100-150 εκατ. στρέμματα γεωργικής γης, προκειμένου να αποφευχθούν τα προβλήματα των επιδοτήσεων των γεωργικών πλεονασμάτων και της απόρριψης αυτών στις χωματερές, με ταυτόχρονη αύξηση των ευρωπαϊκών ενεργειακών πόρων [3].

Στην Ελλάδα τα κατ' έτος διαθέσιμα γεωργικά και δασικά υπολείμματα ισοδυναμούν ενεργειακά με 3-4 εκατ. τόνους πετρελαίου, ενώ το δυναμικό των ενεργειακών καλλιεργειών μπορεί με τα σημερινά δεδομένα να ξεπεράσει άνετα εκείνο των γεωργικών και δασικών υπολειμμάτων. Το ποσό αυτό αντιστοιχεί ενεργειακά στο 30 έως 40% της ποσότητας του πετρελαίου που καταναλώνεται ετησίως στη χώρα μας. Σημειώνεται ότι 1 τόνος βιομάζας ισοδυναμεί με περίπου 0,4 τόνους πετρελαίου. Εντούτοις με τα σημερινά δεδομένα, καλύπτεται μόλις το 3% περίπου των ενεργειακών αναγκών της με τη χρήση της διαθέσιμης βιομάζας.

Σύμφωνα με μια πρόσφατη απογραφή, έχει εκτιμηθεί ότι το σύνολο της άμεσα διαθέσιμης βιομάζας στην Ελλάδα συνίσταται από 7.500.000 περίπου τόνους υπολειμμάτων γεωργικών καλλιεργειών (σιτηρών, αραβόσιτου, βαμβακιού, καπνού, ηλίανθου, κλαδοδεμάτων, κληματίδων, πυρηνόξυλου κ.ά.), καθώς και από 2.700.000 τόνους δασικών υπολειμμάτων υλοτομίας (κλάδοι, φλοιοί κ.ά.). Πέραν του ότι το μεγαλύτερο ποσοστό αυτής της βιομάζας δυστυχώς παραμένει αναξιοποίητο, πολλές φορές αποτελεί αιτία πολλών δυσάρεστων καταστάσεων (πυρκαγιές, δυσκολία στην εκτέλεση εργασιών, διάδοση ασθενειών κ.ά.) [3].

Από τις παραπάνω ποσότητες βιομάζας, το ποσοστό εκείνο που αφορά την μορφή υπολειμμάτων κατά τη δευτερογενή παραγωγή προϊόντων (εκκοκκισμός βαμβακιού, μεταποίηση γεωργικών προϊόντων, επεξεργασία ξύλου κ.ά.) είναι άμεσα διαθέσιμο, δεν

απαιτεί ιδιαίτερη φροντίδα συλλογής, δεν παρουσιάζει προβλήματα μεταφοράς και μπορεί να τροφοδοτήσει απ' ευθείας διάφορα συστήματα παραγωγής ενέργειας. Μπορεί δηλαδή η εκμετάλλευσή του να καταστεί οικονομικά συμφέρουσα.

Παράλληλα με την αξιοποίηση των διαφόρων γεωργικών και δασικών υπολειμμάτων, σημαντικές ποσότητες βιομάζας είναι δυνατό να ληφθούν από τις ενεργειακές καλλιέργειες. Συγκριτικά με τα γεωργικά και δασικά υπολείμματα, οι καλλιέργειες αυτές έχουν το πλεονέκτημα της υψηλότερης παραγωγής ανά μονάδα επιφανείας, καθώς και της ευκολότερης συλλογής.

Επιπροσθέτως, στην Ελλάδα έχει αποκτηθεί σημαντική εμπειρία στον τομέα των ενεργειακών καλλιεργειών. Από την πραγματοποίηση σχετικών πειραμάτων και πιλοτικών εφαρμογών προέκυψαν τα εξής σημαντικά στοιχεία:

- Η ποσότητα βιομάζας που μπορεί να παραχθεί ανά ποτιστικό στρέμμα ανέρχεται σε 3-4 τόνους ξηρής ουσίας, δηλαδή 1-1,6 ΤΙΠ.
- Η ποσότητα βιομάζας, που μπορεί να παραχθεί ανά ξερικό στρέμμα μπορεί να φτάσει τους 2-3 τόνους ξηρής ουσίας, δηλαδή 0,7-1,2 ΤΙΠ.
   (όπου ΤΙΠ: Τόνοι Ισοδύναμου Πετρελαίου) [3].

## 1.1.2 Ενεργειακή Αξιοποίηση της Βιομάζας

Η βιομάζα μπορεί να αξιοποιηθεί για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών (παραγωγή θερμότητας, ψύξης, ηλεκτρισμού κ.λ.π.) είτε με απ' ευθείας καύση, είτε με μετατροπή της σε αέρια, υγρά ή και στερεά καύσιμα μέσω θερμοχημικών ή βιοχημικών διεργασιών

Λόγω του ότι η αξιοποίηση της βιομάζας αντιμετωπίζει συνήθως τα μειονεκτήματα της μεγάλης διασποράς, του μεγάλου όγκου και των δυσχερειών συλλογής, μεταποίησης, μεταφοράς και αποθήκευσης, επιβάλλεται η αξιοποίησή της να γίνεται όσο το δυνατόν πλησιέστερα στον τόπο παραγωγής της. Έτσι, αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευχερέστατα σε μια πληθώρα εφαρμογών [4]:

# 1) <u>Κάλυψη των αναγκών θέρμανσης-ψύξης ή/και ηλεκτρισμού σε γεωργικές και άλλες</u> <u>βιομηχανίες</u>

Με τους συμβατικούς τρόπους παραγωγής της ηλεκτρικής ενέργειας, μεγάλες ποσότητες θερμότητας απορρίπτονται στο περιβάλλον, είτε μέσω των ψυκτικών κυκλωμάτων, είτε μέσω των καυσαερίων. Με τη συμπαραγωγή, όπως ονομάζεται η συνδυασμένη παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας από την ίδια ενεργειακή πηγή, το μεγαλύτερο μέρος της θερμότητας αυτής ανακτάται και χρησιμοποιείται επωφελώς. Έτσι, αφ' ενός επιτυγχάνεται σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας, καθώς αυξάνεται ο βαθμός ενεργειακής μετατροπής του καυσίμου σε ωφέλιμη ενέργεια, αφ' ετέρου μειώνονται αντίστοιχα και οι εκπομπές ρύπων. Επίσης ελαττώνονται οι απώλειες κατά τη μεταφορά της ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς τα συστήματα συμπαραγωγής είναι συνήθως αποκεντρωμένα και βρίσκονται πιο κοντά στους καταναλωτές απ' ότι οι κεντρικοί σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής. Πράγματι, οι συμβατικοί σταθμοί παρουσιάζουν βαθμό απόδοσης 15-40%, ενώ στα συστήματα συμπαραγωγής αυτός φθάνει μέχρι και 75-85% [4].

### 2) Τηλεθέρμανση κατοικημένων περιοχών

Τηλεθέρμανση ονομάζεται η εξασφάλιση ζεστού νερού, τόσο για τη θέρμανση των χώρων όσο και για την απευθείας χρήση του σε ένα σύνολο κτιρίων, έναν οικισμό, ένα χωριό ή μία πόλη από έναν κεντρικό σταθμό παραγωγής θερμότητας. Η παραγόμενη θερμότητα μεταφέρεται με δίκτυο αγωγών από το σταθμό προς τα θερμαινόμενα κτίρια. Η τηλεθέρμανση παρουσιάζει μεγάλη ανάπτυξη σε πολλές χώρες, καθώς εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως είναι η επίτευξη υψηλότερου βαθμού απόδοσης, ο περιορισμός της ρύπανσης του περιβάλλοντος και η δυνατότητα χρησιμοποίησης μη συμβατικών καυσίμων, οπότε προκύπτουν επιπλέον οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη.

#### 3) Θέρμανση θερμοκηπίων

Η αξιοποίηση της βιομάζας σε μονάδες παραγωγής θερμότητας για τη θέρμανση θερμοκηπίων, αποτελεί μία ενδιαφέρουσα και οικονομικά συμφέρουσα προοπτική για τους ιδιοκτήτες τους.

## 4) Παραγωγή υγρών και αερίων καυσίμων

Η παραγωγή υγρών καυσίμων μπορεί να γίνει είτε με βιοχημική είτε θερμοχημική μετατροπή βιομάζας. Τα αέρια καύσιμα παράγονται με αεριοποίηση της βιομάζας που οδηγεί στην παραγωγή βιοαερίου [4].

## α) Βιοχημική μετατροπή βιομάζας

Η παραγωγή υγρών καυσίμων με βιοχημική διεργασία, επικεντρώνεται κυρίως στην παραγωγή βιοαιθανόλης (οινοπνεύματος) με ζύμωση σακχάρων, αμύλου, κυτταρινών και ημικυτταρινών, που προέρχονται από διάφορα είδη βιομάζας (αραβόσιτος, σόργο το σακχαρούχο κ.ά.). Η τεχνολογία ζύμωσης των σακχάρων είναι σήμερα γνωστή και ανεπτυγμένη, ενώ εκείνη της ζύμωσης των κυτταρινών και ημικυτταρινών βρίσκεται υπό εξέλιξη. Η βιοαιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες οχημάτων, ως έχει ή σε πρόσμιξη με βενζίνη, ως καύσιμο κίνησης.

Παρά το γεγονός ότι, εκτός ελαχίστων περιπτώσεων (π.χ. αντικατάσταση αεροπορικής βενζίνης), το κόστος της βιοαιθανόλης είναι υψηλότερο εκείνου της βενζίνης, η χρήση της ως καύσιμο κίνησης αυξάνει συνεχώς ανά τον κόσμο. Αυτό συμβαίνει διότι, αφ' ενός η βιοαιθανόλη είναι καθαρότερο καύσιμο από περιβαλλοντικής πλευράς και αφ' ετέρου δίνει διέξοδο στα γεωργικά προβλήματα. Για τους λόγους αυτούς, η παραγωγή και χρήση της βιοαιθανόλης παρουσιάζουν εξαιρετικά ευνοϊκές προοπτικές για το μέλλον.

## β) Θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας

Η θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας οδηγεί είτε στην απ' ευθείας παραγωγή ενέργειας (καύση), είτε στην παραγωγή καυσίμου, το οποίο στη συνέχεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτόνομα. Η τεχνολογία της αστραπιαίας πυρόλυσης αποτελεί μία από τις πολλά υποσχόμενες λύσεις για την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας. Κατ' αυτήν, τα ογκώδη δασικά και αγροτικά υπολείμματα, αφού ψιλοτεμαχισθούν, μετατρέπονται με τη βοήθεια ειδικού αντιδραστήρα, σε υγρό καύσιμο υψηλής ενεργειακής πυκνότητας, το βιοέλαιο.

Το βιοέλαιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του πετρελαίου σε εφαρμογές θέρμανσης (λέβητες, φούρνους κ.λπ.), αλλά και παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (μηχανές εσωτερικής καύσης κ.ά.), καθώς έχει λίγο μικρότερη από τη μισή θερμογόνο δύναμη του πετρελαίου. Η αστραπιαία πυρόλυση της βιομάζας αποτελεί την οικονομικότερη διεργασία ηλεκτροπαραγωγής [4].

#### <u>5) Βιοαέριο</u>

Το βιοαέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα και παράγεται από την αναερόβια χώνευση κτηνοτροφικών κυρίως αποβλήτων, όπως είναι τα λύματα των χοιροστασίων, πτηνοτροφείων, βουστασίων, καθώς και βιομηχανικών και αστικών οργανικών απορριμμάτων.

Στην περίπτωση των κτηνοτροφικών αποβλήτων, η παραγωγή του βιοαερίου γίνεται σε ειδικές εγκαταστάσεις, απλούστερες ή συνθετότερες, ανάλογα με το είδος της εφαρμογής.

Στην περίπτωση των αστικών απορριμμάτων το βιοαέριο παράγεται στους Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ). Η μάστευσή του μπορεί να αρχίσει μετά από το δεύτερο ή τρίτο χρόνο της απόθεσης των απορριμμάτων αυτών και εξαρτάται από την ποσότητά τους. Από την άλλη πλευρά, η ποσότητα του βιοαερίου που μαστεύεται εξαρτάται κυρίως από την περιεκτικότητα των αποτιθεμένων απορριμμάτων σε οργανικά υλικά, καθώς και από την ποιότητα του υλικού επικάλυψης των στρώσεων. Αυτό θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο στεγανό ώστε να επιτυγχάνεται η αναερόβια χώνευση, εμποδίζοντας ταυτόχρονα την απαέρωση του παραγόμενου βιοαερίου.

Σημαντικές ενεργειακές ανάγκες μπορούν επίσης να καλυφθούν με τη χρήση του βιοαερίου ως καυσίμου σε μηχανές εσωτερικής καύσης, για την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού [4].

## 1.2 ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

## 1.2.1 Γενικά

Ως πυρόλυση της βιομάζας ορίζουμε την άμεση θερμική αποσύνθεση της οργανικής μήτρας χωρίς την παρουσία οξυγόνου, ώστε να παραχθεί μία σειρά στερεών (ξυλάνθρακας), υγρών (βιο-έλαιο) και αερίων προϊόντων. Η πυρόλυση χρησιμοποιείται στην εμπορική παραγωγή ενός μεγάλου εύρους καυσίμων, διαλυτών, χημικών και άλλων προϊόντων από πρώτη ύλη βιομάζας.

Η συμβατική πυρόλυση συνίσταται στη βραδεία, μη αναστρέψιμη αποσύνθεση των οργανικών συστατικών της βιομάζας, τα περισσότερα από τα οποία είναι λιγνοκυτταρικά πολυμερή. Η βραδεία πυρόλυση χρησιμοποιείται στην παραγωγή ξυλάνθρακα. Μελέτες της πυρόλυσης της βιομάζας οδήγησαν στην ανάπτυξη μεθόδων ελέγχου της εκλεκτικότητας και των αποδόσεων σε αέρια, υγρά και στερεά προϊόντα, ελέγχοντας τη θερμοκρασία της πυρόλυσης και το ρυθμό θέρμανσης.

Η ταχεία πυρόλυση της βιομάζας σε μέτριες θερμοκρασίες (πυρόλυση με μικρούς χρόνους παραμονής), μπορεί να παράγει μέχρι και 70% υγρά προϊόντα. Ορισμένες συνθήκες πυρόλυσης μπορούν να οδηγήσουν στην παράγωγη υψηλών ποσοστών αερίων και υγρών προϊόντων, με πολύ μικρά ποσοστά παραγωγής ξυλάνθρακα (κάτω των5%) [2].

## <u>Μηχανισμός</u>

Η βιομάζα αποτελείται από 3 βασικά συστατικά, την ημικυτταρίνη, την κυτταρίνη και το λιγνίτη[Σχημα1.1], τα όποια πυρολύονται με διαφορετικούς ρυθμούς και μηχανισμούς ακολουθώντας διαφορετικές διαδρομές. Ο ρυθμός και η έκταση της αποσύνθεσης του καθενός από τα συστατικά αυτά εξαρτώνται από τις παραμέτρους της διεργασίας, τον τύπο του αντιδραστήρα, το μέγεθος των σωματιδίων, το ρυθμό θέρμανσης και την πίεση. Πιστεύεται ότι καθώς η αντίδραση προχωρά, ο άνθρακας αντιδρά πιο δύσκολα και σχηματίζει σταθερές χημικές δομές.

Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης συντελούνται διάφορες αντιδράσεις και αναδιατάξεις, όπως αποβολή υγρασίας, διάσπαση, ισομερισμός, αφ-υδρογόνωση, σχηματισμός αρωματικών ενώσεων, οπτανθρακοποίηση και συμπύκνωση. Τα προϊόντα είναι νερό, οξείδια του άνθρακα, άλλα αέρια, ξυλάνθρακας, οργανικές ενώσεις, πίσσες και πολυμερή [2].



**Σχήμα 1.1** Μηχανισμός πυρόλυσης [2].

### Προϊόντα της πυρόλυσης

Από τη πυρόλυση παράγονται:

- Προϊόντα υγρής φάσης. Πρόκειται για ένα σύνθετο μίγμα νερού και οργανικών χημικών. Η περιεκτικότητα του μίγματος σε νερό είναι συνήθως στο εύρος 15-35% κ.β. Σε αυτό εμπεριέχονται συνήθως οξέα, αλκοόλες, αλδεΰδες, κετόνες, εστέρες, ετεροκυκλικά παράγωγα και φαινολικές ενώσεις.
- Προϊόντα αέριας φάσης. Περιλαμβάνουν μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, υδρογόνο, αιθάνιο, αιθυλένιο, μικρές ποσότητες οργανικών αερίων μεγαλύτερου μοριακού βάρους και υδρατμούς.
- Εξανθράκωμα [2].

Ο Πίνακας 1.2 παρουσιάζει μία κατανομή των ειδικών προϊόντων πυρόλυσης ξυλωδών τύπων βιομάζας

Προϊόντα	Σημύδα (%κ.β)	Πεύκο (%κ.β)	Έλατο (%κ.β)				
Αέρια							
H2	0.3	0.03	0.03				
C0	4.12	4.10	4.07				
C02	11.9	11.17	10.95				
CH4	1.51	1.49	1.59				
C2H4	0.21	0.14	0.15				
Μερικό σύνολο	17.06	16.93	16.79				
Εξανθράκωμα	33.66	36.40	37.43				
Πυρολιγνικό έλαιο							
Ύδωρ	21.42	22.6	23.44				
Μη διαλυτή	3.75	10.81	10.19				
Διαλυτή	10.42	5.90	5.13				
Πτητικά οξέα	7.66	3.70	3.95				
Αλκοόλες	1.83	0.89	0.88				
Αλδεΰδες	0.50	0.19	0.22				
Εστέρες	1.63	1.22	1.30				
Κετόνες	1.13	0.26	0.29				
Μερικό σύνολο	48.34	45.58	45.40				
Απώλειες	0.94	1.09	0.38				

Πινάκας 1.2	αποδόσεις	προϊόντων	από	θερμική	διάσπαση	επí 8	8 ώρες	σε	τελική
θερμοκρασία	400°C [10,11	]			-				-

Πρέπει να αναφερθεί ότι το κυρίως ζητούμενο προϊόν στην πυρόλυση της βιομάζας είναι το υδρογόνο, για τον λόγο αυτόν θα επεκταθούμε στην παράγωγη του στην επομένη ενότητα.

## 1.2.2 Παραγωγή Υδρογόνου μέσω Πυρόλυσης βιομάζας

#### <u>Α) Γενικά για το υδρογονο</u>

Το υδρογόνο ανήκει στην ομάδα των δευτερογενών πηγών ενέργειας. Αποθηκεύει και απελευθερώνει ενέργεια σε χρησιμοποιήσιμη μορφή, ενώ παράγεται από ορυκτούς πόρους (όπως είναι ο άνθρακας και το φυσικό αέριο), από νερό και βιομάζα. Το υδρογόνο δεν υπάρχει στη φύση με τη μορφή καθαρού αερίου. Η χρήση του υδρογόνου παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα, όπως οικονομικά οφέλη λόγω αντικατάστασης του πετρελαίου, αυξημένη ασφάλεια σε αποθέματα ενέργειας και μείωση των εκπομπών σε διοξείδιο του άνθρακα και άλλων καυσαερίων, που επιβαρύνουν την ατμόσφαιρα. Οι εμπορικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου είναι η αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό (κυρίως φυσικό αέριο), η μερική οξείδωση-αεριοποίηση βαρέων υδρογονανθράκων (πετρέλαιο), η ηλεκτρόλυση του νερού και η πυρόλυση της βιομάζας.

Με όρους οικονομικούς και έχοντας σαν στόχο την μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα μπορεί να αποδειχθεί ότι η αναμόρφωση του φυσικού αερίου με ατμό, ακολουθούμενη από την αεριοποίηση του άνθρακα και, σε μικρότερο βαθμό η ηλεκτρόλυση με χρήση ηλεκτρικής ενέργειας παραγόμενης από ανανεώσιμες πηγές, αποτελούν τις υποσχόμενες μεθόδους παραγωγής υδρογόνου στη πρώτη φάση ανάπτυξης των υποδομών του υδρογόνου [20].

Οι ειδικοί συμφωνούν ότι μακροπρόθεσμα, ο στόχος θα πρέπει να είναι η παραγωγή υδρογόνου με την χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ), κυρίως λόγω των επερχόμενων κλιματικών αλλαγών και της συνεχώς μειούμενης διαθεσιμότητας σε ορυκτά καύσιμα. Ωστόσο, υπάρχουν ανησυχίες όσον αφορά την διαθεσιμότητα των ανανεώσιμων πηγών για την παραγωγή υδρογόνου, εξαιτίας της περιορισμένης

συνεισφοράς αυτών στην ενεργειακή κάλυψη έως το 2030 και των διαφόρων ανταγωνιστικών χρήσεών τους.

Η συνεισφορά των ανανεώσιμων πηγών στην παραγωγή υδρογόνου θα είναι αρκετά χαμηλότερη από την αντίστοιχη των ορυκτών καυσίμων μέχρι το 2030, εξαιτίας της περιορισμένης συνεισφοράς των ανανεώσιμων στην ενεργειακή κάλυψη, των ανταγωνιστικών χρήσεών τους και του υψηλότερου κόστους συγκριτικά με τα ορυκτά καύσιμα [21]. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη τις κλιματικές αλλαγές και τα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας θα πρέπει να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο μακροπρόθεσμα. Το φυσικό αέριο θεωρείται σημαντική πρώτη ύλη για την μεσοπρόθεσμη παραγωγή υδρογόνου όπως και ο άνθρακας, ο οποίος σε συνδυασμό με την χρήση τεχνολογιών απομάκρυνσης CO<sub>2</sub>, αποτελεί ένα ελκυστικό καύσιμο όπως αποδεικνύεται βάσει στατιστικών στοιχείων. Παράλληλα, είναι εξίσου σημαντικό το γεγονός ότι τα αποθέματα φυσικού αερίου είναι περιορισμένα, ενώ και άλλες πιθανές χρήσεις του, όπως η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και η θέρμανση χώρων, αυξάνονται συνεχώς. Ως εκ τούτου, η βασιζόμενη σε φυσικό αέριο παραγωγή υδρογόνου μπορεί να οδηγήσει σε αδιέξοδο.

Με βάση τις σημερινές τιμές αργού πετρελαίου, το κόστος του υδρογόνου είναι αρκετά υψηλότερο από το αντίστοιχο της βενζίνης. Εάν όμως ληφθεί υπόψη και η μετατροπή στα κελιά καυσίμου, τότε το υδρογόνο είναι πιο ανταγωνιστικό στις σημερινές τιμές του αργού πετρελαίου, με την προϋπόθεση ότι δεν περιλαμβάνεται επιπλέον κόστος στα αυτοκίνητα κελιών καυσίμου συγκριτικά με τα συμβατικά αυτοκίνητα. Το παραπάνω οφείλεται στην υψηλότερη απόδοση των κελιών καυσίμων συγκρινόμενα με τις μηχανές εσωτερικής καύσης των συμβατικών αυτοκινήτων. Μέχρι τώρα, τα κελιά καυσίμου είναι πολύ ακριβά σε σχέση με τις καθιερωμένες μηχανές καύσης, όμως επικρατεί μια αβεβαιότητα για την ανάπτυξη και το κόστος στο μέλλον. Πολλοί ειδικοί θεωρούν ότι μια δραστική μείωση του κόστους θα λάβει χώρα στο μέλλον, όμως οι απόψεις διχάζονται [20,21].

#### <u>Β) Η παραγωγή μέσω πυρόλυσης</u>

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί απ'ευθείας μέσω ταχείας πυρόλυσης, εάν επιτυγχάνονται υψηλές θερμοκρασίες και επαρκής χρόνος παραμονής, όπως παρακάτω:

Bιομάζα + Θερμότητα 
$$\rightarrow$$
 H<sub>2</sub> + CO + CH<sub>4</sub> + άλλα προϊόντα (1.2)

Οι ατμοί του μεθανίου και άλλων υδρογονανθράκων που παράγονται, μπορούν να οδηγηθούν σε αναμόρφωση με ατμό για μεγαλύτερη παραγωγή υδρογόνου:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \tag{1.3}$$

Με στόχο την αύξηση στην παραγωγή υδρογόνου, η "water – gas shift" αντίδραση λαμβάνει χώρα ως εξής:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \tag{1.4}$$

Εκτός από τα αέρια προϊόντα, και τα πετρελαιοειδή είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή υδρογόνου.

Τα πλεονεκτήματα της χρήσης του υδρογόνου ως καύσιμο είναι πολλά όπως:

Το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο. Όταν καίγεται με οξυγόνο παράγει μόνο νερό και θερμότητα (καθαρή καύση), ενώ όταν καίγεται με τον ατμοσφαιρικό αέρα, ο οποίος αποτελείται περίπου από 68% άζωτο, παράγονται αμελητέες ποσότητες οξειδίων του αζώτου. Το ποσό του νερού που παράγεται κατά τη καύση είναι τέτοιο, ώστε να θεωρείται επίσης αμελητέο και μη ικανό να επιφέρει κάποια κλιματολογική αλλαγή, δεδομένης ακόμα και μαζικής χρήσης του. Το Η<sub>2</sub> είναι το ίδιο ακίνδυνο όσο η βενζίνη, το πετρέλαιο ή το φυσικό αέριο. Μπορεί να συμβάλει στη μείωση του ρυθμού κατανάλωσης των συμβατικών καυσίμων σε περίπτωση που παράγεται με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Μπορεί να παραχθεί με πάρα πολλές μεθόδους, σε οποιαδήποτε χώρα και σε οποιοδήποτε μέρος. Επομένως, μπορεί να βοηθήσει στην ανάπτυξη αποκεντρωμένων συστημάτων παραγωγής ενέργειας. Αυτό θα ωφελήσει

φτωχότερα και λιγότερο αναπτυγμένα κράτη, τα οποία σήμερα εξαρτώνται ενεργειακά από άλλα [12,13].

## 1.2.3 Κινητικά Μοντέλα

Η πολυπλοκότητα του φαινομένου της πυρόλυσης είναι μεγάλη, με αποτέλεσμα να έχουν προταθεί πολλά κινητικά μοντέλα που τα περισσότερα έχουν σκοπό την ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων. Παρακάτω, θα αναφέρουμε εν συντομίας τα βασικά κινητικά μοντέλα που έχουν προταθεί έως σήμερα.

Τα κινητικά μοντέλα πυρόλυσης μπορούν να χωριστούν σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- Μοντέλα μιας αντίδρασης
- Μοντέλα πολλαπλών αντιδράσεων
- Γενικά μοντέλα

## Μοντέλα μιας αντίδρασης

Τα μοντέλα μιας αντίδρασης περιγράφουν τον συνολικό ρυθμό αποπτητικοποίησης των συστατικών της βιομάζας. Σύμφωνα με τα μοντέλα αυτά, η πυρόλυση διαφόρων κυτταρινικών συστατικών μπορεί να περιγράφει με μια μη αντιστρέψιμη ενδοθερμική αντίδραση πρώτης τάξης με ενέργεια ενεργοποίησης της τάξης των 238 kJ.mol<sup>-1</sup>,με βάση την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \kappa (1-\alpha)^n = Aexp(-\frac{E}{RT})(1-\alpha)^n$$
(1.5)

Όπου α είναι ένας παράγοντας της μάζας, Α ο προθετικός παράγοντας, Ε η ενέργεια ενεργοποίησης, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία και *n* ο βαθμός της αντίδρασης.

Όμως, η αδυναμία των μοντέλων αυτών είναι το γεγονός ότι υποθέτουν ένα σταθερό λόγο μάζας μεταξύ προϊόντων της πυρόλυσης (πχ πτητικά και εξανθράκωμα) και επομένως δεν λαμβάνουν υπόψη τα προϊόντα που παράγονται λόγω συνθηκών πειράματος [14].

### Μοντέλα πολλαπλών αντιδράσεων

Με στόχο τη πρόβλεψη της συμπεριφοράς της βιομάζας κάτω από κάθε συνθήκη πειράματος αναπτυχτήκαν τα μοντέλα πολλαπλών αντιδράσεων.

Σύμφωνα με αυτά, η πυρόλυση της βιομάζας μπορεί να περιγραφεί με τρεις η περισσότερες αντιδράσεις πρώτης τάξεως. Οι [Alves και Figueiredo] [14] στηρίζουν την θεωρία των τριών αντιδράσεων, που στην πρώτη αντίδραση γίνεται μόνο το 30% της συνολικής αποπτητικοποίησης, στην δεύτερη γίνεται αναδιάταξη των στερεών συστατικών και στη τρίτη γίνεται το υπόλοιπο 70% της αποπτητικοποίησης σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα:

αρχικό δείγμα	$\rightarrow$	πρώτο ενδιάμεσο μείγμα+ πτητικά
Πρώτο ενδιάμεσο μείγμα	$\rightarrow$	δεύτερο ενδιάμεσο μείγμα+ πτητικά
Δεύτερο ενδιάμεσο μείγμα	$\rightarrow$	πίσσα+ πτητικά

Παρόλο που τα μοντέλα αυτά δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα για τις περισσότερες περιπτώσεις, παρουσιάζουν μια αδυναμία όσον αφορά την ταυτοποίηση διάφορων συστατικών της πίσσας, για τον λόγο αυτόν ανπτύχθηκαν τα επόμενα μοντέλα.

### Γενικά μοντέλα(μοντέλα σταθερής μετατροπής)

Τα μοντέλα σταθερής μετατροπής θεωρούν ότι αφού ο βαθμός μετατροπής α της αντίδρασης είναι σταθερός, ο ρυθμός μεταβολής της αντίδρασης είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και μόνο. Με το να γίνεται ο υπολογισμός πρώτα της παραμέτρου Ε<sub>α</sub> αποφεύγεται η ανάγκη να υποθέσουμε την μορφή και τον βαθμό της κινητικής εξίσωσης. Με την χρήση αυτών των μοντέλων αποφεύγουμε επίσης το συστηματικό σφάλμα που είναι αποτέλεσμα της εκτίμησης της παραμέτρου "Arrhenius" στα αλλά μοντέλα [14].

#### 1.3 ΚΑΥΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

### 1.3.1 Βασικές Αρχές και Χαρακτηριστικές Παράμετροι

Ως καύση της βιομάζας ορίζουμε στην ταχεία χημική αντίδραση μεταξύ της βιομάζας και του οξυγόνου, με ταυτόχρονη απελευθέρωση ενέργειας και τον σχηματισμό των τελικών προϊόντων της οξείδωσης της οργανικής ύλης, που είναι διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η χημική ενέργεια μετατρέπεται σε ακτινοβολία και θερμική ενέργεια, σε ποσότητες που εξαρτώνται από τη ενθαλπία καύσης της βιομάζας. Η καύση της βιομάζας προκαλεί την εξάτμιση των πτητικών ουσιών υψηλού ενεργειακού περιεχομένου, όπως τα τερπένια, που καίγονται στην αέρια φάση με φλόγα. Το λιγνοκυτταρινικό περιεχόμενο του στερεού τμήματος της βιομάζας, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας ή μίας αρκετά ισχυρής πηγής ενέργειας, αποσυντίθεται και σχηματίζει προϊόντα πυρόλυσης, τα οποία επίσης καίγονται στην αέρια φάση με φλόγα. Το υπολειπόμενο εξανθράκωμα καίγεται με αργότερους ρυθμούς, με επιφανειακή οξείδωση ή διάπυρη καύση. Τα κυτταρινικά υλικά μετατρέπονται σε καύσιμα και μη καύσιμα πτητικά υλικά, μεταξύ των οποίων και σε νερό και διοξείδιο του άνθρακα, ενώ οι λιγνίνες καταλήγουν σε μεγάλο βαθμό στο υπολειπόμενο εξανθράκωμα [2].

Η καύση της βιομάζας μπορεί να θεωρηθεί σαν μία διεργασία με βήματα, όπου όλα τα βήματα διεξάγονται ταυτόχρονα στο θάλαμο καύσης. Τα βήματα της καύσης είναι:

#### α) Ξήρανση-αποπτητικοποίηση

Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, ξηραίνεται η φρέσκια βιομάζα και η υγρασία της εξατμίζεται. Στους 150° C και 200° C περίπου, ξεκινά επιφανειακά η θερμική αποσύνθεση και η απομάκρυνση των πτητικών από τη στερεή φάση της βιομάζας. Τα πτητικά αυτά αποτελούνται από οργανικές πίσσες, ελαφρά σταθερά αέρια (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> κλπ.), υδρατμούς, ελαφρούς αέριους υδρογονάνθρακες (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> κλπ.) και οργανικά αέρια. Αν ο χρόνος παραμονής των κύριων πτητικών στη στερεή μάζα είναι πολύ μικρός και η θερμοκρασία δεν είναι πολύ υψηλή, τα κύρια πτητικά απελευθερώνονται απευθείας από τη στερεή μάζα. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία του στερεού, τα κύρια πτητικά αντιδρούν εν μέρει με τα οργανικά αέρια και τα ελαφρά συμπυκνώσιμα αέρια, τα οποία επίσης απελευθερώνονται. Όμως με την αύξηση της θερμοκρασίας, τα

δεσμευμένα πτητικά υφίστανται αυτο-κατάλυση, η οποία οδηγεί σε αυξημένη απελευθέρωση των οργανικών και των ελαφρών συμπυκνώσιμων αερίων [15].

## <u>β) Καύση στην αέρια φάση</u>

Περίπου το 80% της στερεής βιομάζας καίγεται σαν πτητική ύλη, η οποία έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε πίσσα. Η καύση των πτητικών είναι το κυρίαρχο βήμα κατά την καύση της βιομάζας. Τα κύρια πτητικά, τα οποία σχηματίζονται κατά την αποπτητικοποίηση, υπόκεινται σε δευτερογενή αντίδραση στη στερεή και στην αέρια φάση για την παραγωγή ενός μεγάλου εύρους, σε μεγάλο βαθμό οξυγονωμένων, μονοκυκλικών κυρίως ενώσεων, όπως οι φαινόλες και οι φουρφουραλδεΰδες. Η χημική αντίδραση που ελέγχει τον ρυθμό των μηχανισμών της καύσης, είναι η οξείδωση του CO προς CO<sub>2</sub>[16].

#### <u>γ) Οξείδωση του εξανθρακώματος</u>

Η οξείδωση του εξανθρακώματος είναι το τελευταίο στάδιο της καύσης της στερεής βιομάζας. Μετά την απομάκρυνση των πτητικών στους 400°C με 800°C, το οξυγόνο διαχέεται στην επιφάνεια και μέσα στους πόρους ενός υπολειπόμενου σωματιδίου εξανθρακώματος, και αντιδρά με το εξανθράκωμα. Από την αντίδραση αυτή σχηματίζονται μονοξείδιο και πιθανόν και διοξείδιο του άνθρακα, τα οποία διαχέονται στο ελεύθερο ρεύμα. Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι λόγω της χαμηλότερης ενεργειακής πυκνότητας της βιομάζας και του μηχανισμού της καύσης, η καύση της βιομάζας δεν φθάνει συνήθως θερμοκρασίες άνω των 1500°C [10].

Οι διάφορες παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη στην καύση είναι οι εξής:

### <u>1) Περιεκτικότητα σε υγρασία</u>

Η φρέσκια βιομάζα μπορεί να περιέχει υψηλά ποσοστά υγρασίας και να επηρεάσει αρνητικά τη διεργασία της καύσης. Σ' αυτήν την περίπτωση ενδέχεται η διεργασία της καύσης να μη μπορεί να αυτο-συντηρείται και να απαιτείται έτσι η χρήση ενός επιπρόσθετου καυσίμου. Αυτό μπορεί να αποτρέψει την επίτευξη του στόχου της παραγωγής ενέργειας από καύση βιομάζας, είτε για εμπορική χρήση είτε για επιτόπια χρήση από τους παραγωγούς. Επιπροσθέτως, η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία απαιτεί μεγαλύτερη ποσότητα πρωτογενούς αέρα και περίσσειας αέρα κατά την καύση, μειώνει τη θερμοκρασία των αερίων της καύσης, αυξάνει τον όγκο και την ταχύτητα του απαερίου και μεταφέρει χρήσιμη θερμότητα. Έτσι, η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία

μπορεί να οδηγήσει σε ατελή καύση, σε χαμηλή θερμική αποδοτικότητα, σε υπερβολικά υψηλές εκπομπές (CO<sub>2</sub>, CO κλπ.) και στο σχηματισμό προϊόντων όπως οι πίσσες, οι οποίες επηρεάζουν τη λειτουργία του συστήματος [17].

#### <u>2) Περιεκτικότητα σε τέφρα</u>

Η ανόργανη ύλη στη βιομάζα όχι μόνο συνεισφέρει σε μεγάλο βαθμό στις εκπομπές των καπνοδόχων, αλλά μειώνει και τη μεταφορά θερμότητας στον κλίβανο, τροποποιεί τη ροή των αερίων και επικάθεται στις επιφάνειες του συστήματος καύσης. Οι εναποθέσεις τέφρας στους λέβητες κατά την καύση μειώνουν την εναλλαγή θερμότητας είτε μέσω συναγωγής, είτε μέσω ακτινοβολίας με τις επιφάνειες εναλλαγής θερμότητας του λέβητα και οδηγούν σε δυνητικά προβλήματα στη λειτουργία και συντήρηση των λεβήτων, όπως σε έμφραξη, σε φθορά των σωληνώσεων (διάβρωση και αποσάθρωση), καθώς και σε βλάβες του εξοπλισμού [18].

#### <u>3) Μέγεθος σωματιδίων</u>

Γενικά, όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια του καυσίμου τόσο ταχύτερα και πληρέστερα εξελίσσεται η διεργασία της καύσης. Τα μεγαλύτερα σωματίδια απαιτούν περισσότερο επιμήκεις χρόνους παραμονής στο θάλαμο καύσης για μία δεδομένη θερμοκρασία. Σε εμπορικά συστήματα το κεφαλαιουχικό κόστος και το κόστος λειτουργίας, το οποίο απαιτείται για τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων και την προ-ξήρανση, αντισταθμίζονται από τα πλεονεκτήματα, τα οποία τα μικρά σωματίδια προσφέρουν στην καύση, στο σχεδιασμό του κλιβάνου και στα σχετικά κόστη [2].

## 1.3.2 Συστήματα Καύσης

Υπάρχει μεγάλη ποικιλία συστημάτων καύσης, που ανάλογα με την χρήση, την πολυπλοκότητα και το κόστος τους μπορούν να χωριστούν σε οικιακά και μικρά εμπορικά συστήματα, και βιομηχανικά συστήματα.

#### Οικιακά και μικρά εμπορικά συστήματα

Εδώ πρόκειται για τηλεθέρμανση με καύση βιομάζας. Τα καύσιμα σ' αυτήν την περίπτωση είναι ξύλο και κούτσουρα. Μερικά συστήματα τέτοιου τύπου είναι :

- Μικρές εστίες καύσης ξύλου: σ' αυτές το ξύλο καίγεται σε χώρο που περιβάλλεται από πυρίμαχα υλικα. Οι εστίες αυτές απελευθερώνουν αρκετή θερμότητα για την θέρμανση οικιακών και μικρών χώρων.
- Εστίες αποθήκευσης θερμότητας: είναι βαριές και συνήθως πέτρινες. Κατά την διάρκεια της καύσης μεγάλο μέρος της παραγόμενης θερμότητας αποθηκεύεται στην εστία και μετά αφού πέσει η φωτιά, η θερμότητα αυτή απελευθερώνεται για την θέρμανση του χώρου.
- Λέβητες: εδώ η καύση γίνεται είτε ταυτόχρονα για όλο το καύσιμο (λέβητες με διαβάθμιση αέρα), είτε πρώτα σε μια μικρή ποσότητα καυσίμου στον πυθμένα του συστήματος και μετά το υπόλοιπο καύσιμο σε ξεχωριστό θάλαμο (λέβητες με πρωτεύοντα αέρα).
- Καυστήρες για συσσωματώματα ξύλου: έχουν μεγάλη απόδοση και μπορούν να αντικαταστήσουν τους καυστήρες πετρελαίου. Εμφανίζουν έτσι πολύ μεγάλο οικονομικό ενδιαφέρον [2].

#### <u>Βιομηχανικά συστήματα</u>

Τα βιομηχανικά συστήματα είναι συστήματα καύσης μεγάλης κλίμακας. Ο σχεδιασμός και η υλοποίηση τους λαμβάνουν υπόψη διαφόρους παράγοντες, όπως η περιεκτικότητα της καύσιμης ύλης σε υγρασία, πτητική υλη και ανόργανη ύλη, το ενεργειακό περιεχόμενο της, ο σχεδιασμός του κλιβάνου και οι σχετικές απαιτήσεις μεταφοράς θερμότητας. Επίσης δίδεται μεγάλη σημασία στον σχεδιασμό του βοηθητικού εξοπλισμού για τον έλεγχο της διεργασίας της καύσης, για την προ-ξήρανση του καυσίμου, για την απομάκρυνση της τέφρας και την μείωση των εκπομπών [2].

Τα βιομηχανικά συστήματα καύσης με θερμική δυναμικότητα μεγαλύτερη των 100kW χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- Συστήματα σταθερής κλίνης
- Συστήματα ρευστοποιημένης κλίνης
- Συστήματα καύσης σκόνης

## 1.3.3 Κινητικά Μοντέλα

Ο ρυθμός καύσης εκφράζεται με την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{dm_c}{dt} = -\frac{poA}{k_c^{-1} + k_d^{-1}}$$
(1.6)

όπου

- mc :η στιγμιαία μάζα του δείγματος
- ρο :η μερική πίεση του οξυγόνου στο ελεύθερο ρεύμα
- Α :εμβαδόν της επιφάνειας του σωματιδίου του δείγματος

K<sub>c</sub> ,k<sub>d</sub>: σταθερές του ρυθμού της χημικής αντίδρασης και της διάχυσης

Επίσης το κάθε δείγμα μπορεί να θεωρηθεί ως μείγμα συνιστωσών με διαφορετικές αντιδραστικότητες ,σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$m(t) = \sum_{j=i}^{n} c_{i} [1 - a(t)] + m_{\infty} \qquad m(0) = 1$$
(1.7)

όπου

- m: η κανονικοποιημένη μάζα, δηλαδή το κλάσμα της στιγμιαίας προς την αρχική μάζα
- cj: το κλάσμα των καυσίμων στο συστατικό j
- n: η ο αριθμός των συστατικών
- α(t): το κλάσμα του συστατικού j που έχει αντιδράσει σε χρόνο t
- m<sub>∞</sub>: το κανονικοποιημένο ποσοστό των στερεών υπολειμμάτων στο τέλος του πειράματος[2].

### 2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Όλα τα δείγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων προήλθαν από το εργοστάσιο ξυλείας VARXIL ABEE (Κίσσαμος νομού Χανίων), από διάφορα στάδια παραγωγής διαφόρων ειδών ξύλου.

Πιο συγκεκριμένα τα δείγματα αυτά είναι:

- Φλοιός Ελιάς
- MDF: μοριοσανίδα
- Ξύλο πεύκου
- Υπολείμματα Ραμποτέζας: μορφοποίηση ακατέργαστης ξυλείας από όλες τις μεριές
- Πριονίδι ρεφεδρίνη: κοπή μεμονωμένων κομματιών μασίφ ξυλείας

## 2.1.1 Προσεγγιστική ανάλυση

## Προσδιορισμός υγρασίας

Σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM D3172-89, αντιπροσωπευτικό δείγμα 2 g ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 0,1g και θερμαίνεται για 1 ώρα στους 110°C. Στη συνέχεια φυλάσσεται για 30 λεπτά σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας και κατόπιν ξαναζυγίζεται. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου 2 διαδοχικές τιμές έχουν διαφορά βάρους 0,1mg. Η υγρασία υπολογίζεται από τη σχέση (2.1).

$$\nu\gamma\rho\alpha\sigma i\alpha(\%) = \frac{W_{\alpha} - W_{\tau}}{W_{\alpha}} \times 100$$
(2.1)

όπου W<sub>α</sub> = το αρχικό βάρος του δείγματος σε g.

W<sub>7</sub> = το τελικό βάρος του δείγματος μετά ξήρανση σε g.

## Προσδιορισμός της τέφρας

Ο προσδιορισμός της τέφρας πραγματοποιήθηκε κατά τα πρότυπα ASTM D 3172-89E871, σύμφωνα με τα οποία τα δείγματα καίγονται σε θερμοκρασία 600°C, για 2 ώρες τουλάχιστον, μέχρι απόκτησης σταθερού βάρους. Μετά την καύση, τα δείγματα μεταφέρονται σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, για την εξισορρόπηση των θερμοκρασιών μεταξύ του χωνευτηρίου και της ατμόσφαιρας. Κατόπιν ζυγίζονται στον αναλυτικό ζυγό και ο προσδιορισμός της τέφρας υπολογίζεται από την σχέση (2.2).

$$\tau \varepsilon \varphi \rho \alpha (\%) = \frac{F - G}{W} \times 100 \tag{2.2}$$

Όπου

- F: το βάρος χωνευτηρίου και τέφρας σε g
- G: το βάρος χωνευτηρίου σε g
- W: το αρχικό βάρος δείγματος σε g

#### Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών, έγιναν πειράματα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης με χρήση θερμοζυγού TGA-6 της εταιρίας PERKIN ELMER. Τοποθετήθηκε ένα δείγμα στον υποδοχέα του θερμοζυγού, αυξήθηκε η θερμοκρασία στους 110°C και διατηρήθηκε για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, προκειμένου να εξασφαλιστεί η απώλεια υγρασίας του δείγματος. Εν συνεχεία, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 850°C και διατηρήθηκε για ένα συγκεκριμένο πάλι χρονικό διάστημα.

Τα πτητικά υπολογίζονται από την ακόλουθη σχέση:

$$\Pi \tau \eta \tau \iota \kappa \dot{\alpha}(\%) = \frac{W_{110} - W_{850}}{W_{110}} \times 100$$
(2.3)

όπου

 $W_{110}$ : το βάρος του δείγματος στους 110 °C, όπου έχει απολέσει 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: Μόνιμος άνθρακας (% επί ξηρού)= 100 - τέφρα (επί ξηρού%) - πτητικά (επί % ξηρού) (2.4)

## 2.1.2 Στοιχειακή ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση έγινε με την χρήση του FLASH 2000 ORGANIC ELEMENT ANALYZER.

Η στοιχειακή ανάλυση του καυσίμου περιλαμβάνει τις εξής διεργασίες:

- Προσδιορισμό άνθρακα (C), υδρογόνου (Η) και αζώτου (Ν).
- Προσδιορισμό οξυγόνου (Ο).
- Προσδιορισμός θείου (S)

Όλες οι διεργασίες μέσα στο μηχάνημα λαμβάνουν χώρα με βάση το παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 2.1).

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, ένας αυτόματος δειγματολήπτης AS είναι συνδεδεμένος με έναν αντιδραστήρα χαλαζία R1, τοποθετημένο σε κλίβανο θερμοκρασίας 900<sup>0</sup>C. Ο αντιδραστήρας είναι συνδεδεμένος με την χρωματογραφική στήλη CC1, η οποία με τη σειρά της συνδέεται με ένα κανάλι του ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας TCD. Επίσης, ένας δεύτερος αυτόματος δειγματολήπτης AS είναι συνδεδεμένος με έναν αντιδραστήρα R2, τοποθετημένο σε κλίβανο θερμοκρασίας 1060<sup>0</sup>C. Ένα φίλτρο απορρόφησης F είναι συνδεδεμένο με την έξοδο του αντιδραστήρα. Η έξοδος του φίλτρου F είναι συνδεδεμένη με την χρωματογραφική στήλη CC2, η οποία με τη σειρά της συνδέεται με το άλλο κανάλι του ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας TCD.



Σχήμα 2.1 Διάγραμμα στοιχειακού αναλυτή [5]

Το ήλιο (He) ρέει προς τον αισθητήρα ροής S1, περνά από την βαλβίδα EV2 και πάει κατευθείαν προς τον αισθητήρα ροής S2. Και οι δύο αισθητήρες ροής συνδέονται με τις σχετικές αναλογικές βαλβίδες EVP1 και EVP2. Η αναλογική βαλβίδα EVP1, που συνδέεται με τον αυτόματο δειγματολήπτη AS, ελέγχει τη ροή ηλίου σε όλο το κύκλωμα, μέχρι την βαλβίδα EV3. Αυτή η βαλβίδα, όταν είναι ανοικτή, εξαντλεί το ήλιο στην ατμόσφαιρα. Η αναλογική βαλβίδα EVP2 ελέγχει την ροη του ηλίου στο κύκλωμα μεταξύ R2, F και CC2 έως την βαλβίδα EV4. Αυτή η βαλβίδα, όταν είναι ανοικτή, επιτρέπει στο ήλιο να φτάσει στο σημείο 1 της αυτόματης συσκευής και εκκενώνει τη περιοχή όπου το δείγμα στεγάζεται.

## Προσδιορισμός άνθρακα (C), υδρογόνου (Η) και αζώτου (N)

Κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας, η βαλβίδα ΕV1 διακόπτει τη ροή οξυγόνου, ενώ η βαλβίδα EV2 επιτρέπει στο ήλιο να ρέει στο κύκλωμα. Μόλις ξεκινήσει η ανάλυση, η βαλβίδα EV1 ανοίγει, ενώ η βαλβίδα EV2 επιτρέπει τη ροή του οξυγόνου μέχρι τον αντιδραστήρα καύσης R1, για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Μετά από λίγα δευτερόλεπτα, το δείγμα που είναι σε ένα δοχείο κασσίτερου μέσα στον αυτόματο δειγματολήπτη, πέφτει στον αντιδραστήρα καύσης. Ο κασσίτερος σε επαφή με ένα εξαιρετικά οξειδωτικό περιβάλλον, πυροδοτεί ισχυρές εξώθερμες αντιδράσεις. Η θερμοκρασία αυξάνεται περίπου μέχρι στους 1800 <sup>0</sup>C και το δείγμα καίγεται αμέσως. Τα προϊόντα καύσης μεταφέρονται στον αντιδραστήρα R1, όπου η οξείδωση ολοκληρώνεται.

Τα οξείδια του αζώτου που ενδεχομένως σχηματίζονται, μειώνονται σε στοιχειακό άζωτο και το περίσσιο οξυγόνο διατηρείται. Στη συνέχεια, το μείγμα αερίων (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O) ρέει μέσα στη χρωματογραφική στήλη CC1, όπου ο διαχωρισμός πραγματοποιείται. Τα εκλυόμενα αέρια μεταφέρονται στον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας TCD που παράγει ηλεκτρικά σήματα, τα οποία μετά από επεξεργασία από το λογισμικό παρέχουν ποσοστά αζώτου, άνθρακα και υδρογόνου.

## Προσδιορισμός οξυγόνου (Ο)

Εδώ η βαλβίδα EV1 διακόπτει τη ροή οξυγόνου, ενώ η βαλβίδα EV2 επιτρέπει στο ήλιο να ρέει στο κύκλωμα. Το δείγμα που βρίσκεται σε ασημένιο δοχείο πέφτει στον αντιδραστήρα R2 όπου πυρολύεται αμέσως. Κατά την διάρκεια της πυρόλυσης δημιουργούνται τα αέρια N<sub>2</sub>, CO και H<sub>2</sub>. Τα προϊόντα πυρόλυσης περνούν από το φίλτρο απορρόφησης F. Το μείγμα αέριων ρέει μέσα στη χρωματογραφική στήλη CC2, όπου το μονοξείδιο του άνθρακα διαχωρίζεται από τα αλλά αέρια.

Στην συνέχεια, τα εκλυόμενα αέρια μεταφέρονται στον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας TCD που παράγει ηλεκτρικά σήματα, τα οποία μετά από επεξεργασία από το λογισμικό παρέχουν ποσοστά οξυγόνου.

## 2.1.3 Προσδιορισμός Θερμογόνου Δύναμης

Σαν θερμογόνο δύναμη ορίζουμε το ποσό της θερμότητας, το οποίο παράγεται κατά τη στοιχειομετρική καύση μιας ορισμένης ποσότητας καυσίμου.

Για τον προσδιορισμό της θερμογόνου δύναμης χρησιμοποιήθηκε το θερμιδόμετρο τύπου οβίδας AC-350 της LECO.

## Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Το θερμιδόμετρο της AC-350 της LECO τύπου οβίδας αποτελείται πρωταρχικά από την οβίδα, που είναι κατασκευασμένη από χάλυβα υψηλής θερμικής αγωγιμότητας. Στο εσωτερικό της οβίδας λαμβάνει χώρα η καύση μέσα σε ένα μεταλλικό δοχείο, την κάψα, η οποία στηρίζεται σε μια μεταλλική στεφάνη. Για την έναυση χρησιμοποιείται πολύ λεπτό σύρμα βολφραμίου, του οποίου τα δυο άκρα συνδέονται με πηγή συνεχούς ρεύματος και το υπόλοιπο είναι οριακά πάνω από το δείγμα. Η οβίδα ασφαλίζει με ένα καπάκι περικόχλιο, στο οποίο είναι προσαρμοσμένη μια αντεπίστροφη βαλβίδα. Εξωτερικά της οβίδας υπάρχει αποσταγμένο νερό, με σκοπό την ελαχιστοποίηση της ανταλλαγής θερμότητας με το περιβάλλον, εξαιτίας της μεγάλης θερμοχωρητικότητας του. Το νερό τοποθετείται σε κάδο με χοντρά αδιαβατικά τοιχώματα. Εξωτερικά του κάσου τοποθετείται δεύτερος, μεγαλύτερος κάδος, με τοιχώματα όμοια του πρώτου, ώστε να καταστεί αδύνατη η ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον.

Στην διάταξη μέτρησης χρησιμοποιείται αναδευτήρας, που παίρνει κίνηση από έναν ηλεκτροκινητήρα εναλλασσόμενου ρεύματος, εκτελεί παλινδρομικές κινήσεις και έχει ως στόχο την ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας του νερού εξωτερικά της οβίδας. Για την μέτρηση αυτής της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται θερμόμετρο ακρίβειας δεύτερου δεκαδικού ψηφίου[6].

Όλη η διάταξη μέτρησης κλείνει εξωτερικά με ένα καπάκι, στο οποίο είναι στερεωμένος τόσο ο αναδευτήρας όσο και ο ηλεκτροκινητήρας.

## Προετοιμασία δείγματος

Το δείγμα τεμαχίζεται και εισάγεται στον φούρνο ξήρανσης για 24 hr στους 105<sup>0</sup>C. Στην συνέχεια κονιορτοποιείται στον μαχαιρόμυλο και τοποθετείται μέσα σε δοχεία. Έως ότου μετρηθεί η θερμογόνος δύναμη, τα δοχεία αποθηκεύονται στον αφυγραντήρα, ώστε να μην επηρεαστούν τα δείγματα από την υγρασία του περιβάλλοντος χώρου.

## Διαδικασία μέτρησης θερμογόνου δύναμης

Πριν την μέτρηση δειγμάτων συνιστάται η βαθμονόμηση του οργάνου, δηλαδή η μέτρηση της θερμογόνου δύναμης παστίλιας βενζοϊκού οξέος, για την οποία είναι γνωστή η θερμογόνος δύναμή της. Το δείγμα, που πρόκειται να μετρηθεί, τοποθετείται σε μεταλλική κάψα. Πρέπει δε να είναι καλά συμπιεσμένο μέσα στην κάψα, ώστε να αποτελεί μια ομοιόμορφη και συμπαγή μάζα που θα διευκολύνει την καύση. Η διαδικασία μέτρησης έχει ως εξής:

- Ζυγίζεται περίπου 1 g δείγματος στον ζυγό ακριβείας. Η ακριβής τιμή του βάρους εισάγεται στο θερμιδόμετρο πριν την έναρξη της μέτρησης.
- Η κάψα με το δείγμα τοποθετείται στην στεφάνη. Εφαρμόζεται σύρμα βολφραμίου μήκους 8cm στα δυο άκρα της στεφάνης, έτσι ώστε να μην ακουμπά καθόλου την κάψα και να σχηματίζει κοιλιά οριακά πάνω από το δείγμα.
- Η οβίδα κλείνει αεροστεγώς με το περικόχλιο ασφαλείας και ασφαλίζει με την βαλβίδα αποπίεσης.
- Η οβίδα γεμίζει με οξυγόνο μέχρι η πίεση στο εσωτερικό της να φτάσει τα 420 psi
- Το ογκομετρικό δοχείο ανακυκλοφορίας του νερού γεμίζεται με νερό.
- Το δοχείο με το νερό τοποθετείται μέσα στο δοχείο που είναι ενσωματωμένο με το θερμιδόμετρο και διαθέτει αδιαβατικά τοιχώματα για να περιορίζεται η

ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον.

- Πάνω στην ειδική υποδοχή του μεταλλικού δοχείου τοποθετείται η οβίδα και συνδέονται τα ηλεκτρόδια στις δυο υποδοχές.
- Μετά σφαλίζεται το καπάκι. Ο αναδευτήρας και το θερμόμετρο είναι τοποθετημένα στο καπάκι του θερμιδόμετρου.
- Τέλος τίθεται σε λειτουργία το όργανο και λαμβάνεται η τιμή της θερμογόνου δύναμης.

Η θερμογόνος δύναμη διακρίνεται σε ανώτερη (Α.Θ.Δ.) και κατώτερη (Κ.Θ.Δ.), οι οποίες υπολογίζονται με τους παρακάτω τύπους:

 $(A.\Theta.\Delta.)_{\Phi}$ =  $(A.\Theta.\Delta.)_{\xi}^{*}$  (1-W<sub> $\Phi$ </sub>)

$$(\mathsf{K}.\Theta.\Delta.)_{\Phi}$$
=  $(\mathsf{A}.\Theta.\Delta.)_{\Phi}$  -  $\mathsf{A}'$ 

όπου :

(Α.Θ.Δ.)<sub>Φ</sub> : Ανώτερη θερμογόνος δύναμη επί φυσικού δείγματος

(Α.Θ.Δ.)ξ : Ανώτερη θερμογόνος δύναμη επί ξηρού δείγματος

W<sub>Φ</sub>: Ποσοστό υγρασίας επί φυσικού δείγματος

A'= [9Y+ W<sub>Φ</sub>) \* 2509\*0,239 (kcal/kg)

Υ: (ποσοστό κατά βάρος) περιεκτικότητα του δείγματος σε υδρογόνο

2509kJ/kg: θερμότητα εξαέρωσης του νερού σε ατμοσφαιρική πίεση

1kJ= 0,239 kcal

Στην ανώτερη θερμογόνο δύναμη συμπεριλαμβάνεται και η θερμότητα συμπύκνωσης των υδρατμών, που δημιουργήθηκαν κατά την καύση. Δηλαδή κατά την μέτρηση της, πρέπει να περάσει διάστημα τέτοιο, ώστε η θερμοκρασία των καυσαερίων να πέσει στους 25°C.

Στη μέτρηση της κατώτερης θερμογόνου δύναμης, η θερμοκρασία των καυσαερίων είναι 150°C, που σημαίνει ότι το νερό βρίσκεται σε αέριο μορφή. Για το λόγο αυτό, η κατώτερη θερμογόνος δύναμη είναι πάντα μικρότερη από τη ανώτερη θερμογόνο δύναμη. Η θερμογόνος δύναμη μετράται σε ειδικές συσκευές που ονομάζονται θερμιδόμετρα. Οι συνήθεις μονάδες μέτρησης είναι το kcal/g ή το Btu/lb.
# 2.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΚΤΕΛΕΣΗΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ

Τα δείγματα τα οποία μελετήθηκαν, πέρασαν από διαδικασία άλεσης και από διαχωριστή JONES (RIFFLER). Ο εν λόγω διαχωριστής έχει σχεδιαστεί για να μειώσει τον όγκο του υλικού, σε ένα μέγεθος βολικό για εργαστηριακή ανάλυση. Μια χοάνη λαμβάνει το υλικό που πρόκειται να διαιρεθεί, μέσα από μια σειρά ισοψηφιών διαμερισμάτων, στέλνοντας το 50% του δείγματος στην αριστερή πλευρά και το 50% του δείγματος προς την δεξιά πλευρά. Η κοκκομετρία που επιλέχθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων είναι -250μm. Για την επίτευξη της επιθυμητής κοκκομετρίας των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε μαχαιρόμυλος μοντέλου Pulverisette 15 της εταιρίας Fritsch, ενώ για την κοσκίνιση χρησιμοποιήθηκε δονούμενο κόσκινο Analysette 3 της εταιρίας Fritsch. Κατόπιν, τα δείγματα αναλύθηκαν στο θερμοβαρυτομετρικό αναλυτή (TGA), ο οποίος συνδέεται με φασματογράφο μάζας (MS), χάρη σε έναν σύστημα διασύνδεσης θερμοζυγού/ φασματομετρου μάζας (TG/MS).

### 2.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ

# 2.3.1 Θερμοβαρυτομετρικός Αναλυτής

Οι θερμοβαρυτομετρικές αναλύσεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του θερμοβαρυτομετρικού αναλυτή TGA - 6 Thermogravimetric Analyzer, της εταιρείας PERKIN ELMER (Σχήμα 2.2).

Κατά τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση, καταγράφεται συνεχώς η μεταβολή του βάρους του δείγματος, συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας. Το προς ανάλυση δείγμα τοποθετείται μέσα σε ένα κεραμικό υποδοχέα και στη συνέχεια στον φούρνο του θερμοβαρυτομετρικού αναλυτή, όπου θερμαίνεται με βάση ένα προκαθορισμένο θερμοκρασιακό πρόγραμμα σε ατμόσφαιρα αερίου, η οποία ρυθμίζεται εξωτερικά. Ο δειγματοφορέας συνδέεται με τον ζυγό, ο οποίος αποτελείται από ένα σύστημα αναρτήσεως, ένα βραχίονα και ένα αντίβαρο. Η θέση του βραχίονα ανιχνεύεται μέσω μιας διαφορικής φωτοδιόδου και τίθεται στη θέση "0", με ρεύμα το οποίο ρέει μέσο ενός ηλεκτρομαγνήτη. Η θέση "0" προκαθορίζεται από μια ειδική μηχανική κατασκευή του συστήματος του ζυγού, πάνω στην οποία είναι συνδεδεμένος ο βραχίονας. Το ρεύμα το οποίο ρέει διαμέσου του πηνίου, είναι ευθέως ανάλογο του βάρους που τοποθετείται στο ζυγό και το οποίο καταγράφεται μέσο συστήματος ηλεκτρονικού υπολογιστή. Τα χαρακτηριστικά και ο τρόπος λειτουργίας του θερμοβαρυτομετρικού αναλυτή TGA -6 Thermogravimetric Analyzer φαίνονται στο Σχήμα 2.3.

# 2.3.2 Σύστημα Διασύνδεσης Θερμοζυγού/Φασματόμετρου Μάζας (TG/MS)

Το σύστημα αυτό αποτελείται από τρία μέρη:

- Ο θερμοζυγός: αποτελεί το στάδιο της θερμικής καταπόνησης του υλικού
- Ο σύνδεσμος (interface): η ηλεκτρομηχανολογική κατασκευή, που απαιτείται για την μεταφορά των εκλυόμενων αέριων, από την έξοδο του θερμοζυγού στο χώρο ιονισμού του φασματόμετρου μάζας. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε μια χρωματογραφική στήλη "variant fused silica tubing uncoated", διαμέτρου 0,32mm, η οποία περιβάλλεται από μια σωληνοειδή προστατευτική κατασκευή, μήκους 1,5m και διαμέτρου 2,5cm περίπου. (Σχήμα 2.2)
- Φασματόμετρο μάζας: αποτελεί το στάδιο της ανάλυσης των αέριων

Το σύστημα θερμοζυγού/ φασματόμετρου μάζας έχει στόχο την αποτελεσματική μεταφορά ενός αντιπροσωπευτικού μέρους των εκλυόμενων αέριων, από το θερμοβαρυτομετρικό αναλυτή στο φασματόμετρο μάζας και τον σταδιακό υποβιβασμό της πίεσης του αερίου ρεύματος, ώστε στην είσοδο των εκλυόμενων αερίων στο φασματόμετρο να μην διαταραχτεί η λειτουργία του χώρου ιονισμού.

Επιπροσθέτως, το εν λόγω σύστημα έχει σχεδιαστεί ώστε:

- Η δειγματοληψία των εκλυόμενων αεριών μέσα στο φούρνο του θερμοζυγού να πραγματοποιείται όσο πιο κοντά γίνεται στο δειγματοφορέα. Με τον τρόπο αυτό, τα εκλυόμενα αέρια δεν έχουν προλάβει να αραιωθούν σημαντικά από το "purge gas"
- Να αποφεύγεται είτε η ποιοτική είτε η ποσοτική αλλοίωση της σύστασης των εκλυόμενων αεριών κατά την μεταφορά τους, λόγω συμπύκνωσης ή διάκρισης λόγω μάζας δευτερογενών αντιδράσεων.

- Να μην εμφανίζεται συμπύκνωση κάποιων συστατικών στα τοιχώματα και επανέκλυση τους σε επομένη ανάλυση.
- Να μην υπάρχει εξάρτηση της ροής των εκλυόμενων αερίων από την θερμοκρασία δειγματοληψίας στο φούρνο του θερμοζυγού
- Να επιτυγχάνεται υψηλή σταθερότητα στην ροή των αερίων.



Σχήμα 2.2 Σύστημα διασύνδεσης θερμοζυγού/φασματόμετρου μάζας (TG/MS)

### 2.3.3 Φασματόμετρο Μάζας

Το φασματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι το "balzers quadstar qms 422" της εταιρίας BALZERS.

Η φασματομετρία μάζας είναι μια αναλυτική τεχνική, που επιτρέπει τόσο ποιοτικούς όσο και ποσοτικούς προσδιορισμούς. Η τεχνική στηρίζεται στον ιονισμό και θραυσμάτωση των μορίων της υπό εξέτασης ένωσης και στον διαχωρισμό τους, ανάλογα με τον λόγο μάζας/ φορτίο με χρήση ειδικών αναλυτών.

- Το φασματόμετρο μάζας εκτελεί τις εξής λειτουργιές
- Ιονισμό του δείγματος

- Επιτάχυνση των ιόντων από ένα ηλεκτρικό πεδίο
- Διαχωρισμό των ιόντων ανάλογα με τον λόγο μάζας προς φορτίο, σε ειδικό αναλυτή
- Ανίχνευση των ιόντων και παραγωγή του αντίστοιχου σήματος

Η είσοδος του φασματόμετρου που χρησιμοποιήθηκε, είναι συνδεδεμένη με την έξοδο του συστήματος διασύνδεσης θερμοζυγού/ φασματόμετρου μάζας

# 2.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τα στάδια της πυρόλυσης που ακολουθήθηκαν ήταν τα εξής:

- Ζύγιση ποσότητας 25mg περίπου και τοποθέτηση της σε κεραμική κάψα, η οποία στη συνέχεια εισάγεται μέσα στο φούρνο.
- Εισαγωγή αερίου αζώτου, με ροή 35 ml/min και έναρξη της διαδικασίας θέρμανσης του δείγματος.
- Ορισμός (μέσω βαλβίδας φασματόμετρου μάζας) σταθερής πίεσης κενού p=4.10<sup>-6</sup>
   <sup>6</sup> Torr, προ-θέρμανσης, ή p=3,05.10<sup>-6</sup> Torr, μετά από θέρμανση
- Ορισμός σταθερής ροής στα μανόμετρα, 35 και 40ml/min στις τροφοδοσίες αερίων, στο θερμοβαρυτομετρικό αναλυτή
- Θέρμανση της γραμμής του συνδέσμου(interface) (βλέπε Σχήμα 2.2)
- Θέρμανση από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος μέχρι τους 110°C, με ρυθμό 10°C/min και παραμονή του δείγματος σε αυτή την θερμοκρασία για 30min, ώστε να απολέσει την περιεχόμενη υγρασία.
- Θέρμανση του δείγματος από τους 110°C έως τους 850°C, με ρυθμό 10°C/min
   και παραμονή του σε αυτή την θερμοκρασία για 15min.
- Ψύξη του δείγματος και επαναφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τα στάδια της καύσης που ακολουθήθηκαν είναι τα εξής:

 Εισαγωγή αέρα και αζώτου με ροή 35 και 40 ml/min, αντίστοιχα και έναρξη της θέρμανσης του προϊόντος της πυρόλυσης.

- Θέρμανση από την θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους 850°C, με ρυθμό 10°C/min και παραμονή του δείγματος σε αυτή τη θερμοκρασία για 15 min.
- Ψύξη του δείγματος και επαναφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Σχήμα 2.3 Χαρακτηριστικά και τρόπος λειτουργίας του θερμοβαρυτομετρικού αναλυτή

# 3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

### 3.1 ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ

Το εγχείρημα της μοντελοποίησης της πυρόλυσης περικλείει δυσκολίες που συνδέονται με την πολυπλοκότητα των αντιδράσεων, τη σύσταση και δομή των υλικών, την ετερογένεια των σωματιδίων, τον μεγάλο αριθμό προϊόντων ενώσεων και ενδιαμέσων, τις δυσκολίες απομόνωσης πολλών από αυτά τα προϊόντα, την παρουσία δευτερογενών αντιδράσεων και τη σημαντική εξάρτηση των πειραματικών αποτελεσμάτων από τις πειραματικές συνθήκες.

Το πιο ρεαλιστικό δημοσιευμένο μοντέλο για την κινητική ανάλυση της πυρόλυσης της βιομάζας είναι το μοντέλο των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η αποσύνθεση της βιομάζας περιγράφεται από τρεις ανεξάρτητες παράλληλες αντιδράσεις πρώτου βαθμού, καθεμιά από τις οποίες αντιστοιχεί στην αποσύνθεση των τριών κυρίων συστατικών της, της ημικυτταρίνης (αγγλ. semi cellulose), της κυτταρίνης (αγγλ. cellulose) και της λιγνίνης (αγγλ. lignine):



**Σχήμα 3.1** Αναπαράσταση του μοντέλου κινητικής των τριών παράλληλων ανεξάρτητων αντιδράσεων.

Οι εξισώσεις που περιγράφουν τη συνολική μετατροπή, ως το άθροισμα των επιμέρους μετατροπών κάθε συστατικού είναι:

$$-\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = \sum_{i} -\frac{\mathrm{d}m_{i}}{\mathrm{d}t} \quad i = 1,2,3 \; (\eta \mu \mathrm{i} \mathrm{k} \mathrm{u} \mathrm{t} \mathrm{t} \mathrm{a} \rho \mathrm{i} \mathrm{v} \eta, \mathrm{k} \mathrm{u} \mathrm{t} \mathrm{t} \mathrm{a} \rho \mathrm{i} \mathrm{v} \eta) \tag{3.1}$$

όπου:

m<sub>i</sub>: στιγμιαία μάζα του συστατικού i,

m: η στιγμιαία συνολική μάζα της βιομάζας

και θεωρώντας αντιδράσεις πρώτης τάξης

$$\frac{dm_i}{dt} = k_i (m_i - m_{chari}) \quad i = 1,2,3$$
(3.2)

όπου

$$k_{i} = A_{i} \cdot \exp\left(-\frac{E_{i}}{RT}\right)$$
(3.3)

A: προεκθετικός παράγοντας για το συστατικό i,

E<sub>i</sub>: η ενέργεια ενεργοποίησης του i στην αντίδραση

Θέτοντας

$$a_i = \frac{m_{0i} - m_i}{m_{0i} - m_{chari}}$$
(3.4)

τη μετατροπή του συστατικού i, όπου

m<sub>0i</sub>: η αρχική μάζα του συστατικού i

m<sub>chari</sub> = η τελική μάζα (μετά την πυρόλυση) του συστατικού i

και

$$c_{i} = \frac{m_{0i} - m_{chari}}{m_{0} - m_{char}}$$
(3.5)

τη συνεισφορά της επιμέρους δράσης του συστατικού i στη συνολική απώλεια μάζας, έχουμε ότι:

$$-\left[\frac{\mathrm{dm}}{\mathrm{dt}}\right]^{\mathrm{calc}} = (\mathrm{m}_{0} - \mathrm{m}_{\mathrm{char}}) \cdot \sum_{\mathrm{i}} c_{\mathrm{i}} \left(\frac{\mathrm{da}_{\mathrm{i}}}{\mathrm{dt}}\right)$$
(3.6)

όπου

$$-\frac{\mathrm{d}a_{\mathrm{i}}}{\mathrm{d}t} = \mathsf{A}_{\mathrm{i}} \cdot \exp\left(-\frac{\mathrm{E}_{\mathrm{i}}}{\mathrm{RT}}\right) \cdot (1 - a_{\mathrm{i}}) \tag{3.7}$$

Στόχος της μοντελοποίησης είναι η εύρεση των βέλτιστων τιμών για τις παραμέτρους Ai, Ei, ci. Η βελτιστοποίηση γίνεται με σκοπό την προσαρμογή των

δεδομένων υπολογισμού της εξίσωσης (3.6), που είναι συνάρτηση των παραμέτρων αυτών στα πειραματικά αποτελέσματα.

Η μαθηματική έκφραση της αντικειμενικής εξίσωσης 'objective function'(OF) είναι:

Objective Function(OF) =  $\sum \left[ \left( \frac{dm}{dt} \right)_{calc} - \left( \frac{dm}{dt} \right)_{exp} \right]^2 \rightarrow min$  (3.8)

υπό την συνθήκη

$$\sum_{i=1}^{3} c_i = 1$$
(3.9)

Επειδή πρόκειται για πρόβλημα βελτιστοποίησης οκτώ (8) παραμέτρων, μη γραμμικό και με πολλά τοπικά ελάχιστα, έχει μεγάλη σημασία η επιλογή των σωστών φυσικά αποδεκτών αρχικών τιμών, για να εξασφαλιστεί η σύγκλιση του αλγορίθμου.

#### Υπολογισμός των βέλτιστων αρχικών τιμών

Για την εύρεση των αρχικών τιμών Αi, Εi ακολουθούμε την παρακάτω διαδικασία:

<u>Βήμα 1</u>: Εύρεση των θερμοκρασιακών περιοχών, όπου κυριαρχεί το κάθε συστατικό από την καμπύλη DTG. Στο Σχήμα 3.2 φαίνεται το θερμοκρασιακό εύρος, στο οποίο επικρατεί κάθε συστατικό σε ένα τυπικό δείγμα.

<u>Βήμα 2</u>: Κάθε συστατικό δουλεύεται ξεχωριστά, χρησιμοποιώντας τα πειραματικά δεδομένα στο θερμοκρασιακό εύρος που κυριαρχεί. Υπολογίζονται με γραμμική παλινδρόμηση οι τιμές Εί και Αί. Αυτό γίνεται ως γνωστόν, από την κλίση και την αποτέμνουσα της βέλτιστης ευθείας, στην οποία προσαρμόζονται τα πειραματικά δεδομένα ανηγμένα σε άξονες.

$$\ln\left[\frac{\frac{\mathrm{d}m_{i}}{\mathrm{d}t}}{(m_{i}-m_{\mathrm{chari}})}\right] - \frac{1}{\mathrm{T}}$$
(3.10)

<u>Βήμα 3</u>: Δίνονται αρχικές τιμές στα c<sub>i</sub> βάσει της εξησωσης (3.5)



**Σχήμα 3.2** τυπική καμπύλη βιομάζας και θερμοκρασιακό εύρος οπού κυριαρχεί κάθε συστατικό

Η απόκλιση της υπολογισθείσας καμπύλης για την απώλεια βάρους και της αντίστοιχης πειραματικής για τις βέλτιστες τιμές των παραμέτρων, δίνεται ως ποσοστό της μέγιστης πειραματικής τιμής dm/dt

Απόκλιση1(%) = 100. 
$$\frac{\sqrt{\frac{OF}{Z-N}}}{\max[(-\frac{dm}{dt})_{exp}]}$$
(3.10)

όπου:

### Ζ: ο αριθμός των πειραματικών δεδομένων

N: ο αριθμός των παραμέτρων, που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο απόκλιση μεταξύ της υπολογισθείσας και της πραγματικά μετρούμενης ποσότητας του υπολειπόμενου εξανθρακώματος και υπολογίζεται με βάση την εξίσωση:

Aπόκλιση2(%) = 100. 
$$\left[\frac{(m_{char})_{exp} - (m_{char})_{calc}}{(m_{char})_{exp}}\right]$$
(3.11)

#### 3.2 ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΚΑΥΣΗΣ

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 επιφάνειας 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 :

$$m(t) = \sum_{j=i}^{n} c_{i} [1 - a(t)] + m_{\infty} \qquad m(0) = 1$$
(3.12)

όπου

- m: η κανονικοποιημένη μάζα, δηλαδή το κλάσμα της στιγμιαίας προς την αρχική μάζα
- cj: το κλάσμα των καυσίμων στο συστατικό j
- n: η ο αριθμός των συστατικών
- α(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:

$$\frac{\mathrm{d}a_{j}}{\mathrm{d}t} = A_{j} \cdot \exp\left(\frac{-E_{j}}{\mathrm{RT}}\right) g(\mathrm{po}_{2})f_{j}(a_{j})$$
(3.13)

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<sub>2</sub>) και επομένως μπορεί να θεωρηθεί ότι g(po<sub>2</sub>)=po<sub>2</sub>. Για τη συνάρτηση f χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω εξίσωση, η οποία εφαρμόζεται για τη μοντελοποίηση της καύσης γαιάνθρακα.

 $f(a_i) = (1 - a_i)^n$ όπου n παίρνει τιμές μεταξύ 0 και 2 (3.14)

Η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων εφαρμόστηκε για τη βελτιστοποίηση των τιμών των κινητικών παραμέτρων, ενώ οι καμπύλες του ρυθμού απώλειας μάζας ελήφθησαν υπόψη για την ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης. Η τελευταία, έγινε με τη χρήση του αλγορίθμου μη γραμμικής βελτιστοποίησης GRGZ (όπως και στην περίπτωση της πυρόλυσης)[7].

# 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

# 4.1 ΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζεται η προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων βιομάζας.

Πίνακας 4.1 Προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων βιομάζας(% επί ξηρού).

Δείγμα	Υγρασία	Μόνιμος άνθρακας	Πτητικά	Τέφρα
M.D.F	3,9	13,0	83,2	3,8
Πριονίδι	6,2	15,3	82,0	2,7
Φλοιός ελιάς	6,1	14,9	85,1	0,05
Ξύλο πεύκου	9,1	13,5	84,1	2,4
Υπολείμματα				
ραμποτέζας	6,3	9,6	87,3	3,1

Τα πτητικά συστατικά συνεισφέρουν στη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου, και από ότι παρατηρούμε τα υπολείμματα ραμποτέζας έχουν το μεγαλύτερο ποσοστό από τα υπόλοιπα δείγματα, επομένως αναφλέγονται κάπως ευκολότερα από τα υπόλοιπα.

Όλα τα δείγματα έχουν χαμηλά ποσοστά τέφρας και επομένως είναι κατάλληλα για καύση. Ο φλοιός της ελιάς περιέχει ελάχιστα ανόργανα υλικά.

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζεται η στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων βιομάζας

Πίνακας	<b>4.2</b> Στοιχειακή ανάλυση των	δειγμάτων βιομάζας(% επί ξηρού)

Δείγμα	С	Н	N	S	<b>O</b> *	Ανωτερη Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)
Ξύλο πεύκου	48	5,9	0,13	-	45,97	19,2
Πριονίδι	47	5,9	0,13	-	46,97	19,7
Υπολείμματα ραμποτέζας	48	6	0,15	-	45,85	20
MDF	46	5,8	5,5	-	42,7	18,7
Φλοιός ελιάς	47	5,9	0,26	-	46,84	19,3

\*Ο(%)=100-(C+H+N+S+τέφρα)%

Λόγω του αυξημένου ποσοστού σε στοιχειακό άνθρακα και υδρογόνου και του χαμηλού ποσοστού τέφρας, τα υπολείμματα ραμποτέζας έχουν την μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη.

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε θείο είναι μηδαμινή και σε άζωτο πολύ μικρή, που σημαίνει ότι δεν αναμένονται εκπομπές τοξικών ενώσεων όπως, SO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub> κατά την καύση. Εξαίρεση αποτελεί το MDF, του οποίου το ποσοστό αζώτου είναι πολύ υψηλό.

### 4.2 ΠΥΡΟΛΥΣΗ

#### 4.2.1 Χαρακτηριστικά Θερμικής Διάσπασης

Τα προφίλ TG και DTG των δειγμάτων φαίνονται στα Σχήματα 4.2.1-4.2.6. Παρατηρούμε ότι η θερμική διάσπαση άρχισε περίπου μεταξύ 200-240<sup>0</sup>C, ακολουθεί μεγάλη απώλεια βάρους μεταξύ 400-650<sup>0</sup>C, όπου έλαβε χώρα η κυρίως αποπτητικοποίηση και ολοκληρώθηκε μεταξύ 700-800<sup>0</sup>C.

Στο ταχύτερο βήμα της διαδικασίας μετατροπής, ο ώμος της χαμηλότερης θερμοκρασίας αντιστοιχεί στην αποσύνθεση της ημικυτταρίνης, ενώ αυτός της μεγαλύτερης θερμοκρασίας αντιπροσωπεύει την αποσύνθεση της κυτταρίνης. Το επίπεδο τμήμα των καμπυλών στις ψηλές θερμοκρασίες αντιστοιχεί στη διάσπαση της λιγνίνης, η πυρόλυση της οποίας λαμβάνει χώρα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.

Τα χαρακτηριστικά θερμικής διάσπασης των δειγμάτων βιομάζας παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3. Παρατηρούμε ότι η διάσπαση ξεκινά νωρίτερα για το MDF και το ξύλο πεύκου και αργεί περισσότερο για τον φλοιό ελιάς. Η μέγιστη θερμοκρασία διάσπασης είναι περίπου ιδία για όλα τα δείγματα, 374-389<sup>0</sup>C. Επίσης, το πριονίδι, ο φλοιός ελιάς και τα υπολείμματα ραμποτέζας έχουν παρόμοιο μέγιστο ρυθμό διάσπασης, ενώ για το MDF και το ξύλο πεύκου ο ρυθμός αυτός είναι χαμηλότερος.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι η αντιδραστικότητα ενός δείγματος είναι ανάλογη με το μέγιστο ύψος της καμπύλης DTG και αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί η κορυφή αυτή [22], ο φλοιός ελιάς εμφανίζει μεγαλύτερη αντιδραστικότητα από τα υπόλοιπα.



Σχήμα 4.2.1 Προφίλ TG και DTG πυρόλυσης του φλοιού ελιάς



Σχήμα 4.2.2 Προφίλ TG και DTG πυρόλυσης του MDF



Σχήμα 4.2.3 Προφίλ TG και DTG πυρόλυσης του ξύλου πεύκου



Σχήμα 4.2.4 Προφίλ TG και DTG πυρόλυσης των υπολειμμάτων ραμποτέζας



Σχήμα 4.2.5 Προφίλ TG και DTG πυρόλυσης του πριονιδιού

Δείγμα	Αρχική θερμοκρασία διάσπασης Τ <sub>i</sub> ( <sup>0</sup> C)	Μέγιστη θερμοκρασία διάσπασης Τ <sub>max</sub> ( <sup>0</sup> C)	Μέγιστος ρυθμός διάσπασης(1/min) [R <sub>max</sub> /( m <sub>o</sub> – m <sub>char</sub> )]*10 <sup>2</sup>	Πτητικά (%)	Εξανθράκωμα (%)
M.D.F	210,5	374	9,8	83,2	13
Πριονίδι	229,3	384,8	11,7	82	15,3
Φλοιός ελιάς	243,5	374,6	11,8	85,1	14,9
Ξύλο πεύκου	215,2	389,5	8,8	84,1	13,5
Υπολείμματα ραμποτέζας	230,1	385,4	11,2	87,3	9,5

Πινάκας	4.3	Χαρακτηριστικά	θερμικής	διάσπασης
---------	-----	----------------	----------	-----------

όπου  $m_0$  η αρχική μάζα επί ξηρού του δείγματος και  $m_{char}$  η μάζα στο τέλος της αντίδρασης.

# 4.2.2 Υπολογισμός Κινητικών Παραμέτρων

Ο υπολογισμός των κινητικών παραμέτρων έγινε με την χρήση του μοντέλου των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων (βλ.Κεφ 3)και τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 4.4.

Από ότι παρατηρούμε, η αποσύνθεση της κυτταρίνης έχει τη μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης (198-322kJ/mole), ενώ αυτή της λιγνίνης την χαμηλότερη (11-21kJ/mole). Κατά το στάδιο αποσύνθεσης της κυτταρίνης που είναι το σημαντικότερο, ο φλοιός ελιάς και ακολούθως το πριονίδι παρουσιάζουν τις μικρότερες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης, δηλώνοντας την μεγαλύτερη αντιδραστικότητα των δειγμάτων, κάτι που συμφωνεί με τα προηγούμενα αποτελέσματα (Πίνακας 4.3)

Στα Σχήματα 4.2.6-4.2.10 φαίνονται οι πειραματικές καμπύλες του ρυθμού απώλειας βάρους των δειγμάτων σε σύγκριση με τις υπολογιστικές, μέσω του κινητικού μοντέλου που εφαρμόστηκε. Από τα αποτελέσματα αυτά είναι φανερό ότι το κινητικό μοντέλο προσομοιάζει τα πειραματικά δεδομένα με μεγάλη επιτυχία. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με αυτά από άλλες μελέτες για παρόμοια δείγματα βιομάζας [19].



**Σχήμα 4.2.6** Προφίλ TG και DTG πυρόλυσης των τριών βασικών συστατικών του πριονιδιού



Σχήμα 4.2.7 Προφίλ TG και DTG πυρόλυσης των τριών βασικών συστατικών των υπολειμμάτων ραμποτέζας



**Σχήμα 4.2.8** Προφίλ TG και DTG πυρόλυσης των τριών βασικών συστατικών του ξύλου πεύκου



Σχήμα 4.2.9 Προφίλ TG και DTG πυρόλυσης των τριών βασικών συστατικών του MDF



**Σχήμα 4.2.10** Προφίλ TG και DTG πυρόλυσης των τριών βασικών συστατικών του φλοιού ελιάς

	αντίδραση i	Φλοιός ελιάς	Πριονίδι	MDF	Ξύλο πεύκου	Υπολείμματα ραμποτέζας
Ποοεκθετικός	1	9.25E+09	2.01E+09	3.1E+05	1.1E+06	3.4E+08
συντελεστής	2	5.6E+15	1.94E+17	4.17E+25	1.5E+23	2.4E+18
Ai(1/min)	3	1.83	1.35	0.3	0.21	0.37
Ενέργεια ενεργοποίησης Ei(kJ/mole)	1	117.2	111.43	72.34	80.54	105.07
	2	198.6	220.16	322.00	295.12	234.88
	3	21.3	20.00	13.11	11.25	16.96
	1	0.27	0.30	0.60	0.5	0.28
	2	0.55	0.53	0.21	0.15	0.37
Ci	3	0.17	0.17	0.19	0.33	0.34

# Πίνακας 4.4 Κινητικές παράμετροι πυρόλυσης

(1 ημικυτταρίνη,2 κυτταρίνη 3 λιγνίτη)

# **4.3 ΚΑΥΣΗ**

# 4.3.1. Χαρακτηριστικές Θερμικής Διάσπασης

Στα Σχήματα 4.3.1-5 φαίνονται τα προφίλ DTG καύσης των εξανθρακωμάτων των δειγμάτων. Παρατηρούμε ότι η αντίδραση ξεκινά περίπου στους 300<sup>0</sup>C και τελειώνει στους 600<sup>0</sup>C για όλα τα δείγματα. Τα εξανθρακώματα εμφανίζουν ομοιογένεια, παρουσιάζοντας μια ενιαία αιχμή σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος.

Τα χαρακτηριστικά καύσης των δειγμάτων παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.5. Παρατηρούμε ότι η ουσιαστική καύση ξεκινά νωρίτερα για τον φλοιό ελιάς, και αργότερα για το MDF σε σχέση με τα άλλα δείγματα. Επίσης, η μέγιστη θερμοκρασία καύσης αντιστοιχεί στο MDF, μετά ακολουθεί το ξύλο πεύκου και τέλος ο φλοιός ελιάς. Ο φλοιός ελιάς καίγεται γρηγορότερα από τα υπόλοιπα δείγματα σε χαμηλότερη θερμοκρασία, ενώ το ξύλο πεύκου καίγεται με πιο αργούς ρυθμούς, και σε υψηλότερη θερμοκρασία.

Επομένως, ο φλοιός ελιάς είναι το πιο αντιδραστικό δείγμα, καθότι έχει μεγαλύτερο ρυθμό καύσης σε μικρότερη θερμοκρασία και η καύση του ολοκληρώνεται γρηγορότερα.



Σχήμα 4.3.1 Προφίλ DTG καύσης του φλοιού ελιάς



Σχήμα 4.3.2 Προφίλ DTG καύσης του MDF



Σχήμα 4.3.3 Προφίλ DTG καύσης του ξύλου πεύκου



Σχήμα 4.3.4 Προφίλ DTG καύσης του πριονιδίου



### Σχήμα 4.3.5 Προφίλ DTG καύσης των υπολειμμάτων ραμποτέζας

Δείγμα	Αρχική θερμοκρασία καύσης Τ <sub>i</sub> ( <sup>ο</sup> C)	Μεγίστη θερμοκρασία καύσης Τ <sub>max</sub> ( <sup>0</sup> C)	Μέγιστος ρυθμός καύσης(1/min) [R <sub>max</sub> /( m <sub>o</sub> –m <sub>char</sub> )]*10 <sup>2</sup>	Τελική θερμοκρασία καύσης Τ <sub>ь</sub> (⁰C)	Διάρκεια καύσης t(min)
Πριονίδι	431,3	474,4	2,55	547,3	42,8
Φλοιός ελιάς	416,1	471,7	4,45	522,5	40,3
MDF	500,7	536,3	2,82	575,8	45,6
Ξύλο					
πεύκου	428,7	514,2	1,13	663,7	54,2
Υπολείμματα ραμποτέζας	439,5	504,2	1,78	538,6	41,8

### Πίνακας 4.5 Χαρακτηριστικά καύσης εξανθρακώματος

### 4.3.2 Υπολογισμός Κινητικών Παραμέτρων

Ο υπολογισμός κινητικών παραμέτρων έγινε με την χρήση του λογισμικού METZ KINETICS και τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 4.6. Το θεωρητικό μοντέλο αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3 [7]. Πρόκειται για ένα εκθετικό μοντέλο προσαρμοσμένο για να συμπεριλάβει την ετερογένεια του εξανθρακώματος.

### Πίνακα 4.6 Κινητικές παράμετροι καύσης

	Φλοιός ελιάς	Πριονίδι	MDF	Ξύλο πεύκου	Υπολείμματα ραμποτέζας
A(1/minMPa)	7,08E+10	2,5704E+14	5,01E+05	1,78E+08	8,71E+05
E(kJ/mole)	161,55	212,05	100,67	134,45	98,5
n	0,75	1,03	0,056	0,94	0,29

n: η τάξη της αντίδρασης

Οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης ποικίλουν μεταξύ 98-212 kJ/mol ενώ η τάξη των αντιδράσεων που περιγράφει την καύση μεταξύ 0,05-1,03. Τα δεδομένα αυτά συμφωνούν με την διεθνή βιβλιογραφία [19] και δείχνουν ότι η διαδικασία της καύσης είναι χημικά ελεγχόμενη.

# 4.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ

# 4.4.1 Μεθοδολογία Ανάλυσης μέσω TG-MS

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. Για κάθε δείγμα επίσης, 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.

Με βάση τα διαγράμματα έντασης-χρόνου (φασματογραφήματα), έγινε ο ποσοτικός προσδιορισμός των μορίων κάθε ένωσης που περιλαμβανόταν στο απαέριο. Κατά τον προσδιορισμό αυτό, υπολογίστηκε ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles συναρτήσει του χρόνου ανά mg ξηρού δείγματος, καθώς και η συνολική ποσότητα κάθε εκλυόμενου αερίου στο πείραμα. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν οι εξής υπολογισμοί:

 α) Η απόκριση του φασματογράφου συνδέεται με το στιγμιαίο ρυθμό μεταβολής των moles ενός αερίου μέσω της σχέσης:

$$\frac{dn}{dt} = CF \times I \tag{4.1}$$

όπου  $\frac{dn}{dt}$ ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles συναρτήσει του χρόνου, Ι η απόκριση του φασματογράφου μάζας σε τιμές έντασης (A) και CF ο συντελεστής βαθμονόμησης (Calibration Factor) που σχετίζεται με τον τρόπο που ιονίζονται τα μόρια της κάθε ένωσης, αλλά και τον τρόπο που καταγράφεται και ενισχύεται το σήμα στον ανιχνευτή. Οι τιμές των CF, χαρακτηριστικές για κάθε αέρια ένωση που μετέχει στο μίγμα, προσδιορίστηκαν κατά τη βαθμονόμηση του οργάνου

β) Για τη βαθμονόμηση του φασματογράφου και τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων, χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα μίγματα γνωστής συγκέντρωσης των υπό εξέταση αερίων σε αργό. Οι συγκεντρώσεις των προτύπων αερίων επιλέχθηκαν κοντά στο εύρος των αναμενόμενων από τις διεργασίες καύσης αποτελεσμάτων. Για το συντελεστή βαθμονόμησης CF<sub>i</sub> κάθε αέριας ένωσης (i) ισχύουν τα εξής:

$$C_{i} = \frac{dn_{i}}{dn_{total}} \Leftrightarrow dn_{i} = C_{i} \times dn_{total} \Leftrightarrow \frac{dn_{i}}{dt} = C_{i} \times \frac{dn_{total}}{dt} \Leftrightarrow CF_{i} \times I = C_{i} \times \frac{dn_{total}}{dt} \Leftrightarrow$$

$$CF_{i} = \frac{C_{i}}{I} \times \frac{dn_{total}}{dt} \qquad (4.2)$$

όπου C<sub>i</sub> η στιγμιαία συγκέντρωση κάθε αέριας ένωσης στο μίγμα (% v/v), dn<sub>i</sub> και dn<sub>total</sub> ο αριθμός των moles κάθε αέριας ένωσης και των συνολικών moles, αντίστοιχα, που φτάνουν στο φασματογράφο τη χρονική στιγμή t,  $\frac{dn_{total}}{dt}$  ο ρυθμός μεταβολής των moles συναρτήσει του χρόνου τη χρονική στιγμή t και I η μετρούμενη από το φασματογράφο ένταση. Υπολογίζοντας το συντελεστή βαθμονόμησης του διοξειδίου του άνθρακα – αλλά και του νερού - μέσω της θερμικής διάσπασης του οξαλικού οξέος, και γνωρίζοντας τις συγκεντρώσεις των αερίων των προτύπων μιγμάτων, δύναται να προσδιοριστούν οι συντελεστές βαθμονόμησης των αερίων που μετέχουν στο μίγμα βάσει της σχέσης (4.2).

γ) Διαιρώντας το ρυθμό μεταβολής των moles (σχέση 4.1) με την ξηρή μάζα του δείγματος υπολογίστηκε ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των μορίων του εκλυόμενου

αερίου ανά mg ξηρής μάζας 
$$\left(\frac{\text{mol/min}}{\text{mg}}\right)$$
.

δ) Τέλος, λόγω του ότι τα αποτελέσματα από τον φασματογράφο μάζας ήταν τιμές έντασης συναρτήσει του χρόνου, ήταν απαραίτητη η αντιστοίχιση κάθε χρονικής στιγμής στη τιμή της θερμοκρασίας του πειράματος, ούτως ώστε να σχεδιαστούν τα διαγράμματα έντασης και εκλυόμενου αερίου συναρτήσει της θερμοκρασίας. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε συγχρονισμός του φασματογράφου με τον θερμοζυγό, ο οποίος είχε αποτυπώσει τις τιμές της θερμοκρασίας για κάθε χρονική στιγμή.

56

# 4.4.2 Προϊόντα –Παραγωγή Υδρογόνου

Τα κύρια αέρια που εκλυθήκαν κατ την διάρκεια της πυρόλυσης ήταν  $H_2$ , $CO_2$ ,CO, $CH_4$  και διάφοροι υδρογονάνθρακες σε μικρές ποσότητες που ονομάσαμε  $C_xH_y$ .

Στα Σχήματα 5.1- 5.10 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των εκλυόμενων αερίων για την πυρόλυση των δειγμάτων.

Για όλα τα δείγματα, σε χαμηλές θερμοκρασίες (200-500<sup>0</sup> C) τα κύρια αέρια που εκλύονται είναι CO<sub>2</sub> και CO.

Σε ψηλότερες θερμοκρασίες, στην περίπτωση του φλοιού ελιάς το επικρατέστερο εκλυόμενο αέριο είναι το H<sub>2</sub>. Για το MDF το πριονίδι και τα υπολείμματα ραμποτέζας, τα H<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub> και CO είναι τα επικρατέστερα αέρια και οι ρυθμοί παραγωγής τους κυμαίνονται στα ιδία πλαίσια. Για το ξύλο πεύκου, τα H<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub> είναι τα κύρια αέρια σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 500<sup>0</sup> C.

Για όλα τα δείγματα, τα  $CH_4$  και  $C_xH_y$  εκλύονται σε πολύ μικρό ποσοστό, και κάνουν την παρουσία τους αισθητή σε θερμοκρασίες μεταξύ 300 κα 700<sup>0</sup>C.

Στο Σχήμα 5.6 παρατηρούμε ότι οι καμπύλες έκλυσης CO<sub>2</sub> μοιάζουν με τις αντίστοιχες καμπύλες DTG. Οι μεγαλύτερες ποσότητες CO<sub>2</sub> εκλύονται σε θερμοκρασίες μεταξύ 300-450°C. Επίσης, βλέπουμε ότι μετά τους 500°C το CO<sub>2</sub> συνεχίζει να εκλύεται με σταθερούς χαμηλούς ρυθμούς μέχρι το τέλος της αντίδρασης. Το δείγμα που παράγει περισσότερο CO<sub>2</sub> είναι ο φλοιός ελιάς.

Στο Σχήμα 5.7 βλέπουμε ότι η μορφή των καμπυλών που περιγράφουν την έκλυση του CO μοιάζουν αρκετά με αυτές του CO<sub>2</sub>, και εμφανίζουν μέγιστο γύρω στους 350<sup>°</sup>C, κάτι που υποδεικνύει ότι έκλυση του CO και του CO<sub>2</sub> γίνεται λόγω της διάσπασης της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης. Το ξύλο πεύκου εμφανίζει μια δεύτερη κορυφή γύρω στους 500<sup>°</sup>C, ένδειξη ότι το CO παράγεται κυρίως από θερμική διάσπαση της λιγνίνης, που ως γνωστόν αποσυντίθεται σε ψηλότερες θερμοκρασίες [23].

Στα Σχήματα 5.8 και 5.9 φαίνεται ότι οι υδρογονάνθρακες C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> και το CH<sub>4</sub> έχουν επίσης ίδια μορφή έκλυσης, αλλά σε αντίθεση με τα προηγούμενα, παρουσιάζουν 2 μέγιστα σημεία καμπής γύρω στους 400<sup>0</sup>C και γύρω στους 500<sup>0</sup>C. Και στις δυο περιπτώσεις το δείγμα με την μεγαλύτερη έκλυση είναι το ξύλο πεύκου Στο Σχήμα 5.10 παρατηρούμε ότι σε όλα τα δείγματα το H<sub>2</sub> παράγεται κατά κύριο λόγο σε θερμοκρασίες μεταξύ 600-800<sup>0</sup>C, κάτι που υποδεικνύει ότι είναι αποτέλεσμα της διάσπασης αρωματικών δακτυλίων ή κάποιας δευτερεύουσας αντίδρασης, όπως αυτόαεριοποίησης, λαμβάνοντας υπόψη ότι κατά την πυρόλυση των δειγμάτων παρατηρήθηκε παραγωγή ατμού σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 500<sup>0</sup>C. Το δείγμα που παρουσιάζει την μεγαλύτερη έκλυση H<sub>2</sub> είναι το ξύλο πεύκου, ενώ σε όλα τα δείγματα ο ρυθμός έκλυσης του H<sub>2</sub> είναι περίπου ίδιος, κάτι που φαίνεται από τις καμπύλες που παρουσιάζουν μια μεγάλη ομοιότητα στην μορφή τους.

Σε γενικές γραμμές τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας δύσκολα μπορούν να συγκριθούν με την βιβλιογραφία, για τον απλούστατο λόγο ότι οι περισσότεροι ερευνητές χρησιμοποιούν καταλύτες για να πετύχουν μεγαλύτερη παραγωγή υδρογόνου. Επίσης, υπάρχουν ελάχιστα δεδομένα, όπου έχει γίνει ποσοτική ανάλυση των αερίων προϊόντων, αλλά σε διαφορετικές συνθήκες[24-28]. Η μόνη βιβλιογραφική αναφορά με την οποία μπορεί να γίνει κάποια σύγκριση είναι των «T.Sonobe, Worasuwannarak» [19], οι οποίοι χρησιμοποίησαν αγροτικά υπολείμματα. Η παραγωγή υδρογόνου από τα δείγματα της παρούσας εργασίας ήταν πολύ μεγαλύτερη από αυτή που παράχθηκε από τα αγροτικά υπολείμματα.



**Σχήμα 5.1:** Συγκεντρωτικό διάγραμμα εκλυόμενων αερίων συναρτήσει της θερμοκρασίας του φλοιού ελιάς



**Σχήμα 5.2:** Συγκεντρωτικό διάγραμμα εκλυόμενων αερίων συναρτήσει της θερμοκρασίας του MDF



**Σχήμα 5.3:** Συγκεντρωτικό διάγραμμα εκλυόμενων αερίων συναρτήσει της θερμοκρασίας του ξύλου πεύκου



**Σχήμα 5.4:** Συγκεντρωτικό διάγραμμα εκλυόμενων αερίων συναρτήσει της θερμοκρασίας του πριονιδιού



**Σχήμα 5.5:** Συγκεντρωτικό διάγραμμα εκλυόμενων αερίων συναρτήσει της θερμοκρασίας των υπολειμμάτων ραμποτέζας



Σχήμα 5.6: Συγκεντρωτικό διάγραμμα εκλυόμενου CO2 συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα



Σχήμα 5.7: Συγκεντρωτικό διάγραμμα εκλυόμενου CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα



**Σχήμα 5.8:** Συγκεντρωτικό διάγραμμα εκλυόμενου C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα


**Σχήμα 5.9:** Συγκεντρωτικό διάγραμμα εκλυόμενου CH<sub>4</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα



Σχήμα 5.10: Συγκεντρωτικό διάγραμμα εκλυόμενου Η<sub>2</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα

## 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

## • Χαρακτηρισμός καυσίμων

Τα δείγματα στο σύνολό τους είναι υψηλης ποιότητας καύσιμα, καθώς έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα, υψηλή θερμογόνο δύναμη και υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά. Επίσης, δεν περιέχουν θείο κάτι που σημαίνει λιγότερη εκπομπή τοξικών αερίων κατά την καύση.

## • Χαρακτηριστικά πυρόλυσης

Η θερμική διάσπαση άρχισε περίπου στους 200<sup>0</sup> C και η κυρίως αποπτητικοποίηση έλαβε χώρα μεταξύ 400 και 650<sup>0</sup> C. Η μέγιστη θερμοκρασία διάσπασης ήταν περίπου ιδία για όλα τα δείγματα, ~370-390<sup>0</sup> C. Το πριονίδι, ο φλοιός ελιάς και τα υπολείμματα ραμποτέζας είχαν παρόμοιο μέγιστο ρυθμό διάσπασης, ενώ για το MDF και το ξύλο πεύκου ο ρυθμός αυτός ήταν χαμηλότερος. Ο φλοιός ελιάς εμφάνισε μεγαλύτερη αντιδραστικότητα από τα υπόλοιπα δείγματα.Το κινητικό μοντέλο προσομοίασε τα πειραματικά δεδομένα με μεγάλη επιτυχία. Η αποσύνθεση της κυτταρίνης είχε τη μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης (198-322 kJ/mole), ενώ της λιγνίνης τη μικρότερη (11-21kJ/mole).

• Χαρακτηριστικά καύσης

Η αντίδραση ξεκίνησε περίπου στους 300°C και τελείωσε στους 600°C για όλα τα δείγματα. Τα εξανθρακώματα εμφάνισαν ομοιογένεια, παρουσιάζοντας μια ενιαία αιχμή σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος. Ο φλοιός ελιάς κάηκε γρηγορότερα από τα υπόλοιπα δείγματα σε χαμηλότερη θερμοκρασία, ενώ το ξύλο πεύκου κάηκε με πιο αργούς ρυθμούς, και σε υψηλότερη θερμοκρασία. Επομένως, ο φλοιός ελιάς ήταν το πιο αντιδραστικό δείγμα. Η διεργασία της καύσης ήταν χημικά ελεγχόμενη με ενέργειες ενεργοποίησης μεταξύ 98 και 212 kJ/mole.

### • Εκλυόμενα αέρια

Τα κύρια αέρια που εκλυθήκαν κατ τη διάρκεια της πυρόλυσης ήταν H<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub>,CO,CH<sub>4</sub> και διάφοροι υδρογονάνθρακες σε μικρές ποσότητες. Σε όλα τα δείγματα το H<sub>2</sub> παράχθηκε κατά κύριο λόγο σε θερμοκρασίες μεταξύ 600-800<sup>0</sup>C, κάτι που υποδεικνύει ότι είναι αποτέλεσμα της διάσπασης αρωματικών δακτυλίων ή κάποιας δευτερεύουσας αντίδρασης. Το δείγμα που παρουσίασε την μεγαλύτερη έκλυση H<sub>2</sub> ήταν το ξύλο πεύκου. Η παραγωγή υδρογόνου απο τα δείγματα της παρούσας εργασίας ήταν πολύ μεγαλύτερη από αντίστοιχα δείγματα προηγούμενων μελετών.

#### Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πώρων Πολυτεχνείο Κρήτης

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

# Ελληνική βιβλιογραφία

1. "Το ενεργειακό δυναμικό της βιομάζας γεωργικών και δασικών υποπροϊόντων",

Κ. Αποστολάκης, Σ. Κυρίτσης, Χ. Σούτερ, ΕΛΚΕΠΑ-ΙΤΕ, Αθήνα, 1987.

Βαμβουκα Δ. Βιομάζα ,βιοενέργεια και περιβάλλον, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ, Θεσσαλονίκη
2009.

**3.** "Οδηγός Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας. Δυνατότητες αξιοποίησης στην Τοπική Αυτοδιοίκηση", ΚΑΠΕ, Πικέρμι, Ιούνιος 1996.

**4.** "Μελέτη διερεύνησης δυνατοτήτων για την αξιοποίηση της βιομάζας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τη ΔΕΗ", Τομέας Βιομάζας, ΚΑΠΕ, 1997.

5. Εγχειρίδιο χρήσης μηχανήματος ανάλυσης CHNS-O "Perkin Elmer 2400".

**6.** Ευάγγελος Γιδαράκος, Σημειώσεις Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξίνων και Επικίνδυνων Απόβλητων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2010.

**7.** Βαμβουκα Δ, Σημειώσεις Εργαστηρίου Εξευγενισμού & Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2011.

# Ξένη βιβλιογραφία

**8.** C.I Marrison and E.D Larson, A preliminary analysis of the biomass energy production potential in Africa in 2025 considering projected land needs for food production, Biomass and Bioenergy 10(5-6)(1999),p 337.

**9.** Stanford Research institute. An evaluation of the use of agricultural residues as an energy feedstock. 1976, vol1 p174.

**10.** D.L.Klass, Biomass for renewable energy, fuels and chemicals, Academic Press (1998), p225.

**11.** N.I.Nikitin, The chemistry of cellulose and wood . United States( 1966),p 590.

**12.** Ni, M, Leung, D.Leung, M. and Sumathy,K.,an overview of hydrogen production from biomass, fuel processing technology (2006) p 87,461-472.

**13.** Caglar ,A. and Demirbas,A. Hydrogen rich gas mixture from olive husk via pyrolysis,energy conversion and management,109-117(2002), p 43.

**14**. John E. White, James Catallo, Benjamin L. Legendre Science direct. Journal of analytical and Applied pyrolysis. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. (2011), P 1–33.

**15.** P.C. Lewellen, W.C. Peters and J.B. Howard, Cellulose pyrolysis kinetics and char formation mechanism, the combustion Institute, Pittsburgh (1977), p. 1471.

**16.** J.Werther ,M. Saenger,E.U.Hartge,T.Ogada and Z.Siagi,Combustion of agricultural residues, progress in enrgy and combustion sciences 26(2000) p.1.

**17.** S. van Loo and J.Koppejan, Handbook of biomass combustion and co-firing, IEA Bioenergy, Twente Univ. Press, Enschede (2002), p.23.

**18.** S.A Benson, Inorganic transformations and ash deposition during combustion, engineering Foundation, N.Y. (1992), p36.

**19.** T.Sonobe,N.Worasuwannarak, Kinetic analysis of biomass pyrolysis using the distributed activation energy model (2008),p.414-421.

**20.** D. Ozcimen., F. Karaosmanoglu, Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake, Renewable Energy 29 (2004),p.779-87.

**21.** Martin Wietschel, Ulrike Hasenauer, Arend de Groot, 'Development of European hydrogen infrastructure scenarios—CO2 reduction potential and infrastructure investment', Energy Policy 34 (2006),p.1284–1298.

22. G.Zheng, J A Kozinski, Fuel (2000), vol 79, p.181.

**23.** M.Grouli, Jr MJ Antal, G.Varhegyi. industrial Engeneering of chemical residues. 1999, vol 38, p22-38.

**24.** Piroska Szabo, Gabor Varrhegyi, Ferenc Till, Oscar Faix, Thermogravimetric/mass spectrometric characterization of two energy crops (1996), p179-190.

**25.** C.J Gomez,E. Meszaros,E.Jakab,E.Velo, L.Puigjaner ,Anal. Appl.Pyrolysis 80(2007) p 416-426.

**26.** Pengmei Lv, Jie Chang, Tiejun Wang, and Chuangzhi Wu, Energy and Fuel (2004), 18 p. 1865-1869.

**27.** Haiping Yang, Rong Yan. Hanping Chen, Fuel processing Technology (2006), vol 87, issue10, p935-942.

**28.** Georgios Taralas, Michael G. Kontominas, Pyrolysis of solid residues commencing from the olive oil food industry for potential hydrogen production, Journ. of app. Pyrolysis (2006) vol 76, isues 1-2, p 109-116.