



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΞΕΥΓΕΝΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ
Μ.Π.Σ ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

***ΠΥΡΟΛΥΣΗ/ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΤΥΠΩΝ ΒΙΟΜΑΖΑΣ. ΚΙΝΗΤΙΚΗ
ΜΕΛΕΤΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΤΕΦΡΩΝ.***

ΠΑΖΑΡΑ ΕΥΓΕΝΙΑ

Φυσικός

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

κα. ΒΑΜΒΟΥΚΑ ΔΕΣΠΟΙΝΑ, Καθηγήτρια (επιβλέπουσα)

κα. ΠΕΝΤΑΡΗ ΔΕΣΠΟΙΝΑ, Λέκτορας

Δρ.ΠΑΝΟΠΟΥΛΟΣ ΚΥΡΙΑΚΟΣ, Γ' Ερευνητής ΕΚΕΤΑ

ΧΑΝΙΑ

ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ, 2014

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.	ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΒΙΟΜΑΖΑ.....	1
1.1	ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΑΝΑΓΚΕΣ.....	1
1.2	ΒΙΟΜΑΖΑ	4
1.2.1	Η ΒΙΟΜΑΖΑ ΩΣ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΗ ΠΗΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	4
1.2.2	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΠΗΓΕΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ	10
1.2.3	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΒΙΟΜΑΖΑΣ.....	12
1.2.4	ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ	17
2.	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	24
2.1	ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ	24
2.2	ΠΥΡΟΛΥΣΗ	33
2.2.1	ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ.....	33
2.2.2	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ	34
2.2.3	ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ	41
2.3	ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ	47
2.3.1	ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ.....	47
2.3.2	ΑΕΡΙΟ ΠΡΟΪΟΝ	49
2.3.3	ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ	51
3.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	56
3.1	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	56
3.1.1	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	56
3.1.2	ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	57
3.1.3	ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	59
3.1.4	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ.....	61
3.1.5	ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΕΦΡΩΝ	63

3.2	ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	65
3.2.1	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ	65
3.2.2	ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΘΕΡΜΟΖΥΓΟΥ-ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΟΥ ΜΑΖΑΣ (TG-MS).....	69
3.2.3	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ.....	73
3.3	ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	78
3.3.1	ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ.....	78
3.3.2	ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ	81
4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΧΟΛΙΑ.....	83
4.1	ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ.....	83
4.1.1	ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ, ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ, ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ	83
4.1.2	ΣΥΣΤΑΣΗ ΠΑΡΑΜΕΝΟΥΣΑΣ ΤΕΦΡΑΣ	84
4.1.3	ΧΑΡΑΚΤΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΜΕΣΩ ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ – ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ (TG -MS)	86
4.2	ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ.....	96
4.2.1	ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΥΡΟΛΥΣΗ	96
4.2.2	ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ	104
5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	113
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	115

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή με τίτλο «Πυρόλυση/αεριοποίηση διαφόρων τύπων βιομάζας. Κινητική μελέτη, χαρακτηρισμός αέριων προϊόντων και τεφρών», έχει στόχο τη γνώση της χημικής σύνθεσης, της θερμικής συμπεριφοράς και της αντιδραστικότητας συγκεκριμένων ενεργειακών καλλιεργειών εστιάζοντας στην αντιδραστικότητα των δειγμάτων, την έκλυση των αέριων ρύπων και τη σύσταση της παραγόμενης τέφρας.

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου διατριβής, 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.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω 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 ρύπων.

Ευχαριστίες αποδίδω επίσης στους καθηγητές του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, κ. Ηλία Σταμπολιάδη, κ. Νικόλαο Πασαδάκη και κα. Δέσποινα Πεντάρη καθώς και στον καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, κ. Ευάγγελο Γιδάρακο, για την διάθεση των συσκευών και των μηχανημάτων των εργαστηρίων τους. Ιδιαίτερος ευχαριστώ και το επιστημονικό προσωπικό των ανωτέρω εργαστηρίων για την βοήθεια που μου προσέφεραν.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την λέκτορα, κα. Δέσποινα Πεντάρη και τον Ερευνητή ΕΚΕΤΑ, κ. Κυριάκο Πανόπουλο, για την συμμετοχή τους ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η βιομάζα είναι η τρίτη μεγαλύτερη πηγή πρωτογενούς ενέργειας στον κόσμο μετά τον άνθρακα και το πετρέλαιο. Συγκεκριμένα, 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 όπως παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας, παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων κ.ά.

Στόχος της εργασίας ήταν η γνώση της χημικής σύνθεσης, της θερμικής συμπεριφοράς και της αντιδραστικότητας συγκεκριμένων ενεργειακών καλλιεργειών κατά την πυρόλυση/αεριοποίησή τους. Αντικείμενο της μελέτης ήταν ο χαρακτηρισμός των αέριων προϊόντων, καθώς και ο υπολογισμός των κινητικών παραμέτρων και των διαφόρων χαρακτηριστικών πυρόλυσης/αεριοποίησης για κάθε φυτό.

Οι ενεργειακές καλλιέργειες που μελετήθηκαν ήταν «jatropa», αγριαγκινάρα, ιτιά, μίσχανθος και πελέτες ηλίανθου. Τα πειράματα περιελάμβαναν α) τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων, των τεφρών και των παραγόμενων αερίων, β) την θερμοβαρυτική ανάλυση κατά την πυρόλυση/αεριοποίηση των δειγμάτων κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες και γ) τον υπολογισμό των κινητικών παραμέτρων των αντιδράσεων με χρήση του μοντέλου ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων.

Συμπερασματικά, τα δείγματα στο σύνολό τους είναι καλής ποιότητας καύσιμα. Η θερμική διάσπαση κατά την πυρόλυση έλαβε χώρα μεταξύ 200°C και 400°C, ενώ η αεριοποίηση των ενεργειακών φυτών άρχισε μετά τους 700°C-850°C. Το πιο αντιδραστικό φυτό ήταν ο μίσχανθος, το οποίο είχε και την υψηλότερη περιεκτικότητα σε πτητικά και ακολουθούν κατά σειρά η ιτιά, η αγριαγκινάρα και σχεδόν μαζί η “jatropa” με τις πελέτες ηλίανθου. Από τα διαγράμματα έκλυσης των αέριων προϊόντων οι καμπύλες των CO₂, CO ήταν παρόμοιες με τις καμπύλες του ρυθμού απώλειας μάζας (DTG) των δειγμάτων. Τα αέρια CO₂, CO, CH₄ και C_xH_y εκλύθηκαν σε δύο θερμοκρασιακά εύρη 200-400°C και 400-800°C. Η έκλυση του H₂ παρατηρήθηκε σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 500°C. Μέγιστο ρυθμό έκλυσης CO₂ και CO παρουσίασε ο μίσχανθος, ενώ CH₄ και H₂ η αγριαγκινάρα. Τέλος, τα μοντέλα που εφαρμόστηκαν προσομοίωσαν τα πειραματικά δεδομένα επιτυχώς.

1. ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΒΙΟΜΑΖΑ

1.1 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΑΝΑΓΚΕΣ

Η ενέργεια αποτελεί σημαντική παράμετρο οικονομικής ανάπτυξης και βελτίωσης των συνθηκών διαβίωσης.

Ωστόσο, το ενεργειακό μοντέλο που ξεκίνησε από τις αρχές του 20ου αιώνα και συνεχίζεται μέχρι σήμερα, με την εντατική χρήση ορυκτών καυσίμων (γαιάνθρακες, πετρέλαιο, φυσικό αέριο και πυρηνική ενέργεια) έχει πεπερασμένο χρόνο ζωής. Παράλληλα, με τον πολλαπλασιασμό των ενεργειακών απαιτήσεων και αναγκών και με δεδομένη τη ραγδαία αύξηση του πληθυσμού και τη βελτίωση του βιοτικού επιπέδου, δημιουργούνται δύο σημαντικά προβλήματα. Ειδικότερα, καθώς οι παγκόσμιες απαιτήσεις για ενέργεια αυξάνουν συνεχώς, αφενός απειλείται η επάρκεια εφοδιασμού, ενώ ταυτόχρονα, τα ορυκτά καύσιμα εξαντλούνται με ταχείς ρυθμούς, χωρίς να υπάρχει η δυνατότητα ανανέωσής τους. Αφετέρου, υπάρχει μεγάλη περιβαλλοντική επιβάρυνση εξαιτίας της χρήσης ορυκτών καυσίμων η οποία δημιουργεί καυσαέρια. Παρατηρείται έτσι η δημιουργία ενός φαύλου κύκλου όπου η ανάπτυξη απαιτεί ενέργεια, η ενέργεια δημιουργεί προβλήματα στο περιβάλλον, το περιβάλλον και οι συνθήκες διαβίωσης υποβαθμίζονται και αναστέλλουν την ανάπτυξη.

Η ανθρωπότητα λοιπόν, καλείται να απαντήσει στο βασικό ερώτημα, αν θα συνεχίσει να καλύπτει τις ενεργειακές της ανάγκες κυρίως με τα ορυκτά καύσιμα (μέχρι αυτά να εξαντληθούν) με την επακόλουθη περιβαλλοντική επιβάρυνση ή αν θα αναζητήσει σύντομα άλλες λύσεις. Οι παγκόσμιες διασκέψεις και πρωτόκολα από το 1972 έως και το 2010 (Πίνακα 1.1) τονίζουν την αναγκαιότητα να στραφούμε σε φιλικές ως προς το περιβάλλον δράσεις, αν και δυστυχώς δεν κατάφεραν να δώσουν ουσιαστική λύση στο πρόβλημα αυτό.

Η μόνη απάντηση που προς το παρόν διαφαίνεται ότι θα περιορίσει δραστικά τα περιβαλλοντικά προβλήματα είναι η χρήση και αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Άλλωστε, το ζήτημα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (εφεξής Α.Π.Ε) εμφανίζεται ως ολοένα και πιο επίκαιρο, δεδομένης της υπερθέρμανσης του πλανήτη και του γεγονότος ότι αποτελούν πλέον αναπόσπαστο τμήμα στην προσπάθεια χάραξης μίας σύγχρονης και περιβαλλοντικά ευαίσθητης

ενεργειακής στρατηγικής. Σε ευρωπαϊκό επίπεδο δε, στα πλαίσια μιας ενιαίας ενεργειακής πολιτικής και ενός συνολικού σχεδίου δράσης για την προστασία του περιβάλλοντος, προκειμένου να εξασφαλιστεί η μελλοντική βιωσιμότητα του πλανήτη στρατηγικός στόχος είναι η μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου της Ε.Ε. κατά 20% μέχρι το 2020, σε σύγκριση με τα επίπεδα του 1990. Για την επίτευξη αυτού του στόχου, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή εστιάζει σε τρία σημεία: (α) στη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης κατά 20%, (β) στην αύξηση του ποσοστού διείσδυσης των ανανεώσιμων μορφών ενέργειας στο ενεργειακό μείγμα κατά 20% και τέλος, (γ) στην αύξηση του ποσοστού των βιοκαυσίμων [1].

Τόσο στην Ελλάδα, όσο και στην Ευρώπη, είμαστε μπροστά σε μια άνευ προηγουμένου οικονομική κρίση. Η κρίση αυτή έχει ασκήσει τεράστιες πιέσεις στην κοινωνία και στις ευρωπαϊκές επιχειρήσεις, ενώ έχει επιφέρει σημαντική συρρίκνωση των δημόσιων οικονομικών σε μια προσπάθεια για τον περιορισμό της. Είναι πάντως γεγονός, ότι τα μέτρα για την ενθάρρυνση της πράσινης οικονομίας αρχίζουν να αποφέρουν οφέλη, έτσι όντως ήδη σήμερα παρατηρείται μείωση στις εκπομπές άνθρακα σε ορισμένες από τις πιο δυναμικές περιοχές του κόσμου. Με αυτόν τον τρόπο, δικαιολογείται η προσπάθεια να οικοδομηθεί ένα σύστημα ενέργειας που θα αξιοποιεί αποδοτικά τις ανανεώσιμες πηγές στην Ευρώπη και θα έχει ως αποτέλεσμα την βελτίωση των συνθηκών ζωής των πολιτών [1].

Πίνακας 1.1 Συγκεντρωτικός πίνακας Διασκέψεων και πρωτοκόλλων [2]

Διάσκεψη ή πρωτόκολλο	Έτος	Τόπος	Συμμετοχή κρατών- μελών	Είδος διασυνοριακού περιβαλλοντικού προβλήματος	Αντικείμενο
Διάσκεψη Στοκχόλμης	1972	Στοκχόλμη	113 αντιπροσωπείες κρατών – μελών του ΟΗΕ	Διεθνές	Προστασία του ανθρώπινου περιβάλλοντος
Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ	1978	Μόντρεαλ Καναδά	196 αντιπροσωπείες κρατών – μελών του ΟΗΕ	Διεθνές	Προστασία του περιβάλλοντος και της στοιβάδας του όζοντος
Συνδιάσκεψη του Ρίο ντε Τζανέιρο	1992	Ρίο ντε Τζανέιρο Βραζιλίας	193 αντιπροσωπείες κρατών- μελών του ΟΗΕ	Διεθνές	Αποτελεσματική προσέγγιση οικολογικών προβλημάτων και για την βιοποικιλότητα
Πρωτόκολλο του Κιότο	1997	Κιότο Ιαπωνίας	195 αντιπροσωπείες κρατών- μελών	Διεθνές	Δέσμευση αναπτυγμένων κρατών για μείωση των εκπομπών αερίων
Διάσκεψη της Χάγης	2000	Χάγη Ολλανδίας	180 εκπρόσωποι χωρών	Διεθνές	Περιορισμός των εκπομπών αερίων, ανάλυση κλιματικών μεταβολών και αντιμετώπιση του ΦτΘ
Συνδιάσκεψη του Γιοχάνεσμπουργκ	2002	Γιοχάνεσμπουργκ της Νότιας Αφρικής	140 κράτη – μέλη του ΟΗΕ	Διεθνές	Παγκοσμιοποίηση, καταπολέμηση της φτώχειας, σύνδεση ανθρώπινων δικαιωμάτων με φυσικό περιβάλλον και βιώσιμη ανάπτυξη
Συνδιάσκεψη του Μπαλί	2007	Μπαλί Ινδονησίας	200 κράτη	Διεθνές	Τέθηκε πολιτικό και θεσμικό υπόβαθρο για την κλιματική αλλαγή, προώθησε τα μέτρα παγκόσμιας στρατηγικής για την αντιμετώπιση του ΦτΘ
Διάσκεψη Κοπενχάγης	2009	Κοπενχάγη	192 χώρες	Διεθνές	Στόχευε στην επίτευξη παγκόσμιας συμφωνίας για την αντιμετώπιση της Κλιματικής Αλλαγής
Διάσκεψη του Κανκούν	2010	Κανκούν Μεξικό	190 χώρες	Διεθνές	Στόχευε στη μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα τόσο για της αναπτυγμένες όσο και για τις αναπτυσσόμενες χώρες

1.2 ΒΙΟΜΑΖΑ

1.2.1 Η ΒΙΟΜΑΖΑ ΩΣ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΗ ΠΗΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

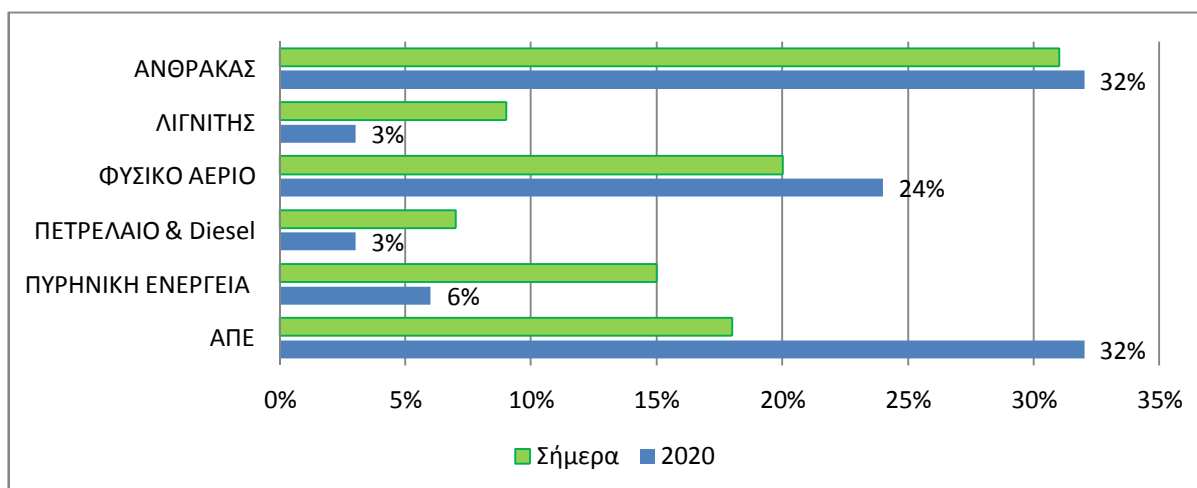
Οι ΑΠΕ είναι μορφές εκμεταλλεύσιμης ενέργειας που προέρχονται από διάφορες φυσικές διαδικασίες, όπως η βιομάζα, η αιολική, η ηλιακή, η γεωθερμική ενέργεια, η ενέργεια κυμάτων, η παλιρροϊκή ενέργεια, η υδραυλική ενέργεια, τα εκλυόμενα αέρια από χώρους υγειονομικής ταφής, από εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού και το βιοαέριο (όπως ορίζει η ΟΔΗΓΙΑ 2001/77/ΕΚ). Σε κάθε περίπτωση οι ΑΠΕ έχουν μελετηθεί και έχουν προταθεί από τους ερευνητές ως λύση στο πρόβλημα της αναμενόμενης εξάντλησης των (μη ανανεώσιμων) αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων.

Ειδικότερα, η Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας από ΑΠΕ ορίζεται σύμφωνα με τον Ν 2773/1999 ως η Ηλεκτρική Ενέργεια η οποία προέρχεται από [3]:

1. Την εκμετάλλευση αιολικής , ηλιακής ενέργειας , βιομάζας ή βιοαερίου
2. Την εκμετάλλευση γεωθερμικής ενέργειας, εφόσον το δικαίωμα εκμετάλλευσης του σχετικού Γεωθερμικού Δυναμικού έχει παραχωρηθεί στον ενδιαφερόμενο, σύμφωνα με τις ισχύουσες κάθε φορά διατάξεις.
3. Την εκμετάλλευση της ενέργειας από την θάλασσα.
4. Την εκμετάλλευση Υδάτινου Δυναμικού με Μικρούς Υδροηλεκτρικούς Σταθμούς μέχρι 10 MW.
5. Συνδυασμός των ανωτέρω.
6. Τη Συμπαράγωγή, με χρήση των Πηγών Ενέργειας, των (1) και (2) και συνδυασμό τους.

Στο

Διάγραμμα 1.1 παρουσιάζεται η παραγωγή ενέργειας από διάφορες πηγές παγκοσμίως για το έτος 2010 και οι προβλέψεις για το 2020. Η χρήση πυρηνικής ενέργειας και ΑΠΕ αναμένεται να αυξηθεί περισσότερο.



Διάγραμμα 1.1 Η παραγωγή ΑΠΕ παγκοσμίως το 2010 και οι προβλέψεις για το 2020 [4]

Οι Α.Π.Ε. αντιπροσώπευαν ένα ποσοστό 8,7% της εσωτερικής ακαθάριστης κατανάλωσης ενέργειας της Ευρωπαϊκής Ένωσης με 27 Κράτη μέλη (ΕΕ-27) το 2010 (Πίνακας 1.2). Σύμφωνα με το Διάγραμμα 1.1, η Ε.Ε. επιδιώκει να διαθέσει ένα ποσοστό 20% της τελικής κατανάλωσης ενέργειας μέσα από την χρήση ανανεώσιμων πηγών μέχρι το 2020. Ο στόχος αυτός κατανέμεται μεταξύ των κρατών μελών, έτσι ανάλογα με τις δυνατότητες ανάπτυξης και εκμετάλλευσης των ΑΠΕ σε κάθε κράτος μέλος έχουν προταθεί αντίστοιχα εθνικά σχέδια δράσης. Στο Διάγραμμα 1.2 παρουσιάζονται τα τελευταία διαθέσιμα στοιχεία για τη συμβολή των ΑΠΕ στην ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας και τους ενδεικτικούς στόχους που έχουν τεθεί για κάθε χώρα ως το 2020. Το ποσοστό συμμετοχής για την ΕΕ-27 το 2010, ως προς την τελική ακαθάριστη κατανάλωση ενέργειας, αντιστοιχεί στο 12,5% [5].

Η πρωτογενής παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στην ΕΕ-27 το 2010 ήταν 166,6 εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου (Τ.Ι.Π.) - ένα ποσοστό 20,1% της συνολικής πρωτογενούς παραγωγής ενέργειας από κάθε πηγή. Η ποσότητα ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές που παράγονται εντός της ΕΕ-27 αυξήθηκε συνολικά κατά 72,4% μεταξύ 2000 και 2010, που αντιστοιχεί σε μια μέση αύξηση της τάξης του 5,6% ετησίως. Μεταξύ των ΑΠΕ, η σημαντικότερη πηγή στην ΕΕ-27 ήταν η βιομάζα και τα απόβλητα, που αντιπροσωπεύουν λίγο περισσότερο από τα δύο τρίτα (67,6%), της πρωτογενούς παραγωγής ανανεώσιμων πηγών ενέργειας το 2010 (Πίνακας 1.3) [5].

Πίνακας 1.2 Συνεισφορά των ΑΠΕ στην κατανάλωση ακαθάριστης εσωτερικής ενέργειας, για το έτος 2010 [5]

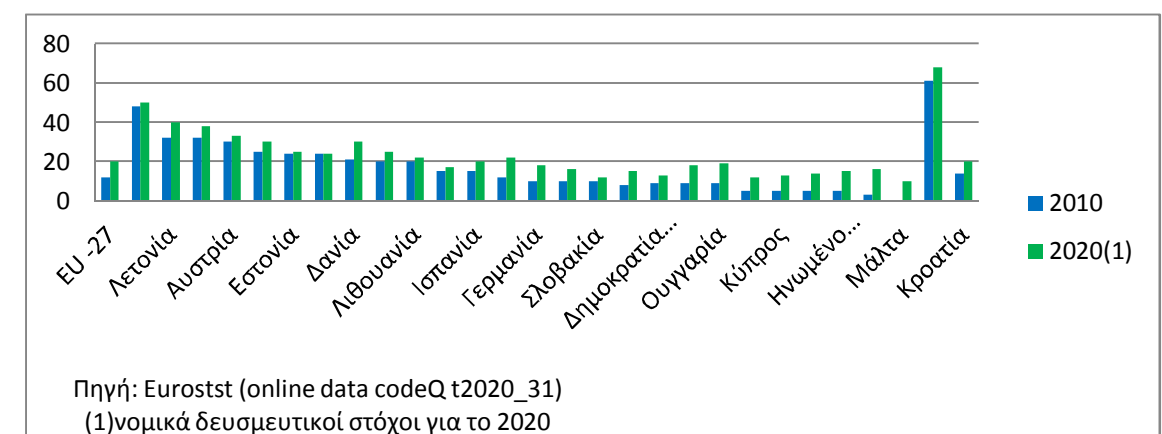
	Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας Συνολικό (%)	Βιομάζα και Ανανεώσιμα Απόβλητα (%)	Υδροηλεκτρική (%)	Γεωθερμική (%)	Αιολική (%)	Ηλιακή (%)
Ε.Ε 27	8.7	6.0	1.6	0.3	0.7	0.1
Ευρωπαϊκή περιοχή	8.7	5.7	1.6	0.5	0.8	0.2
Βέλγιο	3.6	3.4	0.0	0.0	0.1	0.0
Βουλγαρία	6.1	4.1	1.7	0.2	0.1	0.0
Τσεχία	5.4	4.9	0.5	0.0	0.1	0.0
Δανία	17.1	14.0	0.0	0.1	3.0	0.1
Γερμανία	8.2	6.3	0.5	0.1	1.0	0.3
Εσθονία	11.8	11.4	0.0	0.0	0.3	0.0
Ιρλανδία	4.4	2.1	0.5	0.0	1.7	0.0
Ελλάδα	6.5	3.4	1.6	0.1	0.8	0.6
Ισπανία	9.5	4.7	1.7	0.0	2.5	0.5
Γαλλία	7.1	5.0	1.8	0.0	0.3	0.0
Ιταλία	9.1	3.6	2.4	2.7	0.3	0.1
Κύπρος	3.6	1.4	0.0	0.0	0.0	2.1
Λετονία	34.5	27.9	6.5	0.0	0.1	0.0
Λιθουανία	15.3	14.5	0.5	0.1	0.2	0.0
Λουξεμβούργο	2.6	2.2	0.2	0.0	0.1	0.0
Ουγγαρία	7.1	6.5	0.1	0.4	0.1	0.0
Μάλτα	0.0	-	-	-	-	-
Ολλανδία	3.6	3.1	0.0	0.0	0.5	0.4
Αυστρία	25.6	14.5	10.2	0.1	0.5	0.4
Πολωνία	6.2	5.9	0.2	0.0	0.1	0.0
Πορτογαλία	19.7	13.2	2.9	0.7	2.7	0.2
Ρουμανία	14.8	10.9	3.7	0.1	0.0	0.0
Σλοβενία	13.8	8.1	5.6	0.1	0.0	0.1
Σλοβακία	6.8	4.6	2.1	0.1	0.0	0.0
Φινλανδία	21.7	18.6	3.0	0.0	0.1	0.0
Σουηδία	30.8	19.3	11.0	0.0	0.4	0.0
Ηνωμένο Βασίλειο	2.9	2.3	0.2	0.0	0.4	0.0
Νορβηγία	36.3	3.9	32.1	0.0	0.3	0.0
Ελβετία	17.5	5.4	11.2	0.8	0.0	0.2
Κροατία	11.1	4.2	6.8	0.0	0.1	0.1
Τουρκία	9.3	4.3	2.9	1.5	0.1	0.4

Πηγή: Eurostat (online data codes: nrg_1071a and nrg_1072).

Πίνακας 1.3 Πρωτογενής παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, το 2000 και το 2010 [5]

	Πρωτογενής Παραγωγή (1000 toe)		Μερίδιο του Συνολικού, 2010 (%)				
	2000	2010	Ηλιακή Ενέργεια	Βιομάζα και Απόβλητα	Γεωθερμική Ενέργεια	Υδροηλεκτρική ενέργεια	Αιολική Ενέργεια
Ε.Ε 27	96650	166647	2.2	67.6	3.5	18.9	7.7
Ευρωπαϊκή περιοχή	65 006	118679	2.9	64.3	4.8	19.0	9.0
Βέλγιο	534	1 989	3.0	89.8	0.2	1.4	5.6
Βουλγαρία	780	1 475	0.8	63.6	2.2	29.5	4.0
Τσεχία	1 339	2 900	2.1	88.6	0.0	8.3	1.0
Δανία	1 766	3 123	0.5	77.6	0.3	0.1	21.5
Γερμανία	9 094	32 746	4.4	78.7	1.6	5.4	9.9
Εσθονία	512	988	0.0	97.3	0.0	0.2	2.4
Ιρλανδία	235	620	1.0	51.8	0.0	8.4	39.0
Ελλάδα	1 403	1 985	9.9	44.7	1.4	32.3	11.7
Ισπανία	6 928	14 657	7.0	42.2	0.1	24.8	25.9
Γαλλία	15 874	20 793	0.5	69.1	0.4	25.6	4.1
Ιταλία	9 598	16 328	1.8	37.3	29.2	26.9	4.8
Κύπρος	44	77	79.2	15.6	1.3	0.0	3.9
Λετονία	1 393	2 101	0.0	85.4	0.0	14.4	0.2
Λιθουανία	682	1 185	0.0	94.0	0.4	3.9	1.6
Λουξεμβούργο	39	92	3.3	81.5	0.0	9.8	5.4
Ουγγαρία	830	1 922	0.3	91.4	5.2	0.8	2.4
Μάλτα	0	0	:	:	:	0.0	0.0
Ολλανδία	1 347	2 896	1.0	86.6	0.3	0.3	11.8
Αυστρία	6 608	8 600	2.0	57.1	0.4	38.4	2.1
Πολωνία	3 808	6 849	0.0	94.0	0.2	3.7	2.1
Πορτογαλία	3 759	5 438	1.4	55.1	3.5	25.5	14.5
Ρουμανία	4 040	5 677	0.0	69.6	0.4	29.6	0.5
Σλοβενία	788	1 041	0.6	59.5	2.7	37.3	0.0
Σλοβακία	496	1 398	0.0	67.0	0.6	32.3	0.1
Φινλανδία	7 748	9 030	0.0	87.4	0.0	12.3	0.3
Σουηδία	14 741	17 408	0.1	65.4	0.0	32.8	1.7
Ηνωμένο Βασίλειο	2 264	5 327	1.7	76.0	0.0	5.8	16.4
Νορβηγία	13 481	11 554	0.0	11.9	0.0	87.5	0.7
Ελβετία	4 437	4 968	1.0	31.3	5.2	62.4	0.1
Κροατία	879	1 232	0.4	39.9	0.6	8.1	1.0
Πρ.Γιουγκοσλαβική Δημοκρ. της Μακεδονίας	322	422	0.0	47.6	2.8	49.5	0.0
Τουρκία	10 102	11 627	3.7	38.9	16.9	38.3	2.2

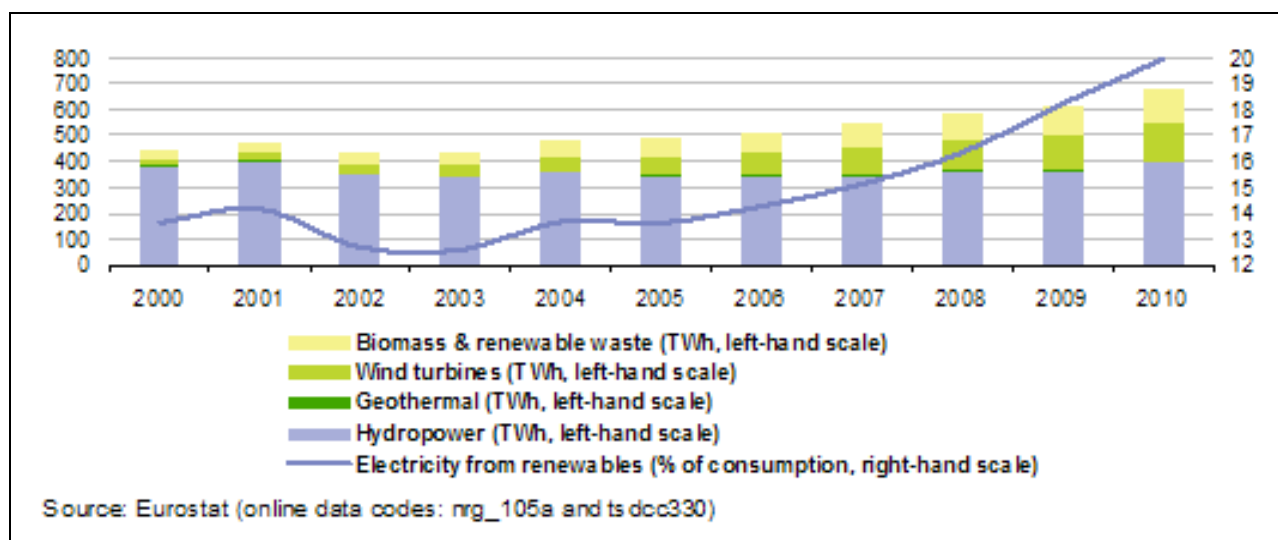
Πηγή :Eurostat (on line data codes: ten 00081 and ten 00082)



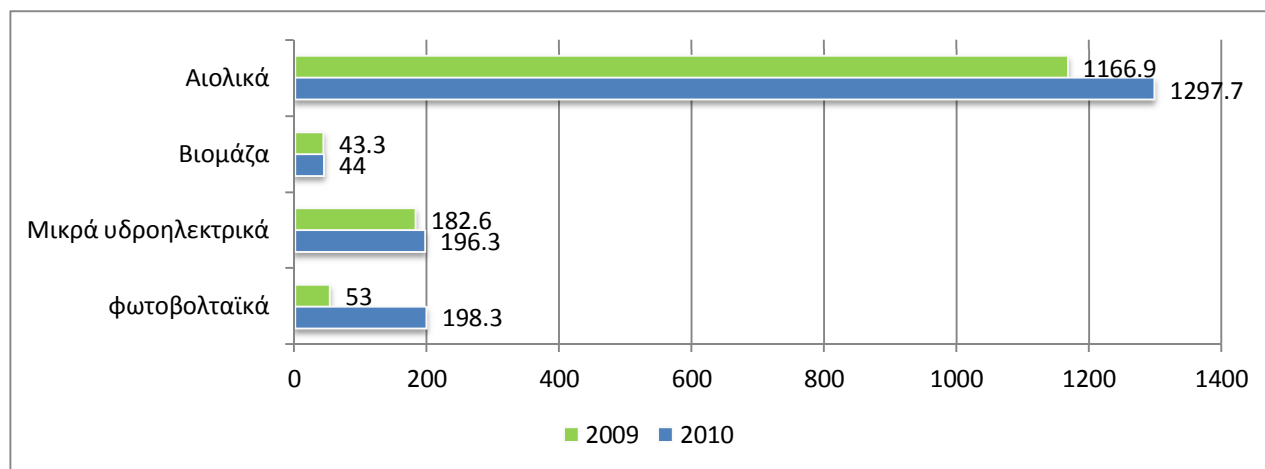
Διάγραμμα 1.2 Ποσοστό συμμετοχής των Α.Π.Ε. στην ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας το 2010 και οι στόχοι για το 2020 [5].

Συγκεκριμένα, η αύξηση παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές κατά την περίοδο 2000 έως 2010 (Διάγραμμα 1.3) αντικατοπτρίζει σε μεγάλο βαθμό, την αύξηση στην εκμετάλλευση κυρίως δύο πηγών, της βιομάζας και των ανεμογεννητριών. Αν και η υδροηλεκτρική ενέργεια παραμένει η περισσότερο εκμεταλλεύσιμη πηγή για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (στην ΕΕ-27 το 2010 58,4% του συνόλου), το ποσοστό της κυμαίνεται περίπου στα ίδια ποσά, σημειώνοντας μικρή αύξηση κατά 4,5% συνολικά. Σε αντίθεση, η ποσότητα της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από βιομάζα υπερτριπλασιάστηκε, ενώ η ενέργεια που παράγεται από ανεμογεννήτριες αυξήθηκε περίπου επτά φορές. Συγκεκριμένα τα ποσοστά συμμετοχής των ανεμογεννητριών και της βιομάζας στη συνολική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές ανήλθαν κατά 21,8% και 18,9% αντίστοιχα το 2010 [5].

Στην Ελλάδα, η εκμετάλλευση της βιομάζας σήμερα καλύπτει ένα πολύ μικρό μέρος της ενέργειας που χρησιμοποιείται. Μπορούμε να παρατηρήσουμε την πορεία της από το 2000 έως 2010, όπως παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα (Διαγράμματα 1.4, 1.5) και στους πίνακες (Πίνακες 1.4, 1.5), με μικρότερο ποσοστό συμμετοχής στην ανάπτυξη των Α.Π.Ε. την πρώτη πενταετία και μεγαλύτερο ποσοστό τη δεύτερη.



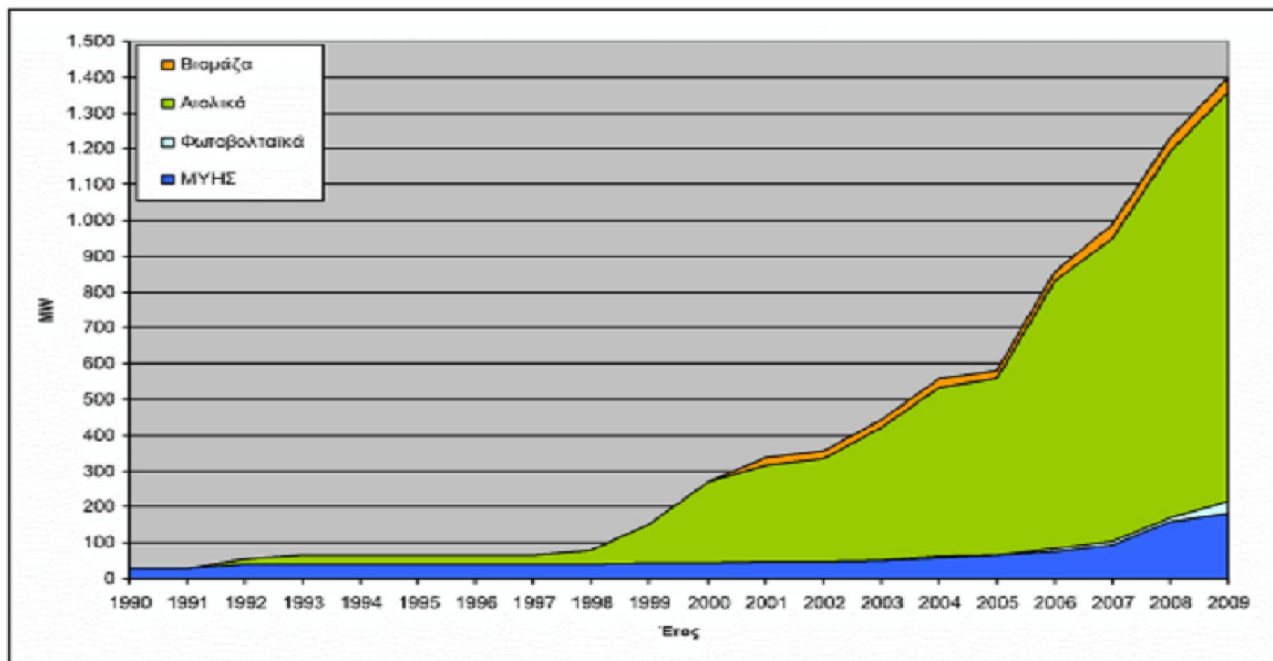
Διάγραμμα 1.3 Ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές κατά την δεκαετία 2000-2010 [5].



Διάγραμμα 1.4 Ανάπτυξη ΑΠΕ από 2009 σε 2010 _Εγκαταστημένη ισχύς σε MW στην Ελλάδα [4].

Πίνακας 1.4 Εξέλιξη εγκατεστημένης ισχύος μονάδων ΑΠΕ την τελευταία δεκαετία στην Ελλάδα [6]

Εγκατεστημένη Ισχύς Ηλεκτρικής Ενέργειας (MW)										
Τεχνολογία ΑΠΕ	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Σύνολο	269	338	355	444	556	581	855	989	1.232	1.398
ΜΥΗΣ	42	45	45	50	59	64	77	95	158	180
Φωτοβολταϊκά	0	1	1	1	1	1	5	9	12	37
Αιολικά	226	270	287	371	472	491	749	846	1.022	1.140
Βιομάζα	1	22	22	22	24	24	24	39	40	41



Διάγραμμα 1.5 Αθροιστικά εγκαθιστάμενη ισχύς σταθμών ηλεκτροπαραγωγής με χρήση ΑΠΕ στην Ελλάδα [6]

Πίνακας 1.5 Εκτιμήσεις για το 2012 με βάση αιτήσεις και αδειοδοτήσεις που έχουν τεθεί στην Ελλάδα [4]

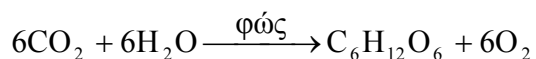
Αιολικά	1.900 - 2.000 MW
Βιομάζα	50 - 80 MW
Μικρά υδροηλεκτρικά	230 - 250 MW
Φωτοβολταϊκά	650 - 750 MW
Σύνολο	2.830 - 3.080 MW

1.2.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΠΗΓΕΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

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.

Η βιολογική προέλευση της βιομάζας εξηγείται από το γεγονός ότι απορρέει από τη φωτοσυνθετική δραστηριότητα των φυτικών οργανισμών χερσαίας ή υδρόβιας προέλευσης. Τα φυτά

μετασχηματίζουν την ηλιακή ενέργεια με μια σειρά διεργασιών, με βασικές πρώτες ύλες το νερό και το CO₂ που είναι άφθονα στην φύση. Οι θεμελιώδεις αντιδράσεις πραγματοποιούνται στους χλωροπλάστες, οι οποίοι συλλαμβάνουν τα φωτόνια και στη συνέχεια ενεργοποιούν τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης που ανάγει το CO₂ σε υδατάνθρακες. Η ενέργεια του φωτός μετατρέπεται από τη φωτοσύνθεση σε χημική ενέργεια, η οποία εμπεριέχεται στα συστατικά της βιομάζας:



εξόζη

Τα ανόργανα υλικά, το CO₂ και το νερό μετατρέπονται σε οργανικές χημικές ενώσεις και απελευθερώνεται οξυγόνο. Τα αρχικά προϊόντα πολλών βιοχημικών αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα στη φωτοσυνθετική αφομοίωση του CO₂ της ατμόσφαιρας, είναι σάκχαρα. Τα δευτερεύοντα προϊόντα είναι τα πολυσακχαρίδια, οι πρωτεΐνες και ένα μεγάλο εύρος χημικών ενώσεων, οι οποίες άλλοτε παράγονται και άλλοτε δεν παράγονται από ένα συγκεκριμένο είδος βιομάζας. Τα περισσότερο σημαντικά συστατικά της βιομάζας παράγονται από τα σάκχαρα με φωτοσύνθεση και είναι οι κυτταρίνες, οι ημικυτταρίνες και οι λιγνίνες. Όταν καίγεται η βιομάζα, η διεργασία αντιστρέφεται και η ενέργεια, η οποία απορροφάται κατά την φωτοσύνθεση, απελευθερώνεται μαζί με τα αρχικά αντιδρώντα [7].

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοσύνθεση είναι είτε εξωτερικοί όπως το φώς, η θερμοκρασία, το διοξείδιο του άνθρακα, το νερό, τα θρεπτικά στοιχεία των φυτών ή εσωτερικοί πράγοντες όπως η δομή και η ηλικία των φύλλων, ο αριθμός και η συμπεριφορά των στομάτων καθώς και η συγκέντρωση της περιεχόμενης χλωροφύλλης. Η επίδραση τους στην φωτοσυνθετική απόδοση μπορεί να είναι άμεση (φως, CO₂) ή έμμεση (θρεπτικά άλατα, νερό) [8].

Από τη στιγμή που σχηματίζεται η βιομάζα, μπορεί πλέον κάλλιστα να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας και μπορούμε να τη διαχωρίσουμε σε δυο βασικές κατηγορίες :

A. Στις Ενεργειακές Καλλιέργειες τις οποίες διακρίνουμε στις παρακάτω [7]:

I. Δασικές ενεργειακές καλλιέργειες, ήτοι όλες τις φυτικές ύλες που προέρχονται από φυσικά οικοσυστήματα, όπως π.χ. τα αυτοφυή φυτά και δάση.

II. Γεωργικές ενεργειακές καλλιέργειες, ήτοι στα φυτά που καλλιεργούνται ειδικά με σκοπό την παραγωγή βιομάζας για παραγωγή ενέργειας, γεωργικών και δασικών ειδών, όπως π.χ. το σόργο το σακχαρούχο, το καλάμι, ο ευκάλυπτος κ.ά., και

B. Στις Υπολειμματικές μορφές βιομάζας, τις οποίες διακρίνουμε σε [7]:

I. Αγροτικά και Δασικά υπολείμματα, δηλαδή τα υποπροϊόντα και κατάλοιπα της φυτικής, ζωικής, δασικής και αλιευτικής παραγωγής όπως π.χ. άχυρα, στελέχη αραβόσιτου, στελέχη βαμβακιάς, κλαδοδέματα, κλαδιά δένδρων, φύκη, κτηνοτροφικά απόβλητα, κληματίδες κ.ά.

II. Βιομηχανικά απόβλητα, δηλαδή τα υποπροϊόντα που προέρχονται από τη μεταποίηση ή επεξεργασία των υλικών αυτών, όπως π.χ. τα ελαιοπυρηνόξυλα, υπολείμματα εκκοκκισμού βαμβακιού, το πριονίδι κ.ά., και

III. Δημοτικά απόβλητα, το βιολογικής προέλευσης μέρος των αστικών λυμάτων και σκουπιδιών.

1.2.3 ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Η βιομάζα έχει μεγάλες δυνατότητες ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, στις πλούσιες χώρες, αλλά και στον υπόλοιπο υπό ανάπτυξη κόσμο. Η βιομάζα ως καύσιμο έχει πολλούς και σημαντικούς λόγους ανάπτυξης. Ένας από αυτούς είναι ότι η Ευρώπη έχει δεσμευτεί νομοθετικά στη μείωση των ρύπων που διαθέτουν στο περιβάλλον, και μια βιώσιμη λύση είναι η καύση των αποβλήτων που παράγουν ενέργεια. Ένας δεύτερος λόγος είναι ότι οι μηχανισμοί παραγωγής ενέργειας από τη βιομάζα θα είναι προσιτοί στο περιβάλλον, από ότι αποδεικνύεται από τις αντίστοιχες τεχνολογίες [9].

Υπάρχουν σημαντικές διαφορές σχετικά με το μελλοντικό δυναμικό βιομάζας, ιδίως αν ληφθούν υπόψη και οι απαιτήσεις βιωσιμότητας. Μια εκτίμηση του Παγκόσμιου Οργανισμού Ενέργειας (IEA) δίνεται στον ακόλουθο Πίνακα 1.6 και παρουσιάζει το μακροπρόθεσμο δυναμικό εφοδιασμού βιοενέργειας από τις χερσαίες εκτάσεις. Οι διάφορες τιμές δυναμικού του Πίνακα 1.6 είναι εκτιμήσεις τεχνικού δυναμικού για ορισμένες κατηγορίες βιομάζας και προκύπτουν από

σύνθεση διάφορων εκτιμήσεων σε παγκόσμια κλίμακα. Για σύγκριση, η παγκόσμια πρωτογενής κατανάλωση βιοενέργειας το 2012 ήταν περίπου 500 EJ [10].

Πίνακας 1.6 Επισκόπηση του μακροπρόθεσμου παγκόσμιου δυναμικού βιομάζας διαφόρων κατηγοριών [10].

Κατηγορία Βιομάζας	Τεχνικό δυναμικό 2050 (EJ/έτος)
Ενεργειακές Καλλιέργειες σε περίσσεια αγροτικής γης	0 – 700
Ενεργειακές καλλιέργειες σε «περιθωριακές» εκτάσεις	>60 – 110
Αγροτικά υπολείμματα	15 – 70
Δασικά υπολείμματα	30 – 150
Κοπριά	5 – 55
Οργανικά απόβλητα	5 - 50+
Σύνολο	>50 - 1 100

Κρίσιμοι παράγοντες που καθορίζουν τη διαθεσιμότητα βιομάζας για ενεργειακούς σκοπούς είναι οι εξής [11]:

- Η μελλοντική ζήτηση για τρόφιμα, που καθορίζεται από την αύξηση του πληθυσμού,
- Ο τύπος των συστημάτων παραγωγής τροφίμων, που ενδέχεται να θεσπισθούν σε παγκόσμια κλίμακα τα επόμενα 50 χρόνια,
- Η απόδοση των δασών και των ενεργειακών καλλιεργειών σε βιομάζα
- Η αύξηση χρήσης των βιο-υλικών,
- Η διαθεσιμότητα των υποβαθμισμένων εδαφών,
- Οι ανταγωνιστικές μορφές χρήσης της γης (π.χ. πλεονάζουσα γεωργική γη που χρησιμοποιείται για την αναδάσωση).

Επομένως, δεν είναι δεδομένο ότι η βιομάζα για ενέργεια μπορεί να γίνει διαθέσιμη σε μεγάλη κλίμακα. Επιπλέον, φαίνεται ότι οι πολιτικές που αποσκοπούν στην παραγωγή ενέργειας από

βιομάζα θα πρέπει να λαμβάνουν όλους τους παράγοντες υπόψιν, και κυρίως την εξέλιξη του συστήματος παραγωγής τροφίμων [11].

Μιλώντας όμως για τους πόρους, ειδικά για όλα τα είδη της βιομάζας σε σχετικά μεγάλες γεωγραφικές περιοχές, η όποια έρευνα θα πρέπει να επικεντρωθεί στους διαθέσιμους πόρους (εύρος και μέση τιμή) και στην αξιοπιστία των δεδομένων. Η διαθεσιμότητα εξετάζεται συχνά σε τεχνικό και οικονομικό πλαίσιο. Στη συνέχεια γίνεται μια προσπάθεια να διαχωριστεί η έννοια της διαθεσιμότητας από το κόστος προμήθειας και τις τιμές, καθώς αυτές διαφέρουν από χώρα σε χώρα. Ο Πίνακας 1.7 παρέχει μια γενική επισκόπηση του δυναμικού παραγωγής βιομάζας από ενεργειακές καλλιέργειες, στην οποία αναφέρονται ως παραδείγματα διαφορετικοί δείκτες συγκομιδής των κυριότερων ενεργειακών καλλιεργειών. Όλες οι τιμές που παρατίθενται προέρχονται στο σύνολό τους από πειραματικές δραστηριότητες στην Ελλάδα και την Ιταλία.

Δυστυχώς όμως, μέχρι σήμερα στη χώρα μας, ασήμαντο ή ελάχιστο από αυτό το δυναμικό χρησιμοποιείται σε συστήματα συμπαραγωγής με βιομάζα και οι βασικές αιτίες είναι οι εξής [12]: α) οι φορείς της Τοπικής Αυτοδιοίκησης που είναι αποκεντρωμένοι, αγνοούν τις δυνατότητες και τα πλεονεκτήματα αξιοποίησης της βιομάζας, την οποία διαθέτουν ή μπορεί να παράγουν σε αφθονία, β) δεν υπήρξε, μέχρι πρόσφατα, το βασικό νομικό πλαίσιο, γ) δεν υπήρξαν κίνητρα σε τοπικό και περιφερειακό επίπεδο, δ) δεν υπήρξε η απαραίτητη και σε βάθος ενημέρωση, όλων των ενδιαφερομένων, από πλευράς του Δημοσίου, ε) δεν κατασκευάστηκαν επιδεικτικά έργα στη χώρα, τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την εκπαίδευση τεχνικών και ενημέρωση των Οργανισμών Τοπικής Αυτοδιοίκησης (ΟΤΑ), των στελεχών της Βιομηχανίας, των Γεωργικών Συνεταιρισμών, κτλ., τέλος ζ) δεν υπάρχει η αναγκαία κατάρτιση του τεχνικού κόσμου σε θέματα συμπαραγωγής με βιομάζα.

Πίνακας 1.7 Δείκτες παραγωγής βιομάζας από ενεργειακές καλλιέργειες (γενική επισκόπηση) [13]

Ενεργειακές καλλιέργειες	Είδος βιομάζας	Παραγωγή βιομάζας ¹ (t _{dm} /ha) ²	Υγρασία συγκομιδής (%)	Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg _{dm})	Αναφορές
Ετήσιες καλλιέργειες αγρωστωδών					
Σιτηρά	Σπόροι	2-3, 3.5	14	-	Cioffo,2009
		-	14	-	Foppa Pedretti et al.,2009
		5.5	12-14	16.5	Sager A., et al,2009
		4.1-9.2, 7.08	-	-	Casagrande L.et al.,2005
Αραβόσιτος	Αραβόσιτος ζωοτροφής	10.6-8.34, 9.93	59-64, 62	17	R.Canestrone et al, 2007
	Καλαμπόκι	7.09-8.34, 7.86	-	-	Barbieri S. et al,2004
		10.9	-	-	Sacco et al., 2007
		12, 8-14, 6, 13, 4	19-24, 20.4	-	Casagrande et al., 2005
		4	14	-	Cioffo, 2009
	Αραβόσιτος ενσίρωσης	19	34.5	17	Candolo G., 2009
Κάνναβη η ήμερη	Στελέχη, Φύλλα	5-15	50-60	18-25.6	Candolo G., 2006
Τριφύλλι & χόρτα κτηνοτροφίας	Στελέχη	8	80	10.2	Επεξεργασμένα δεδομένα (Candolo G., 2009)
		1-6, 3.5	84.5- 83.5	2.4	
Πολυετείς καλλιέργειες αγρωστωδών					
Arundo Donax (Καλάμι)	Στελέχη, Φύλλα	20 – 30	-	16 – 17.1	Mardikis M. et al., 2000
		15 - 35	55 – 70	16 – 17	Candolo G., 2006
		20 – 35, 28	40	17.5	Foppa Pedretti et al., 2009
		8.68	-	-	Coaloa D., et al., 2010
Mischathus spp. (Μίσχανθος)	Στελέχη, Φύλλα	11 – 34	-	17.6	Mardikis M. et al., 2000
		15 – 25	50 – 60	17.3 – 17.6	Candolo G., 2006
		15 – 30, 25	15 – 30, 25	17	Foppa Pedretti et al., 2009
Cynara Cardunculus (Αγριαγκινάρα)	Στελέχη, Φύλλα	17 – 30	(20 - 30)20	-	Mardikis M. et al., 2000
		10 – 15, 12		15.6	Foppa Pedretti et al., 2009
		7, 12 - 14		14 – 18	Ranalli P., 2010
Καλλιέργειες ελαιούχων φυτών					
Ηλίανθο	Σπόροι	3 – 3.9, 3 ³	9	37.7	Foppa Pedretti et al., 2009
		1.3 -1.6, 1.1 ⁴	-	-	Coaloa D., et al., 2010
		2.82 ⁵			
Βαμβάκι	Σπόροι	0.27 ⁶	-	-	Tickell, 2000
		0.026 ⁵ – 0.5 ⁶	-	-	Marson T., ..., 2010
			-	39.4	Vegburner.co.uk/oils.htm
Jatropha	Σπόροι	0.5 ⁶	-	-	Balat M., 2010
		-	-	43 – 46	www.jatrofuel.com

Πίνακας 1.7 (συνέχεια)

Μικροφύκη ⁷	Όλη βιομάζα	25 – 75 50 ⁶ -	- - 92	- - 49.4	Trabucco F. et al., 2010 Balat M., 2010 Demirbas A., 2010
<i>Λιγνοκυτταρινούχες δενδρώδεις καλλιέργειες (SRF)⁸</i>					
Salix spp. (Ιτιά)	Ξύλο	10 – 15 10 – 15, 12.5	50 – 60 50	17.8 – 18.4 18.4 – 19.2	Candolo G., 2006 Foppa Pedretti et al., 2009
Robinia Pseudoacacia (Ψευδακακία)	Ξύλο	5.6 – 17.1, 7 10 – 13 10 – 15, 11 8.75	- 50 – 60 50	- 17.7 – 17.8 17.8	Mardikis M. et al., 2000 Candolo G., 2006 Foppa Pedretti et al., 2009 Coaloe D., et al., 2010
Eucalyptus spp. (Ευκάλυπτος)	Ξύλο	8 – 9 12	50 50	16 - 19 ⁵ 18.6	Mardikis M. et al., 2000 Foppa Pedretti et al., 2009

¹ Εύρος και μέση τιμή.

² η παραγωγή βιομάζας υπολογίζεται ως ξηρή ουσία ανά έτος.

³ Η τιμή αφορά την παραγωγή σπόρων (t_{dm}/ha ανα έτος)

⁴ Η τιμή αφορά το εξαγόμενο μη επεξεργασμένο λάδι (t/ha ανά έτος)

⁵ Η θερμιδικής αξία εξαρτάται από το τμήμα του φυτού που χρησιμοποιείται περισσότερο: στελέχη με ή χωρίς φύλλα.

⁶ ΑΓΓ: http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Crop_production_statistics_at_regional_level

⁷ Τα μικροφύκη είναι νέο σύνολο των «ενεργειακών καλλιεργειών» με υψηλό δυναμικό για παραγωγή ελαιώδους βιοκαυσίμου. Ισχυρά τους σημεία είναι ο μικρός κύκλος ζωής, η φωτοσυνθετική δραστηριότητα που δεσμοσύει περισσότερο CO₂ σε σχέση με αυτή των φυτών και το εύρος των λιπιδίων που κυμαίνεται από 25 ως 75 t/ha.

⁸ Γενικά, κάποιες καλλιέργειες λιγνοκυτταρινούχων φυτών καλλιεργούνται ως φυτείες δασικών ειδών μικρού περιτροπου χρόνου (SRF – Short Rotation Forestry).

1.2.4 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Η χρήση της βιομάζας επιφέρει σημαντικά τεχνικά, οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη. Η χρήση της για τη παραγωγή ενέργειας ήταν ανέκαθεν εκτεταμένη στις υποανάπτυκτες χώρες (Αιθιοπία, Μοζαμβίκη, Νεπάλ κλπ.) καλύπτοντας έως και 90% των ενεργειακών αναγκών τους. Ωστόσο, η ενεργειακή μετατροπή της βιομάζας στις χώρες του τρίτου κόσμου γίνεται με πολύ χαμηλότερη απόδοση σε σχέση με τις αναπτυγμένες χώρες. Σε αυτές τις χώρες, η χρήση της βιομάζας πραγματοποιείται σε προηγμένες τεχνολογικές εφαρμογές και καλύπτει πολύ μικρότερα ποσοστά της εγχώριας ενεργειακής κατανάλωσης (π.χ. Σουηδία 16%, Φιλανδία 18%) [14].

Σημαντικές δραστηριότητες έχουν πραγματοποιηθεί στον τομέα της ενεργειακής παραγωγής από βιομάζα, τόσο διεθνώς όσο και στην Ελλάδα. Στόχος των τεχνολογιών ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας είναι η μετετροπή της σε προϊόντα αφενός ενεργειακά αναβαθμισμένα σε σχέση με την πρώτη ύλη και περισσότερο κατάλληλα να χρησιμοποιηθούν για ενεργειακούς σκοπούς, αφετέρου την παραγωγή χημικών προϊόντων ευρείας κατανάλωσης σε συμφέρουσες τιμές. Η τεχνογνωσία που έχει αναπτυχθεί έως και σήμερα καλύπτει θέματα που σχετίζονται με τη χρησιμοποίηση καυσίμων βιομάζας για την παραγωγή θερμότητας ή και ηλεκτρισμού και για την παραγωγή βιο-καυσίμων.

Οι μέθοδοι ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας είναι δυνατόν να ταξινομηθούν σε δύο κύριες κατηγορίες τις α) θερμοχημικές και β) βιοχημικές μετατροπές. Οι πρώτες είναι ιδιαίτερα κατάλληλες για υλικά με χαμηλό ποσοστό υγρασίας (<50%) και λόγο C/N>30, όπως είναι τα προϊόντα και τα υπολείμματα της κυταρίνης, ενώ οι δεύτερες, που διακρίνονται σε βι) βιολογικές και βii) χημικές μετατροπές, συνιστώνται κύρια για υλικά τα οποία έχουν υψηλή υγρασία (>50%) και αναλογία C/N<30, όπως είναι τα υπολείμματα των λαχανικών, των φρούτων και τα ζωϊκά κατάλοιπα. Στον Πίνακα 1.8 παρουσιάζονται οι μετατροπές που αναφέρθηκαν με τις αντίστοιχες διεργασίες και προϊόντα που παράγονται [15, 16].

Πίνακας 1.8 Μετατροπές ενεργειακής αξιοποίησης βιομάζας [15, 17]

ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΣ	ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ	ΠΡΟΪΟΝΤΑ
ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΕΣ	Καύση Πυρόλυση Αεριοποίηση Υδρογονοδιάσπαση	Αέρια Υγρά καύσιμα Στερεά
ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ	Αναερόβια ζύμωση Υδρόλυση	Βιοαέριο Αιθανόλη
ΧΗΜΙΚΗ	Εκχύλιση-εστεροποίηση	Βιοέλαια και εστέρες τους

Οι τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας που εφαρμόζονται διεθνώς είναι :

Η καύση, δηλαδή η θερμική διάσπαση της καύσιμης ύλης παρουσία οξυγόνου (πλήρης οξείδωση) σε υψηλές θερμοκρασίες. Παράγονται πολύ θερμά αέρια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ατμού, θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας και για συμπαραγωγή. Η καύσιμη ύλη βιομάζας είναι κυρίως ξύλο, υπολείμματα ξύλου, πελέτες και απορρίμματα.

Η παραδοσιακή θέρμανση με καυσόξυλα χρησιμοποιείται ακόμη διαδεδομένα στην Ευρώπη και σταδιακά αντικαθίσταται από την καύση πελετών (παραγόμενη ισχύς 1-5MW με σχετικά χαμηλή απόδοση για οικιακή χρήση, ενώ σε φούρνους και λέβητες σημειώνεται απόδοση 70-90%). Η Συμπαραγωγή Ηλεκτρισμού και Θερμότητας (ΣΗΘ) βασίζεται στην ταυτόχρονη παραγωγή εκμεταλλεύσιμης ή αξιοποιήσιμης ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας, από την ίδια ενεργειακή πηγή. Είναι αρκετά διαδεδομένη στην βόρεια και κεντρική Ευρώπη. Η δυναμικότητα ανά μονάδα και η απόδοση αυξάνονται σταδιακά (παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς 0,1-1MWe, απόδοση καύσης 60-90%). Η ηλεκτροπαραγωγή από καύση στηρίζεται στην εφαρμοσμένη τεχνολογία και ενδέχεται να περιλαμβάνει ρευστοστερεές κλίνες λεπτόκοκκα θρυμματισμένου ξύλου ή καυστήρες πελετών (παραγόμενη ισχύς 20-100 MWe με απόδοση 20-40% ηλεκτρικής ενέργειας) [14, 18].

Η αεριοποίηση, δηλαδή μια ενδόθερμη θερμική διεργασία, κατά την οποία η στερεή βιομάζα μετατρέπεται σε καύσιμο αέριο. Το παραγόμενο αυτό αέριο αποτελεί μίγμα πολλών καυσίμων (και

μη) αερίων: μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα (CO , CO_2), υδρογόνο (H_2), μεθάνιο (CH_4), υδρατμούς (H_2O), ίχνη υδρογονανθράκων (π.χ. C_2H_6 , C_2H_4) και άζωτο (N_2 , σε περίπτωση που για την διεργασία χρησιμοποιείται αέρας και όχι καθαρό οξυγόνο). Πέραν των παραπάνω ενώσεων, στο αέριο προϊόν εμφανίζονται και διάφοροι επιμολυντές, κυριότεροι εκ των οποίων είναι σωματίδια πίσσας, τέφρα, αμμωνία, οξέα και σύνθετοι υδρογονάνθρακες [19].

Καθοριστικό ρόλο στη διεργασία αεριοποίησης έχει και το είδος της φυτικής βιομάζας. Οι ιδιότητες της μπορεί να διαφέρουν σημαντικά αναλόγως την προέλευση της βιομάζας, με άμεση συνέπεια στην τεχνολογία της διεργασίας και τη βιωσιμότητα της μονάδας. Οι παράμετροι της βιομάζας που εξετάζονται περισσότερο είναι η υγρασία του υλικού, η περιεκτικότητα σε τέφρα, η στοιχειακή ανάλυση, η θερμογόνος δύναμη, η πυκνότητα και η κοκκομετρία.

Αναμφίβολα η αεριοποίηση της βιομάζας είναι μια τεχνολογία πολύπλοκη και με λιγότερες εμπορικές εφαρμογές, σε σχέση με την συνήθη καύση της βιομάζας. Τα πλεονεκτήματα, όμως, που παρουσιάζει, με κυριότερο όλων την πολύ μεγάλη αύξηση της ενεργειακής απόδοσης της μονάδας, έχει οδηγήσει στον διαρκή πολλαπλασιασμό τέτοιου είδους μονάδων στην «αιχμή της τεχνολογίας», τα τελευταία χρόνια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της εξέλιξης είναι ότι το 2008, η μονάδα συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας μέσω αεριοποίησης βιομάζας στην Yamagata της Ιαπωνίας βραβεύθηκε ως η καλύτερη μονάδα παραγωγή ενέργειας από Ανανεώσιμες Πηγές παγκοσμίως, στα πλαίσια της φημισμένου συνεδρίου Power Gen Asia. Η συγκεκριμένη μονάδα έχει ισχύ 2 MWe και επεξεργάζεται 60 τόνους θρυμμάτων ξύλου ημερησίως [20].

Η πυρόλυση, δηλαδή η θερμική διάσπαση της βιομάζας στους $400\text{-}800^\circ\text{C}$ απουσία οξειδωτικού μέσου και είναι μία περίπλοκη διεργασία. Τα προϊόντα της, μπορούν να διακριθούν σε τρεις ομάδες: α) αέρια προϊόντα, β) υγρά προϊόντα (βιοέλαιο) και γ) στερεά προϊόντα (εξανθράκωμα) [7].

Το τεράστιο πλεονέκτημα της διεργασίας είναι ότι μετατρέπει οποιαδήποτε προβληματική στη διαχείριση βιομάζα, διαφορετικής προέλευσης, σε ένα καθαρό και ομοιογενές υγρό καύσιμο. Το έλαιο πυρόλυσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας, καυσίμων ή χημικών προϊόντων. Η ενεργειακή πυκνότητα του ελαίου (δηλαδή η ενέργεια που αποδίδει ανά μονάδα όγκου του) είναι έως 5 φορές μεγαλύτερη από εκείνη της αρχικής βιομάζας, γεγονός που προσφέρει ουσιαστικά διαχειριστικά πλεονεκτήματα. Ένα ακόμη πλεονέκτημα αποτελεί η

δυνατότητα χρήσης του ελαίου σε υψηλότερης απόδοσης στροβίλους παραγωγής ενέργειας. Τέλος, η δυνατότητα μεταφοράς του καυσίμου από το σημείο παραγωγής του σε διαφορετικό σημείο παραγωγής ενέργειας παρέχει μεγαλύτερη ευελιξία στο σύστημα διανομής της ηλεκτρικής ενέργειας, μειώνοντας αποφασιστικά τις απώλειες του δικτύου.

Μεγάλη ποικιλία διαφορετικών ειδών βιομάζας μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη διεργασία. Για την επιτυχημένη μετατροπή της βιομάζας είναι απαραίτητη η προεπεξεργασία της: τεμαχισμός της σε ομοιόμορφα μικρά κομμάτια (μικρότερα από 10 mm) και ξήρανση της, ώστε η υγρασία της να είναι μικρότερη από 10%. Με ορθό ενεργειακό σχεδιασμό της μονάδας πυρόλυσης, η απαιτούμενη θερμότητα για την ξήρανση της βιομάζας μπορεί να προέλθει από την ίδια την μονάδα, μειώνοντας έτσι τα λειτουργικά της κόστη και ενισχύοντας το περιβαλλοντικό της αποτύπωμα [20].

Αναερόβια ζύμωση, δηλαδή η μετατροπή των βιο - αποικοδομίσιμων συστατικών φυτικής βιομάζας ή αποβλήτων σε βιοαέριο. Τα κύρια είδη βιομάζας που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη διεργασία είναι λίπη, πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, αγροτικά υπολείμματα, ενεργός ιλύς, οργανικό κλάσμα αστικών απορριμμάτων και ζωικά απόβλητα [18]. Οι χημικές ενώσεις που υπάρχουν στο βιοαέριο είναι αυτές που του δίνουν την δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί ως ανανεώσιμο καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας.

Κατά την αναερόβια χώνευση οργανικών υλικών που περιέχουν συγκεκριμένες ομάδες αναερόβιων μικροοργανισμών, γίνεται μετατροπή της οργανικής ύλης σε βιοαέριο, ένα αέριο καύσιμο μίγμα που έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί σε πολλές σημαντικές εφαρμογές για την παραγωγή ενέργειας. Η βασική ένωση που περιέχεται στο μίγμα του βιοαερίου και του προσδίδει ιδιότητες καυσίμου είναι το μεθάνιο (CH_4). Κατά συνέπεια, το βιοαέριο μπορεί να έχει τις ακόλουθες χρήσεις: να καεί απευθείας σε λέβητες για την παραγωγή θερμότητας, να διοχετευθεί, μετά από κατάλληλη επεξεργασία, σε μηχανές εσωτερικής καύσης για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας από το σύστημα συμπαραγωγής, να αναμορφωθεί σε βιομεθάνιο και να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο κίνησης οχημάτων. Εναλλακτικά, ως αναμορφωμένο βιομεθάνιο μπορεί να αντικαταστήσει το φυσικό αέριο, που είναι μη ανανεώσιμο καύσιμο, στη χημική βιομηχανία [20].

Η κατεργασία ζύμωσης αστικών απορριμμάτων είναι υποχρεωτική για τα αστικά και βιομηχανικά απορρίμματα των περισσότερων χωρών της Ευρώπης και για αυτό το λόγο υπάρχει ιδιαίτερα ελκυστική και εμπορικά διαθέσιμη τεχνολογία με ραγδαία εξάπλωση. Ακόμη, περισσότερες

από 40.000 εγκαταστάσεις αναερόβιας ζύμωσης επεξεργάζονται την ενεργό ιλύ βιολογικών καθαρισμών [18].

Σημαντική είναι και η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας παγκοσμίως σε μεγάλες εγκαταστάσεις με τη χρήση βιοαερίου. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η Ινδία και η Κίνα, οι οποίες ξεκινώντας από μικρές οικιακές εγκαταστάσεις παραγωγής και αξιοποίησης βιοαερίου, έχουν επικεντρώσει το ενδιαφέρον τους στις μεγάλες εγκαταστάσεις ηλεκτροπαραγωγής από βιοαέριο. Μάλιστα, ο αριθμός των μονάδων βιοαερίου για την παραγωγή ηλεκτρισμού ή θερμότητας έχει αυξηθεί σημαντικά στην Ελλάδα τα τελευταία χρόνια [14].

Στο τέλος της ενότητας παρατίθεται σχηματικό διάγραμμα των τεχνολογιών ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας (Σχήμα 1.1) [21].

Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα από την Ενεργειακή Αξιοποίηση της Βιομάζας [22].

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρησιμοποίηση της βιομάζας για παραγωγή ενέργειας είναι τα ακόλουθα:

1. Η αποτροπή του φαινομένου του θερμοκηπίου, το οποίο οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) που παράγεται από την καύση ορυκτών καυσίμων. Η βιομάζα δεν συνεισφέρει στην αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου αυτού στην ατμόσφαιρα γιατί, ενώ κατά την καύση της παράγεται CO_2 , κατά την παραγωγή της και μέσω της φωτοσύνθεσης επαναδεσμεύονται σημαντικές ποσότητες αυτού του ρύπου.

2. Η αποφυγή της επιβάρυνσης της ατμόσφαιρας με το διοξείδιο του θείου (SO_2) που παράγεται κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων και συντελεί στο φαινόμενο της “όξινης βροχής”. Η περιεκτικότητα της βιομάζας σε θείο είναι πρακτικά αμελητέα και ελεγχόμενη.

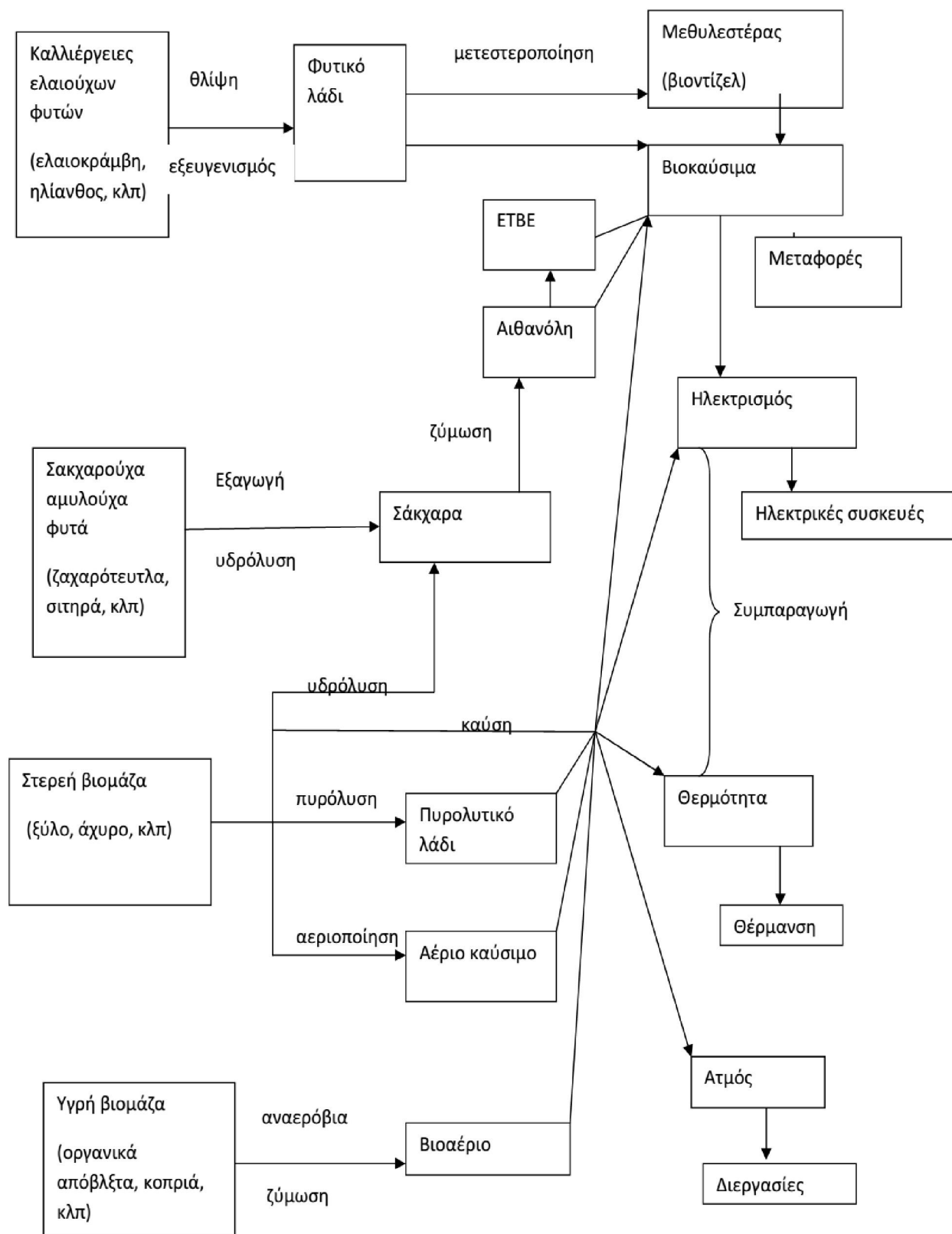
3. Η μείωση της ενεργειακής εξάρτησης, που είναι αποτέλεσμα της εισαγωγής καυσίμων από τρίτες χώρες, με αντίστοιχη εξοικονόμηση συναλλάγματος.

4. Η εξασφάλιση εργασίας και η συγκράτηση των αγροτικών πληθυσμών στις παραμεθόριες και τις άλλες γεωργικές περιοχές, συμβάλλει δηλαδή η βιομάζα στην περιφερειακή ανάπτυξη της χώρας.

Τα μειονεκτήματα από την άλλη πλευρά, που συνδέονται με τη χρησιμοποίηση της βιομάζας και αφορούν, ως επί το πλείστον, δυσκολίες στην εκμετάλλευσή της, είναι τα εξής:

1. Ο μεγάλος όγκος της και η μεγάλη περιεκτικότητά της σε υγρασία, ανά μονάδα παραγόμενης ενέργειας.
2. Η δυσκολία στη συλλογή, μεταποίηση, μεταφορά και αποθήκευσή της, έναντι των ορυκτών καυσίμων.
3. Οι δαπανηρότερες εγκαταστάσεις και ο εξοπλισμός που απαιτούνται για την αξιοποίηση της βιομάζας, σε σχέση με τις συμβατικές πηγές ενέργειας.
4. Η μεγάλη διασπορά και η εποχιακή παραγωγή της.

Εξ αιτίας λοιπόν των παραπάνω μειονεκτημάτων και για την πλειοψηφία των εφαρμογών της, το κόστος της βιομάζας παραμένει, συγκριτικά ως προς το πετρέλαιο, υψηλό. Ήδη, όμως, υπάρχουν εφαρμογές στις οποίες η αξιοποίηση της βιομάζας παρουσιάζει οικονομικά οφέλη. Επιπλέον, το πρόβλημα αυτό βαθμιαία εξαλείφεται, αφ' ενός λόγω της ανόδου των τιμών του πετρελαίου, αφ' ετέρου και σημαντικότερο, λόγω της βελτίωσης και ανάπτυξης των τεχνολογιών αξιοποίησης της βιομάζας. Τέλος, πρέπει κάθε φορά να συνυπολογίζεται το περιβαλλοντικό όφελος, το οποίο, αν και συχνά δεν μπορεί να αποτιμηθεί με οικονομικά μεγέθη, εντούτοις είναι ζωτικής σημασίας για την ποιότητα της ζωής και τη βιωσιμότητα του μέλλοντος της ανθρωπότητας.



Σχήμα 1.1 Παρουσίαση των τεχνολογιών ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας [21].

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ

Οι κυριότεροι τομείς στους οποίους επικεντρώνεται η έρευνα στον τομέα των ενεργειακών καλλιεργειών είναι: α) η αποδοτικότητα και προσαρμοστικότητα κάτω από διάφορες εδαφοκλιματικές συνθήκες, β) η κατάλληλη καλλιεργητική τεχνική (εποχή σποράς, αποστάσεις φύτευσης, επίπεδα άρδευσης και λίπανσης, εποχή και τεχνική συγκομιδής), γ) οι επιπτώσεις των φυτών αυτών στο περιβάλλον (επίδραση στους υδατικούς και εδαφικούς πόρους, επιπτώσεις στη ρύπανση των υπογείων υδροφορέων και της ατμόσφαιρας) [7].

Ως ενεργειακές καλλιέργειες θεωρούνται τόσο οι παραδοσιακές καλλιέργειες των οποίων το τελικό προϊόν θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας και βιοκαυσίμων, όσο και νέες καλλιέργειες με υψηλή παραγωγικότητα σε βιομάζα ανά μονάδα γης. Μπορούμε να τις διαχωρίσουμε σε δύο κύριες κατηγορίες τις γεωργικές και τις δασικές ενεργειακές καλλιέργειες (Πίνακα 2.1).

Η παραγωγικότητα των ενεργειακών καλλιεργειών, όπως προαναφέρθηκε, επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Κατά πρώτον είναι συνάρτηση των περιβαλλοντικών συνθηκών, όπως το κλίμα (ηλιοφάνεια, θερμοκρασία, βροχοπτώσεις), την συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα και την ποιότητα του εδάφους και κατά δεύτερον είναι συνάρτηση της διαχείρισης του συστήματος, δηλαδή της παροχής θρεπτικών ουσιών, της άρδευσης, της συγκομιδής, κλπ., οπότε οι καλλιέργειες ποικίλουν σημαντικά από περιοχή σε περιοχή [7].

Ενδεικτικά, στον παρακάτω Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται οι αποδόσεις διαφόρων φυτών ανά στρέμμα σε σπόρο και σε καύσιμο [17] και στον Πίνακα 2.3 οι ενεργειακές καλλιέργειες που μπορεί να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή υγρών καυσίμων για την αυτοκινητοβιομηχανία [15].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Πίνακας 2.1 Κατηγορίες ενεργειακών καλλιιεργειών [7].

I. Τις γεωργικές ενεργειακές καλλιιεργειες	
A) Ετήσιες	B) Πολυετείς
ελαιοκράμβη (Brassica napus L and Brassica carinata L. Braun)	καλάμι (Arundo donax L)
ηλίανθος (Helianthus annuus L.)	μίσχανθος (Miscanthus x giganteus GREEF et DEU)
γλυκό και κυτταρινούχο σόργο (Sorghum bicolor L. Moench)	αγριαγκινάρα [cardoon (Cynara cardunculus L)]
σιτάρι – κριθάρι (Triticum aestivum L and Hordeum sativum/Vulgare L)	γρασίδι ταχείας ανάπτυξης [Switchgrass (Panicum Virgatum L)]
ζαχαρότευτλα	
αραβόσιτος (Zea mays L)	
κενάφ (Hibiscus cannabinus L)	
II. Δασικές ενεργειακές καλλιιεργειες	
ευκάλυπτος (Eucalyptus camaldulensis Dehnh. And E. globules Labill.)	
ψευδακακία (Robinia pseudoacacia L)	
ιτιά (Salix alba, Salix sp.)	
ρετσινολαδιά (Ricinus communis)	
Jatropha	

Πίνακας 2.2 Αποδόσεις διαφόρων φυτών ανά στρέμμα σε σπόρο και σε καύσιμο [23, 24]

Βιοκαύσιμο	Πρώτη ύλη	Απόδοση (κιλά/στρέμμα)	Απόδοση σε βιοκαύσιμο (κιλά/στρέμμα)	Απόδοση σε βιοκαύσιμο (λίτρα/στρέμμα)
Βιοντίζελ	Ηλίανθος	120 – 210	40 – 70	43 – 75
	Ελαιοκράμβη	120 – 250	40 – 83	43 – 90
	Βαμβάκι	120 – 160	17 – 23	18 – 25
	Σόγια	160 – 240	27 – 41	29 – 44
Βιοαιθανόλη	Σιτάρι	150 – 800	36 – 190	45 – 240
	Αραβόσιτος	900	213	270
	Τεύτλα	6 000	475	600
	Σόργο	7 000 – 10 000	553 – 790	675 – 900

Πίνακας 2.3 Ενεργειακές καλλιέργειες που μπορεί να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή υγρών καυσίμων στην αυτοκινητοβιομηχανία [15]

ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΤΑΛΛΗΛΑ ΓΙΑ ΜΗΧΑΝΕΣ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ	
<i>BIONTIZEA</i>	<i>BIOETHANOLH</i>
Κραμβέλαιο	Σιτάρι
Σόγια	Αραβόσιτο
Φοίνικας	Ζαχαροτεύλα
Ηλίανθος	Πατάτες

Τέλος, παρουσιάζονται αναλυτικά πέντε από τις παραπάνω ενεργειακές καλλιέργειες που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή της εργασίας.

I. Από τις ετήσιες γεωργικές ενεργειακές καλλιέργειες:

Ηλίανθος (Helianthus annuus L.)



[25]

Ο ηλίανθος είναι ετήσιο φυτό, το οποίο ανήκει στην οικογένεια Compositae. Περιλαμβάνει 65 ως 100 περίπου είδη, πολυετή ή μονοετή ποώδη, ιθαγενή της αμερικανικής ηπείρου. Σημαντικότερο είδος είναι ο Ηλίανθος ο ετήσιος (*H. annuus*) (κοινή ονομασία: Ήλιος), μονοετές φυτό που ως αυτοφυές έχει πολύκλαδο βλαστό με ύψος που κυμαίνεται από 1 έως 5 μέτρα και φέρει πολλά μικρά κεφάλια. Ο Ηλίανθος είναι το δεύτερο σημαντικότερο ελαιοδοτικό φυτό. Χρησιμοποιείται ευρέως ως καλλωπιστικό φυτό, ενώ από τα άνθη του εξάγεται μία κίτρινη χρωστική. Από τα συμπιεσμένα περικάρπια παράγεται καύσιμη ύλη με την μορφή βιόμαζας ή συσσωμάτων βιομάζας (pellets), ενώ από τους σπόρους παράγεται βιοντίζελ. Η

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ευρωπαϊκή Ένωση είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός βιοντίζελ (1504000 τόνοι το 2003) σε παγκόσμιο επίπεδο, από το οποίο περισσότερο από 10% προέρχεται από τον ηλιάνθο [7, 25].

Τέλος, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε φυτοαποκατάσταση για την εξαγωγή τοξικών συστατικών από το έδαφος, όπως ο μόλυβδος, το αρσενικό και το ουράνιο. Έχει χρησιμοποιηθεί για να αφαιρεθεί το καίσιο-137 και το στρόντιο-90 από μια κοντινή λίμνη μετά την καταστροφή του Τσερνομπίλ, και μια παρόμοια ενέργεια είχε υλοποιηθεί για την αντιμετώπιση πυρηνικής καταστροφής της Φουκουσίμα Daiichi [25].

I. Από τις πολυετείς γεωργικές ενεργειακές καλλιέργειες:

Μίσχανθος (*Miscanthus x giganteus* GREEF et DEU)



[26]

Ο μίσχανθος είναι ένα αγροστώδες, πολυετές, ριζωματώδες φυτό, που κατάγεται από τις χώρες της Νοτιο-ανατολικής Ασίας και καλλιεργείται στην Ευρώπη, εδώ και πολλά χρόνια, σαν καλλωπιστικό φυτό. Ο χρόνος ζωής μιας φυτείας είναι 20-25 χρόνια. Χαρακτηρίζεται από σχετικά υψηλές αποδόσεις σε χλωρή και ξηρή ουσία, χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία και ανθεκτικότητα σε ασθένειες και παθογόνα. Τελευταία, μελετάται η καλλιέργειά του για παραγωγή στερεών βιοκαυσίμων ή χαρτοπολτού [7].

Μπορεί να φτάσει σε ύψη άνω των 3,5 m σε εποχή ανάπτυξης. Η ετήσια απόδοση του επι ξηρό βάρος πλησιάζει τους 25 τόνους ανά εκτάριο (10 τόνους ανά στρέμμα).

Η ταχεία ανάπτυξη, χαμηλή περιεκτικότητα σε ανόργανα άλατα, και η υψηλή απόδοση της βιομάζας του, το καθιστούν καλή επιλογή ως βιοκαύσιμο. Ο Μίσχανθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή αιθανόλης, συχνά ξεπερνώντας το καλαμπόκι

και άλλες εναλλακτικές λύσεις σε σχέση με τη βιομάζα και τις ποσότητες αιθανόλης που παράγονται. Επιπλέον, μετά τη συγκομιδή, μπορεί να καεί για την παραγωγή θερμότητας και ατμού για ανεμογεννήτριες ισχύος. Το μεγάλο πλεονέκτημά του, όμως, είναι ότι συνήθως δεν καταναλώνονται από τον άνθρωπο, καθιστώντας το περισσότερο διαθέσιμο για την παραγωγή αιθανόλης και βιοκαυσίμων, σε σχέση με το καλαμπόκι και το ζαχαροκάλαμο. Σε διεργασίες μείξης του 50% -50% με άνθρακα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ήδη εφαρμοσμένες τεχνολογίες καύσης άνθρακα σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, χωρίς τροποποιήσεις [26].

Αγριοαγκινάρα (*Cynara cardunculus*)



[27]

Η αγριοαγκινάρα (*Cynara cardunculus*, Κυνάρα η κάκτος ή κυνάρα η καρδονίσκη) είναι πολυετές λαχανικό της οικογένειας των Αστεροειδών (*Asteraceae*). Ονομάζεται επίσης γαϊδουράγκαθο αγκινάρας. Αναπτύσσεται σε σχήμα θάμνου, ύψους περίπου 1,5 μ. με βαθιά λοβωτά και βαριά γκριζοπράσινα χνοώδη φύλλα μέχρι 50 εκατοστά, με κίτρινα αγκάθια έως 3,5 εκατοστά. Τα λουλούδια είναι μωβ-βιολετί διαμέτρου περίπου 6 εκατοστών.

Είναι φυτό ιθαγενές της Αφρικής, καλλιεργείται, όμως, σε πολλά μέρη του σύγχρονου κόσμου σε θέσεις προφυλαγμένες από το δυνατό ψύχος και εδάφη χωρίς πολλή υγρασία. Η αγριοαγκινάρα είναι πολύ καλά προσαρμοσμένη στο ξηρό κλίμα των μεσογειακών χωρών και επειδή δεν είναι χειμερινό φυτό δίνει το μέγιστο των αποδόσεων, ακόμη και χωρίς άρδευση. Επιπλέον, λόγω του εύρωστου ριζικού συστήματος που διαθέτει, προστατεύει από την διάβρωση τα επικλινή και άγονα εδάφη.

Ως πιθανές χρήσεις αναφέρονται η παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και βιοελαίου. Τα τελευταία χρόνια έχει προσελκύσει την προσοχή ως πιθανή πηγή βιοντίζελ. Το λάδι, που προέρχεται από τους σπόρους της αγριαγκινάρας, είναι παρόμοιο με το λάδι του ηλιέλαιου ως προς τη σύνθεση και τη χρήση του [7, 27].

Ιτιά (*Salix alba*, *Salix* sp.)



[28]

Η Ιτιά (επιστ. Ιτέα, *Salix*) είναι γένος φυτών που ανήκει στην τάξη των Ιτεωδών (*Salicales*) και στην οικογένεια των Ιτεοειδών (*Salicaceae*) και περιλαμβάνει 330 περίπου είδη δέντρων και θάμνων των εύκρατων κυρίως, αλλά και ψυχρών περιοχών της γης. Τα δέντρα βρίσκονται κυρίως κοντά σε ποτάμια, χείμαρρους ή ρυάκια, τα δε μικρά δέντρα και οι θάμνοι σε βουνά, βραχώδη εδάφη και ορισμένα είδη σε αρκτικές περιοχές. Μεταξύ των διαφόρων ειδών του γένους παρατηρείται φυσικός υβριδισμός και έτσι τα είδη της ιτιάς πολλαπλασιάζονται [28].

Ως φυτό, η ιτιά έχει πολλαπλές χρήσεις όπως για βιοδιήθηση, τεχνητούς υγρότοπους, οικολογικά συστήματα επεξεργασίας λυμάτων, φράκτες, εγγειοβελτιωτικά έργα, αρχιτεκτονική τοπίου, φυτοαποκατάσταση, στον έλεγχο διάβρωσης εδάφους κτλ.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον όμως παρουσιάζει η καλλιέργεια της ιτιάς ως βιομάζα για την παραγωγή βιοκαυσίμων, σε ενεργειακά δασικά συστήματα, ως συνέπεια της υψηλής ενεργειακής

της πυκνότητας, τις μεγάλες δυνατότητες μείωσης του διοξειδίου του άνθρακα και τέλος της γρήγορης ανάπτυξης της. Μεγάλης κλίμακας έργα για τη στήριξη ιτιάς ως ενεργειακό φυτό είναι ήδη σε εμπορική κλίμακα στη Σουηδία, αλλά και σε άλλες χώρες (π.χ. Willow Biomass Project στις ΗΠΑ και το Energy Coppice Project στο Ηνωμένο Βασίλειο). Η ιτιά μπορεί επίσης να καλλιεργηθεί για την παραγωγή ξυλάνθρακα [28].

Jatropha



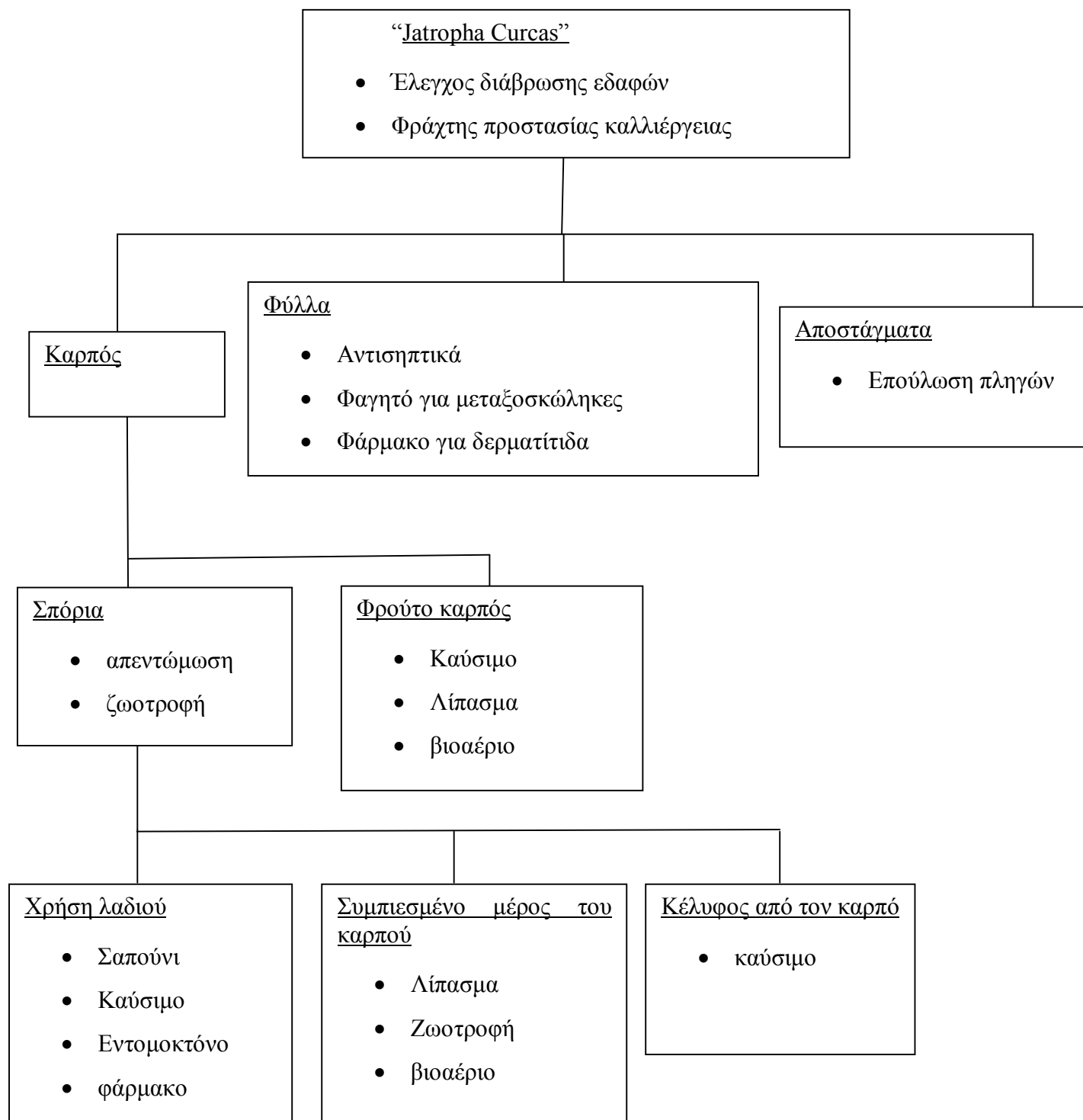
[29]

Είναι ένα φυτό της οικογένειας των Ευφορβιδών (Euphorbiaceae), περιλαμβάνει τουλάχιστον 70 είδη δέντρων και θάμνων και εντοπίζεται στις τροπικές και υπο-τροπικές περιοχές του κόσμου. Μπορούμε να το διακρίνουμε σε τέσσερις κατηγορίες, *J. Curcas*, *J. Glandulifera*, *J. Gossypifolia* και *J. Multifida*. Η *Jatropha curcas*, γνωστή ως καθαρτικό καρύδι, είναι μεγάλος θάμνος από την τροπική Αμερική, πολιτογραφήθηκε στην Ινδία και καλλιεργείται ως φράχτης γύρω από χωράφια με καλλιέργειες. Η *Jatropha glandulifera* είναι αειθαλής θάμνος που τον συναντάμε σε μαύρα χώματα όπου καλλιεργείται βαμβάκι (Deccan, Karnataka, στο ποτάμι Κρίσνα), αλλά και κοντά στη θαλάσσια. Μεγαλώνει γρήγορα και έχει ταχύ πολλαπλασιασμό από αυτοφυείς σπόρους. Η *Jatropha gossypifolia* συναντάται στην Βραζιλία και έχει πολιτογραφηθεί σχεδόν σε ολόκληρη την Ινδία. Είναι πυκνός και μεγάλος θάμνος και καλλιεργείται ως καλλωπιστικό φυτό σε κήπους. Τέλος, η *Jatropha multifida*, γνωστή ως φυτό των κοραλλιών, είναι μεγάλος θάμνος ή μικρό δέντρο, συναντάται στη Νοτιο Αμερική και καλλιεργείται για το διακοσμητικό της φύλλωμα και τα άνθη της. Έχει επίσης πολιτογραφηθεί σε διαφορα μέρη της Ινδίας [30].

Σε γενικές γραμμές η “*jatropha*” είναι ένα μη βρώσιμο, ελαιούχο φυτό που αντέχει στην ξηρασία και έχει οικολογικά πλεονεκτήματα. Οι καρποί του είναι μήκους 2,5 cm, ωοειδείς και μαύροι. Περιέχονται σχεδόν 422 φρούτα-καρποί ανά kg. Τα φυτά αρχίζουν να αποδίδουν από το δεύτερο έτος φύτευσης, σε περιορισμένες ποσότητες, αλλά με σωστή διαχείριση δίνουν 4-5 kg ανά δέντρο από το πέμπτο έτος και αποδίδουν καρπούς μέχρι και 40-50 έτη. Κατά μέσο όρο 5m² σπόροι συλλέγονται από 1 εκτάριο της περιοχής και τα αποξηραμένα φρούτα που μαζεύονται από το δέντρο περιέχουν περίπου 35-40% κέλυφος και 60-65% καρπό/κατά βάρος [31, 32].

Το φυτό φαίνεται να έχει ορισμένα πλεονεκτήματα σε σύγκριση με άλλα τροπικά και ελαιούχα φυτά. Η *Jatropha Curcas* L. (JCL) είναι ανθεκτική στην ξηρασία και μπορεί να αναπτυχθεί σε ακραίες συνθήκες, όπου άλλα τροπικά φυτά και δέντρα (π.χ. το φοινικέλαιο) δεν μπορούν να επιβιώσουν ή θα έχουν χαμηλή αποδόση σε έλαια [31]. Αναπτύσσεται καλά τόσο σε μέτρια νατριούχα και φυσιολογικά εδάφη, όσο και σε υποβαθμισμένα και διαβρωμένα, όπου εξαπλώνεται γρήγορα από μόνη της. Θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για φύτευση σε περιθωριακά εδάφη, χωρίς να επηρεάζει την υπάρχουσα καλλιέργεια του χωραφιού και να αποτελεί σημαντική πηγή ανανεώσιμης ενέργειας [30]. Επιπλέον, το έλαιο της είναι τοξικό και ως τέτοιο έλαιο, η JCL δεν ανταγωνίζεται άμεσα με τις εφαρμογές τροφίμων. Η συσχέτιση των τροφίμων έναντι βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς βρίσκεται σε εξέλιξη για την αποδοχή από το κοινό [31].

Ενώ οι ιδιότητες του φυτού και οι επιπτώσεις που προκαλούν οι διάφορες χρήσεις του δεν έχουν ερευνηθεί και μελετηθεί αρκετά, έχει αρχίσει ήδη η χρήση του ως καύσιμο. Σήμερα το λάδι από τους σπόρους *Jatropha curcas* χρησιμοποιείται για την παραγωγή καυσίμου βιοντίζελ στις Φιλιππίνες και στη Βραζιλία, όπου το φυτό μεγαλώνει φυσιολογικά και σε φυτείες στα νοτιοανατολικά, βόρεια και βορειοανατολικά της Βραζιλίας. Ομοίως, η καλλιέργειά του για την παραγωγή βιοκαυσίμων προωθείται σε εκατοντάδες έργα σ’ όλη την Ινδία και άλλες αναπτυσσόμενες χώρες [29]. Τέλος, ακολουθεί ένα οργανόγραμμα με τις διάφορες χρήσεις κάθε μέρους του φυτού (Σχήμα 2.1) [31].



Σχήμα 2.1 Πιθανές εφαρμογές του φυτού “Jatropha Curcas L.” [31].

2.2 ΠΥΡΟΛΥΣΗ

2.2.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ

Κάθε ένα από τα δομικά συστατικά της βιομάζας (ημικυτταρίνες, κυτταρίνη, λιγνίνη, αποστάγματα) πυρολύεται με διαφορετικούς ρυθμούς και μηχανισμούς, ακολουθώντας διαφορετικές διαδρομές. Ο ρυθμός και η έκταση της διάσπασης του κάθε ενός 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 την διάρκεια της πυρόλυσης λαμβάνουν χώρα διάφορες αντιδράσεις και αναδιατάξεις, όπως αποβολή υγρασίας, διάσπαση, ισομερισμός, αφ-υδρογόνωση, σχηματισμός αρωματικών ενώσεων, απανθρακοποίηση και συμπύκνωση. Τα προϊόντα είναι ύδωρ, οξείδια του άνθρακα, άλλα αέρια, ξυλάνθρακας, οργανικές ενώσεις, πίσσες και πολυμερή.

Η πυρόλυση της κυτταρίνης (240-350 °C) έχει σαν τα πλέον γνωστά προϊόντα τις 1,6-ανδροεξόζες, την β-γλυκοσάνη ή λεβογλυκοσάνη (1,6-ανδρο-β-D-γλυκοκυρανόζη). Οι περισσότεροι μελετητές αναγνωρίζουν εν γένει την ύπαρξη τουλάχιστον δύο διαδρομών για την πυρόλυση της κυτταρίνης. Η μία διαδρομή περιλαμβάνει απομάκρυνση της υγρασίας και αντιδράσεις σχηματισμού εξανθρακώματος, μέσω του σχηματισμού ενδιάμεσων μορφών άνδρης κυτταρίνης οι οποίες τελικά σχηματίζουν εξανθρακώματα, πίσσες, οξείδια του άνθρακα και ύδωρ και η άλλη διαδρομή περιλαμβάνει απο-πολυμερισμό, και πτητικοποίηση μέσω της δημιουργίας ενδιάμεσων μορφών λεβογλυκοσάνης και τελικά δημιουργία εξανθρακωμάτων και καύσιμων πτητικών. Η πρώτη διαδρομή θα ήταν αναμενόμενο να λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπου οι αντιδράσεις αποβολής της υγρασίας είναι οι κυρίαρχες αντιδράσεις. Η δεύτερη διαδρομή έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό ολιγομερικών προϊόντων, καθώς και των προϊόντων αποσύνθεσής τους, τα οποία εισέρχονται άμεσα στην φάση ατμών. Αν επιτραπεί στους ατμούς αυτούς να εγκαταλείψουν σύντομα τον αντιδραστήρα, τότε θα σχηματίσουν συμπυκνωμένα έλαια και πίσσες. Αντίθετα, αν κατακρατηθούν μαζί με την στερεή βιομάζα η οποία βρίσκεται σε φάση απομάκρυνσης των πτητικών της μέσα στον

αντιδραστήρα, οι ατμοί αυτοί διασπώνται περαιτέρω και σχηματίζουν εξανθρακώματα, διάφορα αέρια και ύδωρ.

Η πυρόλυση της ημικυτταρίνης (200-260 °C) οδηγεί σε ανάπτυξη αναλόγων οικογενειών χημικών ενώσεων, όπως και η κυτταρίνη. Η λιγνίνη αποσυντίθεται σε ένα μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών (280-500 °C), σε σύγκριση με την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη, οι οποίες αποσυντίθενται ταχέως και σε μικρό εύρος θερμοκρασιών. Ως εκ τούτου, η λιγνίνη παρουσιάζει θερμική σταθερότητα κατά την διάρκεια της πυρόλυσης. Κατά κύριο λόγο το «βιο-έλαιο» που προκύπτει περιέχει περίπου 30% νερό και 30% πυρολυτική λιγνίνη, ενώ το υπόλοιπο 40% είναι μια πληθώρα χημικών ενώσεων, που στην πλειοψηφία τους είναι αλδεϋδες, καρβοξυλικά οξέα και σάκχαρα [7, 14, 33].

2.2.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ

Όποιοι και αν είναι οι πραγματικοί μηχανισμοί της πυρόλυσης της βιομάζας, συντελούνται πολλές αντιδράσεις και σχηματίζονται πολλά προϊόντα. Οι παλαιότερες διεργασίες πυρόλυσης βιομάζας διεξάγονταν με λειτουργία διαλείποντος έργου μεγάλης χρονικής διάρκειας, για παραγωγή εξανθρακώματος. Καθώς, όμως, η τεχνολογία αναπτύχθηκε, σχεδιάστηκαν και άλλες διεργασίες για λειτουργία είτε διαλείποντος έργου είτε για συνεχή λειτουργία, με μικρότερους χρόνους παραμονής και σε λίγο υψηλότερες θερμοκρασίες.

Από την πυρόλυση της βιομάζας παράγονται εξανθρακώματα, αέρια, ελαφριά και βαρέα υγρά και νερό σε διάφορες ποσότητες. Η κατανομή και η σύσταση των τελικών προϊόντων εξαρτάται κυρίως από το ρυθμό της θέρμανσης και από την πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα. Παρακάτω, βλ. Πίνακα 2.4. παρατηρούμε τις αντίστοιχες τεχνολογίες πυρόλυσης, τα προϊόντα κάθε διεργασίας και τις χρήσεις τους.

Πίνακας 2.4 Τεχνολογίες πυρόλυσης, τα προϊόντα κάθε διεργασίας και οι χρήσεις τους [34]

Είδος	Συνθήκες	Προϊόν υγρό/αέριο/στερεό wt %	Χρήση
<i>Ταχεία Πυρόλυση</i>	Θερμοκρασία αντίδρασης ~500°C και μικρό χρόνο παραμονής αερίου ~1 sec	75 12 13	Υγρά Καύσιμα
<i>Μεσαία Πυρόλυση</i>	Θερμοκρασία αντίδρασης ~500°C και μικρό χρόνο παραμονής αερίου ~10-20 sec	50 20 30	Υγρά,αέρια Στερεά καύσιμα σύνθεση χημικών
<i>Αργή Πυρόλυση</i>	Θερμοκρασία αντίδρασης ~400°C και μεγάλο χρόνο παραμονήςαερίου	30 35 35	Υγρά,αέρια Στερεά καύσιμα σύνθεση χημικών
<i>Αεριοποίηση</i>	Θερμοκρασία αντίδρασης ~800°C και μεγάλο χρόνο παραμονήςαερίου	5 10 85	Αέριο καύσιμο

Σ' αυτή την ενότητα θα αναπτύξουμε τα χαρακτηριστικά των προϊόντων πυρόλυσης.

Υγρά προϊόντα

Τα προϊόντα σε υγρή κατάσταση είναι ένα σύνθετο μείγμα ύδατος και οργανικών χημικών. Η περιεκτικότητα του μείγματος σε ύδωρ είναι συνήθως στο εύρος 15 – 35% κατά βάρος, αν και έχουν αναφερθεί τιμές έξω από αυτό το εύρος. Για τροφοδοσίες πλούσιες σε κυτταρίνη, η υγρή φάση του προϊόντος περιλαμβάνει συνήθως οξέα, αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες, εστέρες, ετεροκυκλικά παράγωγα και φαινολικές ενώσεις. Τα υγρά της πυρόλυσης είναι ένα σύνθετο μείγμα οξυγονωμένων αλειφατικών και αρωματικών ενώσεων. Οι πίσσες περιέχουν

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

εγγενείς ρητίνες, ενδιάμεσους υδρογονάνθρακες, φαινόλες, αρωματικές ενώσεις, αλδεΐδες, τα προϊόντα συμπύκνωσής τους και άλλα παράγωγα.

Μελέτες γήρανσης έχουν δείξει ότι το ιξώδες και το μοριακό βάρος αυξάνονται, με το πέρασμα του χρόνου. Έχει αναφερθεί ότι τα έλαια πυρόλυσης έχουν τιμές ιξώδους εντός των ορίων που έχουν καθοριστεί για τα καύσιμα έλαια κατά ASTM#4.

Με την χρήση της τεχνικής διήθησης θερμού αερίου για την απομάκρυνση των λεπτών σωματιδίων εξανθρακώματος, έχει αναφερθεί ότι η περιεκτικότητα των ελαίων σε ανόργανη ύλη μπορεί να μειωθεί σε επίπεδα κάτω από 0,01% κατά βάρος, πράγμα το οποίο ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις περιεκτικότητας σε ανόργανη ύλη για την καλύτερη ποιότητα ντίζελ.

Η θερμογόνο δύναμη των ελαίων της πυρόλυσης αυξάνει, όσο η περιεκτικότητά τους σε οξυγόνο μειώνεται, λόγω της υψηλότερης έντασης της πυρόλυσης. Μερικά υγρά τα οποία προέρχονται από πυρόλυση ελαστικών, με μικρή περιεκτικότητα σε οξυγονωμένες ενώσεις (2-5%), έχουν ανώτερη θερμογόνο δύναμη μεγαλύτερη και από αυτήν των εμπορικών ελαίων θέρμανσης (~42MJ/kg). Η θερμογόνο δύναμη των ελαίων πυρόλυσης μειώνεται, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητά τους σε νερό.

Η σταθερότητα των ελαίων είναι αναγκαία για τη σωστή ρύθμιση των αντλιών, των ακροφυσίων, των καυστήρων και άλλων στοιχείων του εξοπλισμού εκμετάλλευσής τους. Η σταθερότητα τους όμως από ταχεία πυρόλυση κατά την αποθήκευσή τους θεωρείται χαμηλή, καθότι οι τιμές του ιξώδους τους αυξάνουν τα έλαια και τείνουν να διαχωριστούν σε μια λεπτή φάση, πλούσια σε νερό και σε μια παχιά φάση, πλούσια σε οργανικά [7].

Αέρια προϊόντα

Η αέρια φάση της πυρόλυσης περιέχει μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, υδρογόνο, αιθάνιο, αιθυλένιο, μικρές ποσότητες υψηλότερης τάξης οργανικών αερίων και υδρατμούς.

Κατά τη διάρκεια της ταχείας πυρόλυσης σχηματίζεται ένα πολύ μικρό ποσό (λιγότερο από 5% της ξηρής τροφοδοσίας) πρωτευόντων αερίων, τα οποία περιέχουν περίπου 53% CO₂, 39% CO, 6.7% υδρογονάνθρακες (συμπεριλαμβανομένου και του μεθανίου) και 0.8% H₂ κ.β. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας των αντιδραστήρων ταχείας πυρόλυσης, ένα τμήμα των οργανικών ατμών διασπάται σε δευτερεύοντα αέρια, τα οποία περιέχουν διαφορετική αναλογία

κατά βάρος αερίων προϊόντων 9% CO₂, 63% CO, 27% υδρογονάνθρακες και 1.4 H₂. Με αυτό τον τρόπο, τα αέρια προϊόντα μπορούν να θεωρηθούν ότι είναι ένα μίγμα πρωτευόντων και δευτερευόντων αερίων.

Η Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (ΚΘΔ) αυτών των πρωτευόντων αερίων είναι 11MJ/m³ και αυτή των αερίων της πυρόλυσης τα οποία σχηματίζονται μετά από έντονη διάσπαση των οργανικών ατμών είναι 20MJ/m³.

Ο σχεδιασμός των περισσότερων συστημάτων πυρόλυσης προβλέπει την χρήση των αερίων της πυρόλυσης για παραγωγή ενέργειας για την διεργασία. Η χρήση των αερίων της πυρόλυσης σαν αέριο σύνθεσης θα απαιτούσε εκτεταμένη αναμόρφωση και μετάπτωση, για να έχει σαν αποτέλεσμα την επιθυμητή σύνθεση αερίων. Για λόγους οικονομίας κλίμακας, πιθανόν η παραγωγή αερίου σύνθεσης να μην είναι εφικτή, λόγω των χαμηλών αποδόσεων, οι οποίες επιτυγχάνονται συνήθως στην παραγωγή αερίων από ταχεία πυρόλυση υγρών [7].

Στερεά προϊόντα

Το στερεό προϊόν της πυρόλυσης, το εξανθράκωμα, εξαρτάται από την θερμοκρασία της διεργασίας. Περιέχει ανόργανα υλικά (τέφρα), οργανικά στερεά που δεν έχουν μετατραπεί και ανθρακούχα υπολείμματα που προκύπτουν από την θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών.

Το μικρό μέγεθος των σωματιδίων και η υψηλή πτητικότητα του εξανθρακώματος που παράγονται από ταχεία πυρόλυση το καθιστούν λείαν εύφλεκτο (θερμοκρασία αυτανάφλεξης 200-250°C), με αποτέλεσμα την προσεκτική διαχείριση του μετά την πυρόλυση για αποφυγή ανεπιθύμητης ανάφλεξης.

Κατά την διεργασία πυρόλυσης υπό μεγάλη πίεση παράγεται εξανθράκωμα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πτητικά και ελάχιστα υψηλότερη θερμογόνο δύναμη. Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη του εξανθρακώματος είναι 32 MJ/kg και μπορεί να γίνει χρήση του απευθείας σε κλιβάνους και λέβητες [7].

Συνοψίζοντας, τα προϊόντα πυρόλυσης εξαρτώνται από αρκετούς παράγοντες ως προς την απόδοση και την σύνθεση τους. Εδώ θα αναφέρουμε ονομαστικά τους παράγοντες που τα επηρεάζουν ανάλογα τη σύσταση της πρώτης ύλης και τις συνθήκες λειτουργίας: α) υγρασία, β)

ανόργανη ύλη, γ) το μέγεθος των σωματιδίων, δ) τη θερμοκρασία, ε) τη παρουσία καταλύτη και στ) το χρόνο παραμονής τους στον αντιδραστήρα [7].

Συγκεκριμένα, πειράματα σε δείγματα βιομάζας « *jatropha* » πραγματοποιήθηκαν για να προσδιοριστεί πώς επηρεάζουν το μέγεθος των σωματιδίων, η θερμοκρασία πυρόλυσης και η ροή του αερίου άζωτου την απόδοση της πυρόλυσης. Το εύρος τιμών των παραμέτρων κυμαινόταν ως εξής:

- Το μέγεθος των σωματιδίων 0,3 - 1,18 mm
- Ρυθμός ροής του αερίου άζωτου 1,25 - 2,4 m³/h
- Θερμοκρασίας πυρόλυσης 350 – 550 °C

Η μέγιστη απόδοση σε έλαιο 64,2% κ.β. βρέθηκε για τις τιμές 0,7-1,0 mm, 1,75 m³/h και 500°C αντίστοιχα. Η θερμογόνος δύναμη του ελαίου υπολογίστηκε σε 19,7 MJ/kg και το αέριο πυρόλυσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αέριο καύσιμο [35].

Κατά τη θερμική μετατροπή (στους 500 °C) του “elephant grass” παρατηρήθηκε ότι, οι ενώσεις του βιο-αερίου αποτελούνταν κυρίως από CO₂ και CO, μικρές ποσότητες μεθανίου και αρκετές ενώσεις υδρογονανθράκων. Η θερμότητα της καύσης του βιο-αερίου εκτιμήθηκε 3.7 έως 7.4 φορές μεγαλύτερη από την θερμότητα που απαιτείται για την πυρόλυση του, το οποίο επιβεβαιώνει ότι η διεργασία πυρόλυσης μπορεί να αυτο-διατηρείται. Με μεγαλύτερη ταχύτητα θέρμανσης βρέθηκε να αυξάνεται η ποσότητα των υγρών προϊόντων κατά 10%, ενώ οι αποδόσεις σε άνθρακα παρέμειναν σχεδόν το ίδιο στο 30%. Το βιο-έλαιο αποτελείται κυρίως από οργανικά οξέα, φθαλικούς εστέρες, και ενώσεις βενζολίου. Το ποσό των οργανικών οξέων και οι ενώσεις βενζολίου μειώθηκαν σημαντικά κατά την διεργασία με ρυθμό θέρμανσης 50°C/min, ενώ οι αποδόσεις των φθαλικών εστέρων και ενώσεις ναφθαλίνης αυξήθηκαν. Η διαφορά στη σύνθεση του βιο-ελαίου με αυξημένη ταχύτητα θέρμανσης πιστεύεται ότι σχετίζεται με τη μείωση των δευτερεύουσων αντιδράσεων πυρόλυσης, οι οποίες είναι πιο έντονες κατά τη διεργασία με μικρότερο ρυθμό θέρμανσης [36].

Μελέτη της περιεκτικότητας σε υδρογόνο (H₂) και άλλων αερίων (CO₂, CO, CH₄, H₂O) που παράγονται κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης της κυτταρίνης, ξυλάνης, λιγνίνης και πεύκης (*Pinus radiata*), με και χωρίς την προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου (CaO), έδειξε ότι με την

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

παρουσία CaO βελτιώθηκε η απόδοση σε H₂ σε όλες τις πρώτες ύλες, με μεγαλύτερη επίδραση στην ξυλάνη. Τέλος, το CaO αύξησε την ποσότητα της πυρολύμενης πίσσας και του εξανθράκωματος, ενώ μείωσε τις θερμοκρασίες παραγωγής τους [37].

Κατά την πυρόλυση βιομάζας καθαρού σιταριού-άχυρου και κάνοντας χρήση του καταλύτη CaO (σε διάφορες ποσότητες) με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, παρατηρήθηκε ότι το πρόσθετο CaO επηρέασε την πυρόλυση. Ο ρυθμός απώλειας μάζας μειώθηκε με την αύξηση της ποσότητας του CaO ως πρόσθετο, ενώ η θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού απώλειας μάζας μετατοπίστηκε σε χαμηλότερη τιμή και οι εκπομπές των CO₂, CO, CH₄ και πίσσας μειώθηκαν. Υπολογίστηκε παράλληλα η ενέργεια ενεργοποίησης με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέση τιμή της μειώθηκε με την αύξηση της ποσότητας του CaO (Πίνακας 2.5).

Πίνακας 2.5 Η ενέργεια ενεργοποίησης με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης και αυξάνοντας την ποσότητα καταλύτη CaO σε πυρόλυση άχυρο σιταριού [38].

Δείγματα	$\beta \{K \min^{-1}\}$	$E \{Jmol^{-1}\}$	$A \{s^{-1}\}$	Θερμοκρασιακό εύρος (°C)	Προεκθετικός παράγοντας / Μέσος όρος $E \{Jmol^{-1}\}$
Άχυρο-Σίτου +0 mg CaO	10	7,66x10 ⁴	1,04x10 ⁶	481-611	In A ² =0,00021E-1,52 / 7,40x10 ⁴
	20	7,01x10 ⁴	3,50x10 ⁵	499-629	
	40	7,53x10 ⁴	1,76x10 ⁶	475-635	
Άχυρο –Σίτου +7,4 mg CaO	10	7,08x10 ⁴	1,98x10 ⁵	489-611	In A ² =0,00029E-8,06 / 7,01x10 ⁴
	20	6,82x10 ⁴	1,45x10 ⁵	517-639	
	40	7,12x10 ⁴	4,7x10 ⁵	496-635	
Άχυρο –Σίτου +14,9 mg CaO	10	7,25x10 ⁴	2,40x10 ⁵	481-611	In A ² =0,00021E-2,34 / 7,04x10 ⁴
	20	6,73x10 ⁴	9,20 x10 ⁴	499-620	
	40	7,14x10 ⁴	2,70 x10 ⁵	443-656	
Άχυρο –Σίτου +18,6 mg CaO	10	7,35x10 ⁴	2,82x10 ⁵	455-585	In A ² =0,00016E+1,52 / 7,08x10 ⁴
	20	6,91x10 ⁴	1,09x10 ⁵	545-648	
	40	6,98x10 ⁴	2,31x10 ⁵	485-635	

Από μη καταλυτική και καταλυτική πυρόλυση του καλαμποκιού και κοτσάνια καλαμποκιού μελετήθηκε η απόδοση τους σε προϊόντα και η ποιότητα τους. Τα αποτελέσματα μας επιτρέπουν να σημειώσουμε ότι [39]:

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

(α) τα κοτσάνια καλαμποκιού είναι κατάλληλη πρώτη ύλη για παραγωγή ενέργειας μέσω της αεριοποίησης τους σε υψηλή θερμοκρασία, λόγω της μέσης Κατώτερης Θερμογόνου Δύναμης (LHV) του αερίου πυρόλυσης ($13-15 \text{ MJ} / \text{m}^3$),

(β) το καλαμπόκι αποτελεί καλή πηγή στερεών βιοκαυσίμων, λόγω της υψηλής Θερμογόνου Δύναμης (LHV $24-26 \text{ MJ} / \text{kg}$) του παραγόμενου εξανθρακώματος,

(γ) επιπλέον, το καλαμπόκι θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενεργού άνθρακα μετά την ενεργοποίηση ή την αεριοποίηση του με ατμό, λόγω της υψηλής συγκέντρωσής του σε άνθρακα (74% κ.β.)

(δ) κατά την καταλυτική πυρόλυση ήταν ενδιαφέρουσα η παραγωγή υγρών προϊόντων (περίπου 40-44 % κ.β. για τη βιομάζα) και στις δύο πρώτες ύλες. Η ανάλυση της οργανικής φάσης των υγρών προϊόντων έδειξε ότι είναι πλούσια σε υδρογονάνθρακες και φαινόλες, οι οποίες τα καθιστούν κατάλληλα για την παραγωγή χημικών προϊόντων.

Βιο-ελαίο και εξανθράκωμα βιομάζας έχουν παραχθεί, επίσης, από καλαμπόκι και κοτσάνια καλαμποκιού (κοτσάνια, φύλλα και φλούδες). Οι αποδόσεις και των δύο σε βιοέλαιο είναι 60% w/w σε υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης με Θερμογόνο Δύναμη περίπου $20 \text{ MJ} / \text{kg}$ και πυκνότητα $1,0 \text{ Mg} / \text{m}^3$. Η απόδοση του εξανθρακώματος είναι 18,9% και 17,0% w/w από καλαμπόκι και κοτσάνια καλαμποκιού, αντίστοιχα. Επιπλέον, το εξανθράκωμα, το οποίο περιέχει πολλά ορυκτά θρεπτικά συστατικά από τα υπολείμματα καλαμποκιού, καθώς και μια σημαντική ποσότητα άνθρακα, μπορεί να βελτιώσει την ποιότητα του εδάφους, δεσμεύοντας άνθρακα και βοηθώντας στην αντιμετώπιση περιβαλλοντικών θέματων που συνδέονται με την απομάκρυνση των αγροτικών υπολειμμάτων από τα χωράφια [40].

Τέλος, η περιεκτικότητα σε λιγνίνη και ανόργανα υλικά της βιομάζας επηρεάζει την απόδοση, την ποιότητα και την σταθερότητα των υγρών της πυρόλυσης. Τα υγρά που παράγονται είναι πλούσια σε διάφορα οργανικά και μη οργανικά συστατικά που συνεχίζουν τις αντιδράσεις μεταξύ τους και μετά τη διεργασία (κατά την φυλαξή τους), δηλαδή η συστασή τους διαφοροποιείται μέρα με την μέρα, όποτε σημαντικό ρόλο στη ποιότητα τους παίζει τόσο ο χρόνος όσο και ο χώρος αποθηκευσής τους [41].

2.2.3 ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ

Η πυρόλυση της βιομάζας είναι μια πολύπλοκη διεργασία και είναι αρκετά δύσκολο να βρεθεί ένα κινητικό μοντέλο που θα περιγράφει πλήρως το μηχανισμό της θερμικής αποσύνθεσης. Σε αρκετά κινητικά μοντέλα για αντιδράσεις σε στερεή κατάσταση, τα προϊόντα έχουν θεωρηθεί ότι είναι ομογενή ισόθερμα αέρια ή υγρά και εφαρμόζεται η αντίστοιχη κινητική εξίσωση. Οπότε, για κάθε μία αντίδραση κάθε φορά, η κινητική εξίσωση που περιγράφει την θερμική αποσύνθεση γράφεται ως εξής [42]:

$$\frac{dw}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(w) \quad (2.1)$$

όπου w είναι η στιγμιαία μάζα της στερεής βιομάζας και $f(w)$ η εξίσωση που εξαρτάται από το μηχανισμό της θερμικής αποσύνθεσης. Η εξ.(2.1) συνήθως εκφράζεται με την παράμετρο a που ορίζεται ως:

$$a = \frac{w_0 - w}{w_0 - w_\infty} \quad (2.2)$$

όπου: w_0 αρχική μάζα

w_∞ η μάζα όταν ο χρόνος τείνει στο άπειρο

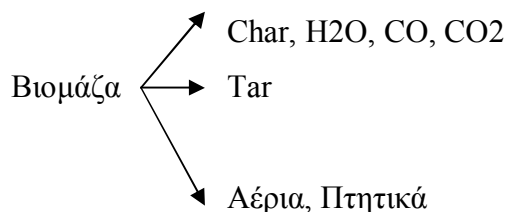
Αυτή η κινητική εξίσωση για μία αντίδραση γράφεται:

$$-\frac{da}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(a) \quad (2.3)$$

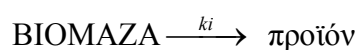
Ωστόσο, ενόψει του γεγονότος ότι η βιομάζα (κυρίως τα γεωργικά υπολείμματα και οι ενεργειακές καλλιέργειες) είναι υλικό που αποτελείται κατά βάση από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη, η αποσύνθεση της περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό αντιδράσεων που διεξάγονται παράλληλα και σε σειρά. Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται ταυτόχρονα κατά τη πυρόλυση της βιομάζας, το οποίο καθιστά πρακτικά αδύνατο να βρεθεί ένα κινητικό μοντέλο που θα λαμβάνει υπόψιν του συγχρόνως όλες τις αντιδράσεις. Για να αντιμετωπιστεί αυτή η δυσκολία, η μελέτη της πυρόλυσης γίνεται με ψευδομηχανισμούς [43]. Οι περισσότερες μελέτες

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

πυρόλυσης εστιάζουν στη συνολική έκλυση πτητικών. Οι Shafizadeh [44] και Hajaligol et al. [45] σε μια κινητική μελέτη πυρόλυσης της κυτταρίνης παρατήρησαν ότι πραγματοποιούνται τρεις παράλληλες αντιδράσεις:



Σύμφωνα με το ψευδο-μηχανιστικό μοντέλο η μεταβολή της βιομάζας έχει ως εξής:



όπου το i αναφέρεται στην αντίδραση και ο ρυθμός έκλυσης πτητικών δίνεται από την παρακάτω αντίδραση:

$$\frac{dV_i}{dt} = k_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)(V_i^\infty - V_i) \quad (2.4)$$

V_i	ποσοστό των πτητικών τη χρονική στιγμή t (κ.β. % ξηρής βιομάζας)
V_i^∞	συνολικό ποσοστό πτητικών που επιτεύχθηκε (κ.β. % ξηρής βιομάζας)
k_{0i}	προ-εκθετικός παράγοντας (s^{-1})
E_i	ενέργεια ενεργοποίησης (kJ/mol)
R	σταθερά αερίων
T	θερμοκρασία

Μοντέλο Ανεξέρτητων Παραλλήλων Αντιδράσεων (IPR) [46]

Οι περισσότεροι συγγραφείς έχουν αναφέρει, σαν την πιο πιθανή ρεαλιστική εκδοχή για λιγνοκυτταρινικά υλικά, το μοντέλο τριών Ανεξέρτητων Παραλλήλων Αντιδράσεων (IPR). Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο η αποσύνθεση της βιομάζας περιγράφεται από τρεις ανεξάρτητες παράλληλες αντιδράσεις, η κάθε μία από τις οποίες αντιστοιχεί στην αποσύνθεση των τριών συστατικών της βιομάζας, δηλαδή της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης. Ο συνολικός ρυθμός μετατροπής για N αντιδράσεις μπορεί να εκφραστεί ως [7, 46]:

$$\left(-\frac{dm}{dt} = \sum_i c_i \frac{da_i}{dt}\right) \quad i = 1, 2, 3 \dots N \quad (2.5)$$

$$\frac{da_i}{dt} = A_i \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)(1 - a_i) \quad (2.6)$$

dm/dt	ρυθμός απώλειας μάζας
i	συστατικό
a _i	ρυθμός μετατροπής
c _i	συνεισφορά κάθε μερικής διεργασίας στην συνολική απώλεια μάζας, m _o -m _{char}
A _i	παράγοντας συχνότητας
E _i	ενέργεια ενεργοποίησης
R	σταθερά των αερίων
T	θερμοκρασία

Από τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων έχουμε την αντικειμενική συνάρτηση:

$$O.F. = \sum \left[\left(\frac{dm}{dt} \right)^{exp} - \left(\frac{dm}{dt} \right)^{calc} \right]^2 \quad (2.7)$$

όπου $(dm/dt)^{exp}$ είναι οι πειραματικές τιμές που παρατηρούμε (σε μια καμπύλη DTG) και $(dm/dt)^{calc}$ η αριθμητική επίλυση της διαφορικής κινητικής εξίσωσης (2.1), για το δεδομένο σύνολο των παραμέτρων.

Η απόκλιση μεταξύ των τιμών δίνεται από τη σχέση:

$$Deviation(\%) = 100 \frac{\sqrt{O.F. / (z - N)}}{\max(dm/dt)^{exp}} \quad (2.8)$$

όπου z ο αριθμός των δεδομένων και N το πλήθος των παραμέτρων του μοντέλου.

Μοντέλο «ίσης μετατροπής» (Iso-conversional) [46]

Ένα «ανεξάρτητο» μοντέλο προσδιορισμού των τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης κατά τη διεξαγωγή της διεργασίας είναι το «iso-conversional model». Βασίζεται στην υπόθεση ότι η κινητική των αντιδράσεων δεν εξαρτάται από την ταχύτητα θέρμανσης και τους μηχανισμούς

των αντιδράσεων. Θεωρείται ότι, η μετατροπή της πρώτης ύλης σε προϊόντα γίνεται με ένα βήμα.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι η θερμοκρασία είναι συνάρτηση του χρόνου και ότι αυξάνεται με σταθερό ρυθμό β , μπορούμε να γράψουμε την παρακάτω εξίσωση :

$$\begin{aligned} T &= \beta t + T_0 \\ dT &= \beta dt \end{aligned} \quad (2.9)$$

συνδυάζοντας την εξίσωση (5) με το γενικό ρυθμό αντίδρασης που εκφράζεται :

$$\frac{da}{dt} = k(T) f(a) \quad (2.10)$$

καταλήγουμε στην συνάρτηση :

$$g(a) = \int_0^x \frac{da}{f(a)} = \int_0^T \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} \int_x^\infty u^{-2} e^{-u} du = \frac{AE}{\beta P} P(x) \quad (2.11)$$

όπου $x = E / RT$. Ο όρος $P(x)$ είναι το ολοκλήρωμα της θερμοκρασίας και δεν έχει αναλυτική μορφή. Η Εξ. (2.11) μπορεί να λυθεί είτε με τη χρήση αριθμητικής ολοκλήρωσης ή προσεγγίσεων, προκειμένου να αποφύγουμε τη λύση του πολύπλοκου ολοκλήρωματος. Τα διαφορετικά αποτελέσματα που προκύπτουν από τα iso-conversional models αποδίδονται στις προσεγγίσεις που χρησιμοποιούνται κάθε φορά στην επίλυση της εξίσωσης.

Παρακάτω παρουσιάζονται δύο προσεγγιστικές μέθοδοι για την επίλυση της εξίσωσης (2.11). Η μέθοδος KAS (Kissinger – Akahira – Sunose) και η μέθοδος OFW (Ozawa-Flynn-Wall).

Η μέθοδος KAS (Kissinger – Akahira – Sunose)

Είναι μία από τις καλύτερες “iso-conversional” μεθόδους επίλυσης που χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιβλιογραφία. Με την προσέγγιση :

$$P(x) = x^{-2} e^{-x} \quad (2.12)$$

στην εξίσωση (2.11) η σχέση μεταξύ του ρυθμού θέρμανσης και της αντίστροφης θερμοκρασίας γίνεται:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AE}{Rg(a)}\right) - \frac{E}{R} T \quad (2.13)$$

Η κλίση της καμπύλης $\ln(\beta/T^2) - 1/T$ μας δίνει την ενέργεια ενεργοποίησης για καθορισμένη τιμή της μετατροπής. Με αυτό τον τρόπο για όλο το φάσμα της μετατροπής (0-1) θα έχουμε τις τιμές ενέργειας ενεργοποίησης κατά την εξέλιξη της διεργασίας.

Μέθοδος OFW (Ozawa-Flynn-Wall)

Είναι μια από τις πιο κοινά αποδεκτές μεθόδους για τον υπολογισμό των κινητικών παραμέτρων. Βασίζεται σε θερμοβαρυμετρικές αναλύσεις και χρησιμοποιεί μια συσχέτιση του ρυθμού θέρμανσης των δειγμάτων, της ενέργειας ενεργοποίησης και του αντίστροφου της θερμοκρασίας. Η προέλευση αυτής της συσχέτισης βασίζεται στην προσέγγιση Doyle

$$\log(p(x)) \approx -2.315 + 0.457 x \quad (2.14)$$

Η τελική μορφή της εξίσωσης OFW εκφράζεται παρακάτω:

$$\log\beta = \log\left(\frac{AE}{Rg(a)}\right) - 2.315 + 0.457 \frac{E}{RT} \quad (2.15)$$

Είναι προφανές, ότι μια γραφική παράσταση του $\log \beta - 1/T$ (με το αντίστροφο της θερμοκρασίας) είναι αρκετή για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης που αντιστοιχεί σε κάθε βήμα της διεργασίας.

Για να είναι πιο ακριβής η εκτίμηση της E , χρησιμοποιώντας την παραπάνω μέθοδο ελαχιστοποιούμε το σφάλμα των πειραματικών τιμών κάνοντας χρήση της εξίσωσης:

$$E = \min\left(\sum \frac{|E_a - E_i|}{E_i} \times 100\right) \quad (2.16)$$

όπου E_a είναι η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης που ελαχιστοποιεί το σφάλμα (φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης) και E_i οι τιμές ενέργειας που προκύπτουν από το πείραμα.

Η κινητική συμπεριφορά και οι παράμετροι που επηρεάζουν την πυρόλυση αγριοαγκινάρας (στελέχη της και φύλλων) μελετήθηκε και με τα τρία παραπάνω μοντέλα. Παρατηρήθηκε ότι καλύτερη προσέγγιση της διαδικασίας έγινε με το πρώτο μοντέλο, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης TGA για τη θερμική της συμπεριφορά [46].

Η κινητική μελέτη της θερμικής διάσπασης των υλικών της βιομάζας, όπως είδαμε, είναι σύνθετη και για να προσδιορισθούν οι κινητικές παράμετροι που περιγράφουν το φαινόμενο της πυρόλυσης είναι απαραίτητη η χρήση θερμικών αναλύσεων. Η θερμική ανάλυση πραγματοποιείται με πλήθος τεχνικών, στις οποίες καταγράφεται συνεχώς μια ιδιότητα του δείγματος, π.χ. μάζα, σε συνάρτηση με το χρόνο ή τη θερμοκρασία, σε συγκεκριμένη ατμόσφαιρα και σε ρυθμιζόμενη θερμοκρασία. Κατά τη διάρκεια της θερμικής ανάλυσης, υπάρχει η δυνατότητα για θέρμανση ή ψύξη του δείγματος με ορισμένο ρυθμό ή για διατήρηση της θερμοκρασίας σε σταθερή τιμή ή συνδυασμός αυτών των δύο μεθόδων. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται ευρέως για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων κατά την πυρόλυση και την καύση της βιομάζας είναι η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA) ή διαφορική θερμοβαρυτομετρική καμπύλη (DTG), η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και η διαφορική θερμιδομέρηση (DSC), ενώ η ανάλυση των αερίων με αέρια χρωματογραφία (GC), υγρή χρωματογραφία (HPLC), φασματοσκοπία μάζας (MS) ή υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR) [14]. Κάνοντας χρήση των παραπάνω τεχνικών και σε συνδυασμό με υπολογιστικά προγράμματα (π.χ. FRT, Exel κτλ) καταγράφονται ποιοτικά και ποσοτικά αποτελέσματα (διαγράμματα - καμπύλες, ευθείες, πίνακες –περιεκτικότητας) για τη σύσταση των προϊόντων κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης.

2.3 ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ

2.3.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ

Ως αεριοποίηση ορίζεται η ολική μετατροπή του οργανικού τμήματος του στερεού πρωτογενούς υλικού σε αέριο με θέρμανση και παρουσία ενός οξειδωτικού μέσου, όπως ο αέρας, το οξυγόνο, ο ατμός, το διοξείδιο του άνθρακα ή μίγμα αυτών [7]. Το αέριο που παράγεται μπορεί να επεξεργαστεί εύκολα, έτσι ώστε να δώσει ένα ποιοτικά ανώτερο, αλλά και εύχρηστο καύσιμο σε σύγκριση με την αρχική μορφή της βιομάζας (π.χ. μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες αέριου ρεύματος, τουρμπίνες αέριου ή ως χημική πρώτη ύλη για την παραγωγή υγρών καυσίμων) [19].

Η αεριοποίηση λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (μεταξύ 500°C – 1400°C) σε ένα εύρος πιέσεων 1 έως 33 bar [47]. Σύμφωνα με τον Prabir Basu [48], τα στάδια αεριοποίησης επικαλύπτονται και δεν υπάρχει σαφές όριο μεταξύ τους. Τα στάδια αυτά είναι [7, 47, 49]:

Θέρμανση και ξήρανση των στερεών

Η τυπική περιεκτικότητα υγρασίας φρεσκοκομμένων ξύλων κυμαίνεται από 30% έως 60%, και μπορεί να υπερβεί το 90% σε ορισμένους τύπους βιομάζας. Κάθε κιλό βιομάζας απαιτεί 2260 kJ για την εξάτμιση του νερού, και αυτή η ενέργεια δεν ανακτάται. Η απομάκρυνση της υγρασίας στα κυτταρικά τοιχώματα της βιομάζας είναι ευκολότερη από την εξάλειψη της επιφανειακής υγρασίας. Οι διαδικασίες ξήρανσης συνήθως είναι προτιμότερο να διεξαχθούν πριν την είσοδο της βιομάζας στον αεριοποιητή. Η επιθυμητή περιεκτικότητα σε υγρασία είναι μεταξύ 10% -15%.

Πυρόλυση - Αποπτηκοποίηση

Η διεργασία πραγματοποιείται στις θερμοκρασίες 150°C - 600°C παράγοντας εξανθράκωμα (ανθρακούχο υπόλειμμα) και ένα μείγμα αέριων προϊόντων με οργανικά και μη οργανικά συστατικά.

Οξείδωση ή μερική Καύση Εξανθρακώματος

Η ενέργεια που απαιτείται για τις αντιδράσεις αεριοποίησης και πυρόλυσης παράγεται σε αυτό το στάδιο από την καύση μέρους του εξανθρακώματος ή ορισμένων αερίων.

Αναγωγή ή Αεριοποίηση του εξανθρακώματος

Σε αυτό το στάδιο το εξανθράκωμα μετατρέπεται κυρίως σε CO, CH₄ και H₂. Το εξανθράκωμα της βιομάζας είναι αρκετά πορώδες και δραστικό. Οι αντιδράσεις αεριοποίησης της βιομάζας, που λαμβάνουν χώρα κατά την διεργασία, είναι διαφορετικές από τις αντιδράσεις αεριοποίησης του λιθάνθρακα ή της τύρφης. Για παράδειγμα, η δραστικότητα του εξανθρακώματος της τύρφης μειώνεται με τη μετατροπή και την πάροδο του χρόνου, ενώ του εξανθρακώματος της βιομάζας τείνει να αυξηθεί. Η αντίθετη τάση μπορεί να οφείλεται στην καταλυτική δράση των αλκαλικών μετάλλων της βιομάζας.

Η αεριοποίηση του εξάνθρακώματος της βιομάζας συνεπάγεται πολλές αντιδράσεις μεταξύ εξανθρακώματος και μέσου αεριοποίησης που παράγουν CO και H₂. Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη διεργασία παρουσιάζονται παρακάτω. Οι δύο πρώτες αντιδράσεις (R1 και R2) είναι ενδόθερμες και η θερμότητα που χρειάζονται παράγεται κυρίως από την αντίδραση οξείδωσης (R5), η οποία είναι εξώθερμη. Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι ένα αέριο που αποτελείται κυρίως από CO, H₂, N₂, CO₂, H₂O, υδρογονάνθρακες και πολύ μικρές ποσότητες NH₃, H₂S και πίσσες. Μετά από επεξεργασία, το αέριο προϊόν μπορεί να καεί για την παραγωγή μηχανικής ή ηλεκτρικής ενέργειας εντός των ορίων περιβαλλοντικών κανονισμών για αέριους ρύπους και ανεπιθύμητες εκπομπές [47].

Περισσότερο από ένα αιώνα πραγματοποιούνται έρευνες στο σχεδιασμό αντιδραστήρων αεριοποίησης. Αποτέλεσμα αυτών, η διάθεση αντιδραστήρων σε μικρές και μεγάλες κλίμακες, οι οποίοι διακρίνονται ανάλογα με το μέσο οξείδωσης που χρησιμοποιείται, την πηγή θερμότητας, την πίεση του αεριοποιητή και το σχεδιασμό του αντιδραστήρα [19].

Πίνακας 2.6 Βασικές αντιδράσεις αεριοποίησης στους 25 °C [47]

<u>Αντιδράσεις Αεριοποίησης</u>	
R1 (Boudouard)	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 172 \text{ KJ/mol}$
R2 (Ατμός)	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 + 131 \text{ KJ/mol}$
R3 (υδρογονοεξαερίωση)	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 - 74,8 \text{ KJ/mol}$
R4	$C + 0,5O_2 \rightarrow CO - 111 \text{ KJ/mol}$
<u>Αντιδράσεις Οξείδωσης</u>	
R5	$C + O_2 \rightarrow CO_2 - 394 \text{ KJ/mol}$
R6	$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2 - 284 \text{ KJ/mol}$
R7	$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O - 803 \text{ KJ/mol}$
R8	$H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O - 242 \text{ KJ/mol}$
<u>Αντιδράσεις Μετακίνησης</u>	
R9	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 - 41,2 \text{ KJ/mol}$
<u>Αντιδράσεις Μεθανοποίησης</u>	
R10	$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2 - 247 \text{ KJ/mol}$
R11	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O - 206 \text{ KJ/mol}$
R14	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O - 165 \text{ KJ/mol}$
<u>Αντιδράσεις Ατμού</u>	
R12	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 + 206 \text{ KJ/mol}$
R13	$CH_4 + 0,5O_2 \rightarrow CO + 2H_2 - 3 - 6 \text{ KJ/mol}$

2.3.2 ΑΕΡΙΟ ΠΡΟΪΟΝ

Η χημική σύσταση του αέριου σύνθεσης, εξαρτάται από τον τύπο της βιομάζας, καθώς επίσης και από τη διεργασία της αεριοποίησης, το μέσο οξείδωσης που θα χρησιμοποιηθεί και τη θερμοκρασία. Το αρχικό αέριο, που παράγεται σε θερμοκρασιακό εύρος 800 °C -1000 °C, περιέχει CO, H₂, CH₄, C_xH_y, αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, βενζόλιο, τολουόλιο και πίσσες (εκτός από CO₂ και H₂O). Περίπου το 50% της ενέργειας του αερίου περιέχεται στα CO και H₂

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

και το υπόλοιπο περιέχεται στο μεθάνιο και στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Σε θερμοκρασίες από 1200 °C -1400 °C η βιομάζα μετατρέπεται πλήρως σε H₂ και CO (εκτός από CO₂ και H₂O) και η ποιότητα του αερίου είναι παρόμοια με το φυσικό αέριο που προέρχεται από ορυκτά καύσιμα [50]. Ανάλογα την θερμική του αξία και τις εφαρμογές του στην βιομηχανία, το αέριο προϊόν διακρίνεται σε τέσσερις ομάδες (Πίνακας 2.7) [51].

Πίνακας 2.7 Κατηγορίες συνθετικού αερίου ανάλογα με την θερμική του αξία [51].

Τύπος Συνθετικού Αερίου	Τυπικές Τιμές Θέρμογόνου Δύναμης (MJ/m ³)	Εφαρμογές στη Βιομηχανία
Αέριο χαμηλής θερμικής αξίας	3,5–10	Αέριο καύσιμο στροβίλου, καύσιμο λέβητα και καύσιμο για την τήξη
Αέριο μεσαίας θερμικής αξίας	10–20	Αέριο καύσιμο στροβίλου, παραγωγή υδρογόνου, καύσιμο τροφοδοσίας κυττάρων, σύνθεση χημικών και καυσίμων και υποκατάσταση φυσικού αερίου με διαδικασία μεθανίου
Αέριο υψηλής θερμικής αξίας	20–35	Αέριο καύσιμο στροβίλου, παραγωγή υποκατάστατου φυσικού αερίου και υδρογόνου, καύσιμο τροφοδοσίας κυττάρων και σύνθεση χημικών και καυσίμων
Υποκατάστατο φυσικού αερίου (SNG)	>35	Υποκατάστατο για φυσικό αέριο, παραγωγή υδρογόνου και χημικών, καύσιμο τροφοδοσίας κυττάρων

Η παρουσία συμπυκνωμένων οργανικών ενώσεων, πισσών, στο παραγόμενο αέριο είναι αναπόφευκτη αλλά και ανεπιθύμητη, καθώς μειώνει την απόδοση του αερίου και δημιουργεί επιπλέον προβλήματα στις αντίστοιχες διατάξεις αεριοποίησης (εμφράξεις σωληνώσεων, σκωρίες κ.τ.λ.). Οπότε, αποτελεί επιτακτική ανάγκη ο καθαρισμός του αερίου πριν την τελική του χρήση. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με δύο τρόπους : πρωτογενή καθαρισμό, όπου το αέριο καθαρίζεται εντός του αεριοποιητή είτε με την προσθήκη καταλυτών ή με καινοτόμους – σχεδιασμούς διατάξεων στους αεριοποιητές και δευτερογενή καθαρισμό, ο οποίος

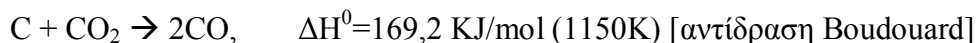
πραγματοποιείται στο παραγόμενο θερμό αέριο μετά την εξοδό του από τον αντιδραστήρα, το οποίο είναι συγκριτικά με τον πρώτο τρόπο, οικονομικά ασύμφορο [51].

2.3.3 ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ

Η αποτελεσματική λειτουργία ενός αεριοποιητή βιομάζας, η οποία εξαρτάται από ένα πλήθος πολύπλοκων χημικών αντιδράσεων (ταχεία πυρόλυση, μερική οξείδωση των προϊόντων πυρόλυσης, αεριοποίηση του εξανθρακώματος, μετατροπή πίσσας και υδρογονανθράκων) σε συνδυασμό με την φύση του προϊόντος που θα υποστεί την μετατροπή, αλλά και τις συνθήκες διεργασίας (κατανομή προϊόντος, συνθήκες πίεσης, ρυθμός θέρμανσης, χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα), καθιστά αναγκαία την ανάπτυξη μαθηματικών μοντέλων. Ο κύριος στόχος των μοντέλων αυτών είναι η μελέτη θερμοχημικών διεργασιών κατά την αεριοποίηση της βιομάζας και η αξιολόγηση της επίδρασης των μεταβλητών εισόδου (ποσοστό υγρασίας, αναλογία αέριου/καύσιμου, παραγωγή αερίου σύνθεσης και η θερμογόνο δύναμη του προϊόντος) [19].

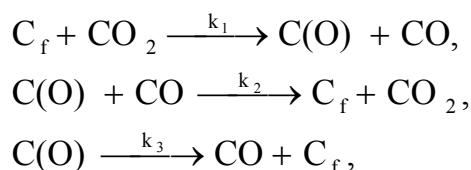
Το αντιδρόν μέσο αεριοποίησης που θα μελετήσουμε είναι το CO_2 που αποτελεί φυσικό κομμάτι της ατμόσφαιρας. Η συγκέντρωση του CO_2 αυξάνεται ανεξέλεγκτα λόγω διαφόρων ανθρώπινων δραστηριοτήτων (καύση ορυκτών καυσίμων, αποψύλωση δασών κ.τ.λ.). Η χρήση του CO_2 μπορεί να χωριστεί σε δύο βασικές κατηγορίες: σε εφαρμογές όπου χρησιμοποιούνται φυσικές ιδιότητες του (ψύξη, βιομηχανία ποτών και αναψυκτικών κ.α.) και σε εκείνες όπου χρησιμοποιούνται οι χημικές του ιδιότητες (παραγωγή ουρίας, μεθανόλης, κυκλικών οργανικών, ανθρακικών αλάτων, βιομάζας, καθαρισμός νερού, χρήση σε θερμοκήπια κ.α.). Οι περισσότερες αντιδράσεις του CO_2 απαιτούν αρκετή δαπάνη ενέργειας και προς το παρόν δεν εφαρμόζονται ευρέως στην πράξη. Ιδιαίτερη προσπάθεια για την προσπέλαση του παραπάνω εμποδίου γίνεται με τη χρήση καταλυτών.

Όταν γίνεται αεριοποίηση της βιομάζας με CO_2 , το πρώτο βήμα είναι αποπτηκοποίηση σχηματίζοντας απανθρακώματα και πτητικές ουσίες. Το βήμα αυτό ακολουθείται από την αντίδραση του απανθρακώματος με το CO_2 . Πραγματοποιώντας αεριοποίηση με οξειδωτικό μέσο το CO_2 , λαμβάνει χώρα η παρακάτω εξώθερμη αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή παίζει καθοριστικό ρόλο σε πολλές βιομηχανικές διαδικασίες. Το CO_2 είναι το αντιδρόν αέριο και η ανακύκλωσή του μέσω αυτής της τεχνικής, αλλά και η μετατροπή του σε CO αποτελεί πιθανή λύση στο πρόβλημα του φαινομένου του θερμοκηπίου [49].

Η αντίδραση μεταξύ άνθρακα και CO_2 είναι πολύ σημαντική, προκειμένου να μοντελοποιήσουμε τη διαδικασία αεριοποίησης, να προβλέψουμε την παραγωγή του αέριου σύνθεσης και να σχεδιάσουμε τους αεριοποιητές. Μέχρι και σήμερα όμως, ο μηχανισμός της αεριοποίησης εξανθρακώματος με CO_2 δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητός (λόγω των υψηλών θερμοκρασιών στις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση Boudouard, καθιστά αδύνατη την εφαρμογή φασματοσκοπικής μεθόδου για την κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης [49]). Την προσρόφηση του CO_2 από την επιφάνεια του εξανθρακώματος, ακολουθεί η εκρόφιση του CO . Οι βασικές αντιδράσεις που καθορίζουν τον ρυθμό αεριοποίησης, είναι [52, 53]:



όπου C_f είναι ο ενεργός άνθρακας, C(O) εκφράζει τα σύμπλοκα άνθρακα – οξυγόνου και k_1 , k_2 , k_3 είναι σταθερές του ρυθμού αντίδρασης κατά Arrhenius [53]. Ο ρυθμός της αντίδρασης επηρεάζεται, καθώς το CO που παράγεται αλλάζει την ‘σταθερή’ κατάσταση και μειώνει τη συγκέντρωση των συμπλόκων C(O) [52]. Αν υποθέσουμε μια ψευδο-σταθερή κατάσταση για το σύμπλοκο C(O) , τότε ο ρυθμός αεριοποίησης (r_{ch}) μπορεί να εκφραστεί με την κινητική εξίσωση Langmuir-Hinshelwood [52, 53, 54]:

$$r_{\text{ch}} = \frac{k_1 C_t p_{\text{CO}_2}}{1 + (k_2/k_3) p_{\text{CO}} + (k_1/k_3) p_{\text{CO}_2}} \quad (2.17)$$

όπου C_t το πλήθος διαθέσιμων περιοχών ενεργού άνθρακα ανα πάσα στιγμή για μια δεδομένη ποσότητα εξανθρακώματος και p_{co2} και p_{co} εκφράζει την μερική πίεση των CO_2 και CO , αντίστοιχα. Σε περίπτωση απουσίας CO , η εξίσωση παίρνει τη μορφή:

$$r_{ch} = k C_t p_{CO_2}^n A \quad (2.18)$$

Οι κινητικές παράμετροι k_1 , k_2 , k_3 και k εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, αλλά όχι από το μέγεθος του δείγματος ή το πλήθος των ατόμων ενεργού άνθρακα. Μόνο οι περιοχές ενεργού άνθρακα εξαρτώνται από την ποσότητα των καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν και την μετατροπή. Η εξίσωση για τις διαθέσιμες περιοχές ενεργού άνθρακα κατά την μετατροπή του εξανθρακώματος έχει μελετηθεί από πολλούς συγγραφείς [55 - 58] και αρκετά μοντέλα [55] έχουν προταθεί, ώστε να ληφθούν υπόψη οι διαφορές στην αντιδραστικότητα, εξαιτίας των αλλαγών στην δομή του εξανθρακώματος κατά την εξέλιξη της αεριοποίησης. Γενικά, το πλήθος των ατόμων ενεργού άνθρακα εκφράζεται ως εξής:

$$C_t = (w - w_a) f(x), \quad (2.19)$$

όπου w είναι το βάρος του εξανθρακώματος, w_a το βάρος της τέφρας και x ο βαθμός μετατροπής

$$x = \frac{w_0 - w}{w_0 - w_a} \quad (2.20)$$

w_0 είναι το βάρος του αρχικού ξηρού πυρολυθέντος δείγματος.

Συνήθως, η αντιδραστικότητα $R(s^{-1})$ ορίζεται ως :

$$R(x) = \frac{r_{ch}}{w - w_a} = \frac{dx/dt}{1 - x}, \quad (2.21)$$

όπου $r_{ch} = dw/dt$ είναι ο ρυθμός αεριοποίησης. Η αντιδραστικότητα εξαρτάται από την μετατροπή, τη θερμοκρασία και τη σύνθεση του αερίου. Καθώς η μετατροπή αυξάνεται, στα περισσότερα εξανθρακώματα από κάρβουνο, λιγνίτη και τύρφη, η αντιδραστικότητα τους μειώνεται, ενώ στα εξανθρακώματα βιομαζας αυξάνεται. Η αντιδραστικότητα σε οποιαδήποτε μετατροπή μπορεί να εκφραστεί και ως:

$$R(x) = F(x) R_{50}, \quad (2.22)$$

όπου $F(x)$ είναι ένα κανονικοποιημένο δομικό προφίλ, δηλαδή $F(50\%)=1$, και R_{50} η αντίστοιχη αντιπροσωπευτική αντιδραστικότητα. Έτσι, για το κινητικό μοντέλο L-H η αντιδραστικότητα δίνεται από την σχέση :

$$R_{50} = \frac{K_1 p_{CO_2}}{1 + a p_{CO} + b p_{CO_2}}, \quad (2.23)$$

όπου K_1 , a και b είναι κινητικοί παράμετροι που εξαρτώνται μόνο από τη θερμοκρασία. Συμφωνα με τον Arrhenius, η εξάρτηση των παραπάνω παραμέτρων με τη θερμοκρασία εκφράζεται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$\begin{aligned} K_1 &= k_{01} \exp(-E_1/RT), \\ a &= k_{0a} \exp(-E_a/RT), \\ b &= k_{0b} \exp(-E_b/RT) \end{aligned} \quad (2.24)$$

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι E_a και E_b , δεν είναι ενέργειες ενεργοποίησης, αλλά η διαφορά ενεργειών ενεργοποίησης, δηλαδή $E_a=E_2-E_3$ και $E_b=E_1-E_3$. Σε περίπτωση απουσίας του CO , η απλούστερη εκφραση του όρου αντιδραστικότητας είναι:

$$R_{50} = k_0 \exp(-E/RT) p_{CO_2}^n \quad (2.25)$$

Όταν το θερμοκρασιακό εύρος δεν είναι πολύ μεγάλο, το δομικό προφίλ $F(x)$ δεν εξαρτάται από την θερμοκρασία, ούτε από την σύνθεση του αερίου. Οι κινητικές παράμετροι, από επιλεγμένα δημοσιεύματα [52] για την αντιδραστικότητα του CO_2 , δίνουν αποτελέσματα φαινομενικών ενεργειών ενεργοποίησης με μεγάλη απόκλιση. Δηλαδή, για εξανθράκωμα βιομάζας απο 99,1 kJ/mol σε 318 kJ/mol, καθώς και για εξανθράκωμα άνθρακα απο 79kJ/mol σε 359 kJ/mol. Μερικές από τις διακυμάνσεις των τιμών μπορούν να δικαιολογηθούν από τις

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

αρχικές πειραματικές συνθήκες σε κάθε διαδικασία (φορτίο δείγματος, μέγεθος σωματιδίου, παρασκευή δείγματος) ή και από τον εξοπλισμό διεκπερέωσης του πειράματος [52].

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

3.1.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Τα δείγματα ενεργειακών καλλιεργειών που συμπεριλήφθηκαν στα πειράματα ήταν: σπόροι του φυτού “jatropha” από Ινδία, αγριαγκινάρα από Ελλάδα, ιτιά από Πολωνία (University of Warmia and Mazury in Olsztyn, Department of Plant Breeding and Seed Production), μίσχανθος από Ηνωμένο Βασίλειο (UK) και πελέτες ηλίανθου από Ελλάδα (Εταιρεία Α.Ε. Πέττας, Πάτρα). Τα δείγματα ελήφθησαν στα πλαίσια ερευνητικού προγράμματος σε συνεργασία με το ΕΚΕΤΑ, «7^ο Πρόγραμμα Πλαίσιο για την Έρευνα στην ΕΕ (FP7/2007-2013) υπό το συμβόλαιο n° 241718 EuroBiorefin».

Η διαδικασία προετοιμασίας βιομάζας για την «εξοικονόμηση» ενέργειας περιλαμβάνει α) συγκέντρωση - αποθήκευση βιομάζας, β) άλεση - τεμαχισμός σε μικρά σωματίδια και γ) ξήρανση. Η μορφή αποθήκευσης της βιομάζας μπορεί να είναι είτε chips, όταν είναι ξυλώδης, είτε μπάλες, στην περίπτωση αγροτικής προέλευσης αχυρώδους βιομάζας (π.χ. μίσχανθος, στάχυα). Ο χώρος αποθήκευσης έχει σημασία για την οικονομικότητα του σχήματος ενεργειακής παραγωγής και μπορεί να είναι ανοικτός, σε περίπτωση υψηλής θερμοκρασίας περιβάλλοντος ή ηλιοφάνειας, προκειμένου να επιτευχθεί φυσική ξήρανση της πρώτης ύλης έως ένα βαθμό. Αντιθέτως, σε περίοδο βροχοπτώσεων δεν ενδείκνυται η αποθήκευση σε εξωτερικό χώρο, καθώς η απορροφώμενη υγρασία προσθέτει επιπλέον ενεργειακές καταναλώσεις για τη διεργασία της ξήρανσης που ακολουθεί μετέπειτα [59].

Επειδή κατά την πυρόλυση και την αεριοποίηση είναι απαραίτητη η επίτευξη πολύ υψηλών ρυθμών θέρμανσης, είναι σημαντικό τα σωματίδια της βιομάζας να έχουν κατά το δυνατόν μικρότερες διαστάσεις, καθώς έτσι υπάρχει υψηλός λόγος επιφάνειας ανά μονάδα όγκου του σωματιδίου που διευκολύνει τη μεταφορά θερμότητας [60]. Αυτό εξασφαλίζεται με τη χρήση μύλων που αλέθουν την αρχική βιομάζα και την κονιορτοποιούν. Ανάλογα με το είδος του αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται, υπάρχουν διάφορα μέγιστα μεγέθη σωματιδίων που να επιτρέπουν επαρκή ρυθμό ανταλλαγής θερμότητας. Επιπλέον, τα αλεσμένα σωματίδια

διευκολύνουν την απομάκρυνση του εξανθρακώματος από τα πτητικά, προκειμένου να μην αντιδρούν δευτερογενώς [59].

Η συλλεχθείσα προς επεξεργασία βιομάζα υποβάλλεται σε ξήρανση πριν οδηγηθεί στον αντιδραστήρα. Η αφαίρεση της υγρασίας είναι απαραίτητη διότι, πρώτον απορροφά πολύ υψηλά ποσά ενέργειας με τη μορφή λανθάνουσας θερμότητας ατμοποίησης, δεύτερον, η ξήρανση αποσκοπεί στη μείωση της περιεκτικότητας του τελικού βιοελαίου σε νερό και κατ'επέκταση στην αύξηση της ενεργειακής του πυκνότητας [60]. Η ξήρανση μπορεί να επιτευχθεί είτε με φυσικό τρόπο, δηλαδή με έκθεση της βιομάζας στον ήλιο για ικανό χρονικό διάστημα, είτε με τη χρήση ρευμάτων θερμότητας (π.χ. μέσω ατμού) που παράγονται από την αξιοποίηση των παραπροϊόντων της διεργασίας (εξανθράκωμα, μόνιμα αέρια). Ο στόχος είναι η βιομάζα που εισέρχεται τον αντιδραστήρα να έχει περιεκτικότητα 5 έως 10 % w/w σε υγρασία [60]. Φυσικά, η ξήρανση απαιτεί κατανάλωση ενός ουσιώδους ποσού θερμότητας και επιβαρύνει ενεργειακά το ισοζύγιο της διεργασίας [59].

Στη παρούσα εργασία και τα πέντε δείγματα ενεργειακών φυτών, αλέστηκαν σε μαχαίρομυλο Pulverisette 15 της εταιρίας FRITSCH και με τη χρήση κοσκίνων, έγινε η διαλογή τους στην κοκκομετρία των - 250 μm .

3.1.2 ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Προσδιορισμός υγρασίας

Χρησιμοποιήθηκε αντιπροσωπευτικό δείγμα 2 g, το οποίο ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό και θερμάνθηκε για 2 ώρες στους 110°C, όπως προκύπτει και από τα πρότυπα ASTM E871. Ακολούθως, το δείγμα παρέμεινε για περίπου 30 λεπτά σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας έως ότου απέκτησε θερμοκρασία περιβάλλοντος και κατόπιν ζυγίστηκε ξανά. Κατόπιν υλοποίησης της διαδικασίας αυτής σε όλα τα δείγματα, προέκυψε η υγρασία του καθενός από την παρακάτω σχέση:

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

$\text{υγρασία}(\%) = \left[\frac{w_{\alpha\rho\chi} - w_{\tau\epsilon\lambda}}{w_{\alpha\rho\chi}} \right] 100 \quad (3.1)$	
$w_{\alpha\rho\chi}$	το αρχικό βάρος του δείγματος (σε g)
$w_{\tau\epsilon\lambda}$	το τελικό βάρος του δείγματος μετά την ξήρανση (σε g).

Προσδιορισμός τέφρας

Σύμφωνα με τα πρότυπα CEN/TS 14775, κάθε ξηρό δείγμα τέφρας (110°C) κάηκε σε θερμοκρασία 560°C, με χρόνο παραμονής 2 ωρών. Η παραγόμενη τέφρα (επί ξηρού) παρέμεινε σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας έως ότου απέκτησε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα ζυγίστηκε ξανά. Από τη σχέση που ακολουθεί προέκυψε η τέφρα κάθε ξηρού δείγματος:

$\text{τέφρα}(\%) = \left[\frac{f}{b} \right] 100 \quad (3.2)$	
f	το βάρος της τέφρας (σε g)
b	το βάρος του ξηρού δείγματος (σε g).

Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Προκειμένου να προσδιοριστούν τα πτητικά συστατικά, διενεργήθηκαν πειράματα πυρόλυσης με χρήση θερμοζυγού TGA-6 της εταιρίας Perkin Elmer. Αντιπροσωπευτική ποσότητα (περίπου 15 mg) από κάθε δείγμα τοποθετήθηκε στον υποδοχέα του θερμοζυγού. Η θερμοκρασία αυξήθηκε σταδιακά μέχρι τους 110°C, όπου παρέμεινε για 15 λεπτά έως ότου το δείγμα έχασε όλη του την υγρασία. Εν συνεχεία, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 850°C, όπου και παρέμεινε για 10 λεπτά. Σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο υπολογίσθηκε το ποσοστό των πτητικών συστατικών για κάθε ξηρό δείγμα:

$\text{πτητικά (\% επί ξηρού)} = \left[\frac{(w_{110^{\circ}\text{C}} - w_{850^{\circ}\text{C}})}{w_{110^{\circ}\text{C}}} \right] 100 \quad (3.3)$	
$w_{110^{\circ}\text{C}}$	το βάρος του δείγματος στους 110°C, (μετά την απώλεια της υγρασίας του σε mg)
$w_{850^{\circ}\text{C}}$	το τελικό βάρος του δείγματος στους 850°C (σε mg)

Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα

Από την παρακάτω σχέση προκύπτει το ποσοστό του μόνιμου άνθρακα για κάθε δείγμα επί ξηρού:

$$\text{Μόνιμος άνθρακας (\%)} = 100 - \text{τέφρα(\%)} - \text{πτητικά(\%)} \quad (3.4)$$

3.1.3 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Προσδιορισμός άνθρακα (C), υδρογόνου (H), αζώτου (N), θείου (S) και οξυγόνου (O)

Χρησιμοποιήθηκε ο αυτόματος στοιχειακός αναλυτής, τύπου Flash 2000 Series, της εταιρίας Thermo Fisher Scientific (Εικόνα 3.1) του Εργαστηρίου Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων προκειμένου να προσδιοριστούν τα στοιχεία C, H, N, S, O. Ο στοιχειακός αναλυτής έχει τη δυνατότητα προσδιορισμού των ανωτέρω στοιχείων σε στερεά και υγρά δείγματα. Στο πείραμα μας, η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε στερεά δείγματα.

Ο αναλυτής (Σχήμα 3.1), απαρτίζεται από αναλυτικό ζυγό τύπου XP6 και αυτόματο δειγματολήπτη τύπου MAS 200R συνδεδεμένο με στήλη χαλαζία, η οποία βρίσκεται σε φούρνο θερμοκρασίας 900°C με σταθερή ροή ηλίου (He) και είναι συνδεδεμένη με αέριο χρωματογράφο, ενώ ο χρωματογράφος, συνδέεται με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Ο αναλυτής λειτουργεί στα 220 V και 50 Hz.

Αφότου κάθε ένα από τα δείγματα απώλεσε την υγρασία του, ζυγίστηκε και ελήφθη από το καθένα ποσότητα της τάξης περίπου των 10 mg, η οποία τοποθετήθηκε σε κάψα κασσίτερου και κατόπιν στο δειγματολήπτη. Ο αναλυτής λειτουργεί σύμφωνα με τη βασική αρχή της δυναμικής ανάφλεξης/καύσης του δείγματος με εισαγωγή οξυγόνου. Με την έναρξη της ανάλυσης, ξεκίνησε ροή οξυγόνου στη στήλη χαλαζία και μερικά δευτερόλεπτα μετά, η κάψα κασσίτερου έπεσε στη στήλη, όπου βρέθηκε σε ένα ισχυρά οξειδωτικό περιβάλλον, κατάλληλο για την πλήρη καύση του δείγματος. Από την εξώθερμη αντίδραση του κασσίτερου με το

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

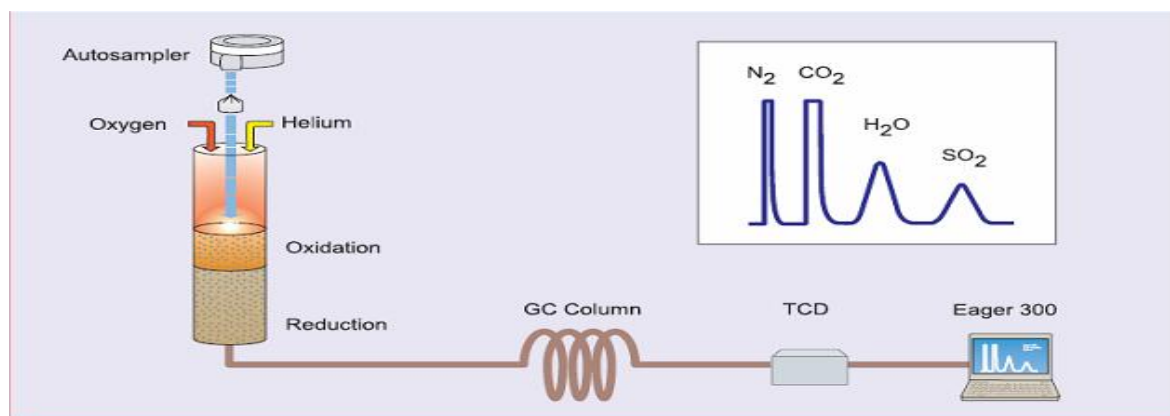
οξυγόνο ανέβηκε η θερμοκρασία στους 1800°C, όπου το δείγμα κάηκε και όλα τα στοιχεία πέρασαν στην αέρια φάση. Το ήλιο συνέβαλε στη μετάβαση των αερίων της καύσης από τη στήλη χαλαζία προς τον αέριο χρωματογράφο, περνώντας προηγουμένως από καταλυτική στήλη με σκοπό την αναγωγή των NO_x και SO₃ που τυχόν σχηματίστηκαν, σε N₂ και SO₂. Τα τέσσερα συστατικά της καύσης (N₂, CO₂, H₂O και SO₂) διαχωρίστηκαν στο χρωματογράφο και ανιχνεύτηκαν από τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Με τη βοήθεια ηλεκτρικών σημάτων του ανιχνευτή και πρέπουσας επεξεργασίας από κατάλληλο λογισμικό, υπολογίστηκαν τα τελικά ποσοστά επί τοις εκατό. αζώτου, άνθρακα, υδρογόνου και θείου που περιέχονταν στα προς εξέταση δείγματα.



Εικόνα 3.1 Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής Flash 2000 Series, της εταιρίας Thermo Fisher Scientific [61]

Δεδομένου ότι οι ποσότητες άλλων στοιχείων θεωρούνται αμελητέες, το ποσοστό του οξυγόνου υπολογίστηκε από την αφαίρεση των ποσοστών επί τοις εκατό των C, H, N, S, συμπεριλαμβανομένου του ποσοστού της τέφρας επί ξηρού, από το 100, όπως φαίνεται στην παρακάτω σχέση:

$O (\% \text{ επί ξηρού}) = 100 - [C(\%) + H(\%) + N(\%) + S(\%) + \text{τέφρα}(\%)]$	(3.5)
---	-------



Σχήμα 3.1 Διάταξη λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή [62]

3.1.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ

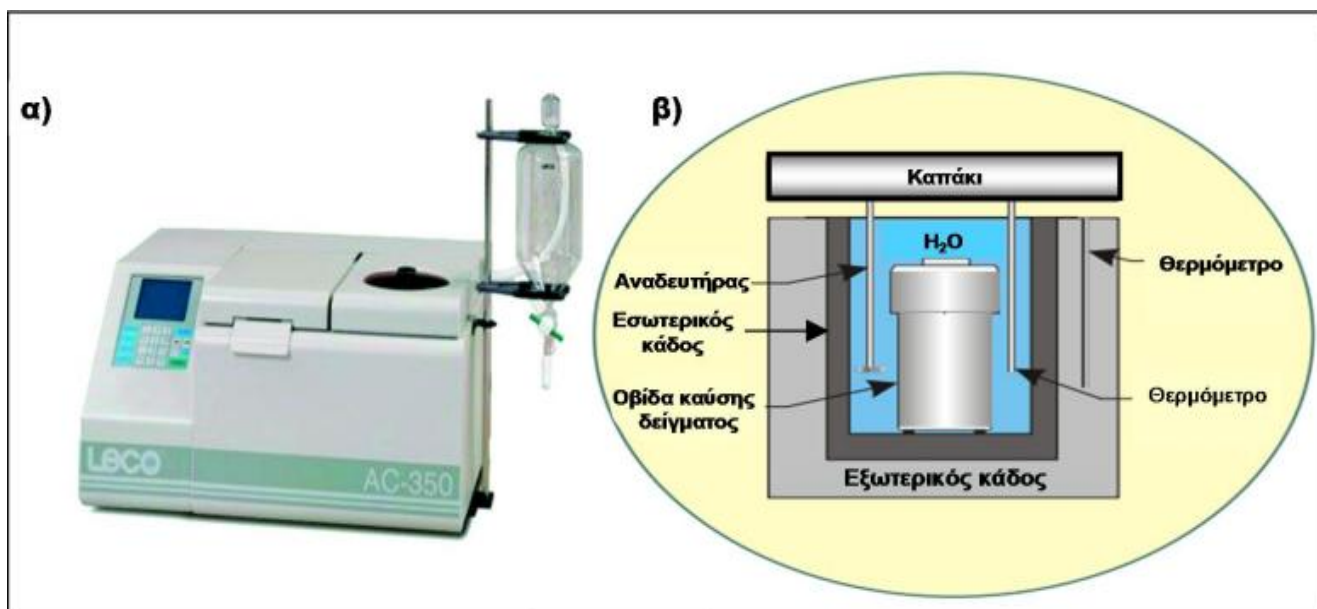
Με το αυτόματο θερμιδόμετρο τύπου AC-350, της εταιρίας Leco (Εικόνα 3.2.α), προσδιορίστηκε η θερμογόνος δύναμη όλων των δειγμάτων, στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Το θερμιδόμετρο 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 βυθισμένο στο δείγμα. Η οβίδα ασφαλίζει με ένα καπάκι περικόχλιο, στο οποίο είναι προσαρμοσμένη μια αντεπίστροφη βαλβίδα. Εξωτερικά της οβίδας έχει προστεθεί αποσταγμένο νερό με σκοπό τον περιορισμό στο ελάχιστο της ανταλλαγής θερμότητας με το περιβάλλον εξαιτίας της μεγάλης θερμοχωρητικότητας του. Το νερό προστίθεται σε κάδο με χοντρά αδιαβατικά τοιχώματα. Εξωτερικά του κάδου 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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

θερμοκρασίας χρησιμοποιείται θερμόμετρο ακρίβειας δεύτερου δεκαδικού ψηφίου. Όλη η διάταξη μέτρησης κλείνει εξωτερικά με ένα καπάκι, στο οποίο είναι στερεωμένος τόσο ο αναδευτήρας όσο και ο ηλεκτροκινητήρας. Τα διάφορα τμήματα του θερμιδόμετρου απεικονίζονται στην Εικόνα 3.2.β.

Μετά την βαθμονόμηση του θερμιδόμετρου, ποσότητα από κάθε δείγμα, της τάξης των 0.5 g, τοποθετήθηκε στην οβίδα, η οποία στη συνέχεια βυθίστηκε στο νερό, στο εσωτερικό του θερμιδόμετρου. Ακολούθησε καύση του δείγματος σε περιβάλλον καθαρού οξυγόνου και υψηλής πίεσης. Πριν την έναρξη της καύσης μετρήθηκε η θερμοκρασία του νερού που περιέβαλε την οβίδα και κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, οι μετρήσεις συνεχίστηκαν κάθε έξι λεπτά με το ηλεκτρικό θερμόμετρο. Η θερμογόνος δύναμη υπολογίστηκε από την μεταβολή της θερμοκρασίας του νερού και τυπώθηκαν τα αποτελέσματα. Η μέτρηση του θερμιδόμετρου αναφέρεται στην Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη επί ξηρού δείγματος.



Εικόνα 3.2 α) Αυτόματο θερμιδόμετρο AC – 350, της εταιρίας Leco, β) Διάταξη λειτουργίας θερμιδόμετρου [63].

3.1.5 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΕΦΡΩΝ

Φασματομετρία ακτίνων –X φθορισμού (EDS - XRF)

Για τη χημική ανάλυση τέφρας χρησιμοποιήθηκε το αυτοματοποιημένο σύστημα φασματομετρίας ακτίνων–X φθορισμού, τύπου Ranger της Bruher S2, του εργαστηρίου Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

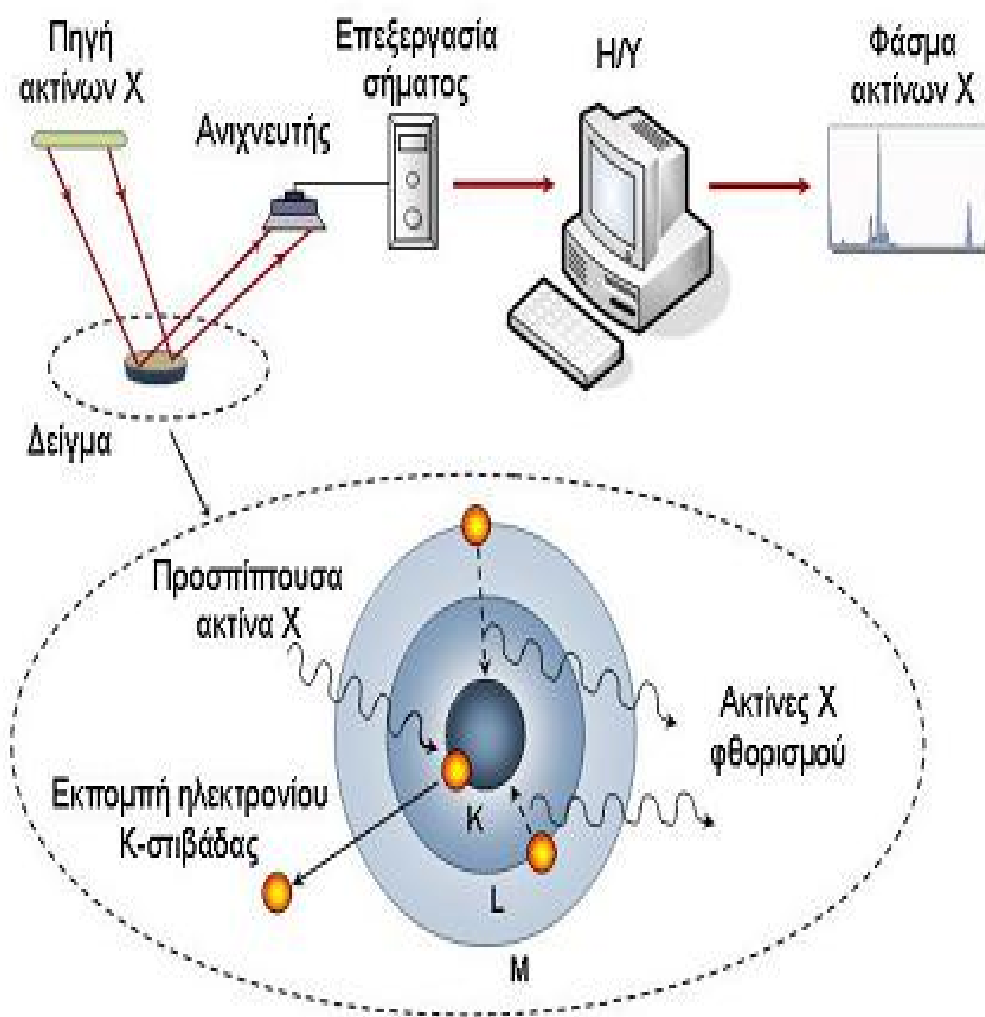
Η αρχή λειτουργίας του οργάνου είναι η εξής: όταν ένα άτομο βομβαρδιστεί με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του δεσμού των ηλεκτρονίων του, τότε εκδιώκονται ηλεκτρόνια από εσωτερικές σε εξωτερικές στοιβάδες. Αποτέλεσμα είναι η δημιουργία κενών θέσεων ηλεκτρονίων, οι οποίες στη συνέχεια καλύπτονται από ηλεκτρόνια που πέφτουν σε αυτές από τις εξωτερικές στοιβάδες. Η πλήρωση των κενών θέσεων συνοδεύεται με εκπομπή ακτίνων-X, ενέργειας ίσης με την διαφορά ενέργειας της αντίστοιχης εξωτερικής από την εσωτερική στοιβάδα. Στο φάσμα ακτίνων X ενός ατόμου που υποβάλλεται στην ανωτέρω διαδικασία, εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών. Η ενεργειακή θέση των κορυφών οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή τους προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημι-ποσοτική ή ποσοτική ανάλυση). Η διέγερση του δείγματος για εκπομπή ακτίνων-X γίνεται με ειδικές λυχνίες ακτίνων-X, ενέργειας πολλαπλάσιας αυτής που θέλουμε να διεγείρουμε. Η γεωμετρία του φασματόμετρου ακτίνων-X φαίνεται σχηματικά στην Σχήμα 3.2.

Το δείγμα διεγείρεται και στη συνέχεια εκπέμπει ακτίνες-X των στοιχείων που το αποτελούν. Ο ποσοτικός προσδιορισμός γίνεται με βάση τον διαχωρισμό της ενέργειας σε κατάλληλο πολυδιάυλο αναλυτή ενώ χρησιμοποιούνται πρότυπα δείγματα για την κατασκευή καμπύλης αναφοράς.

Το αναλυόμενο δείγμα, αφού κονιοποιηθεί και διαμορφωθεί με τη βοήθεια υδραυλικής πρέσας σε δισκίο, βομβαρδίζεται με ακτίνες– X ειδικής λυχνίας Pd. Έτσι διεγείρεται και στη συνέχεια εκπέμπει ακτίνες-X των στοιχείων που το αποτελούν. Η ομοιογένεια του δείγματος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

είναι σημαντικός παράγοντας για την ποιότητα της ανάλυσης. Η ξήρανση των δισκίων είναι απαραίτητη εφόσον το ποσοστό υγρασίας ανέρχεται σε 20%, λόγω των αλλαγών που προκαλούνται στη μήτρα του δείγματος.



Σχήμα 3.2 Αρχή λειτουργίας της μεθόδου και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF [65]

3.2 ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε η θερμοβαρυτομετρική (TG) ανάλυση, για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης των δειγμάτων και της κινητικής φυσικοχημικών δράσεων που εμφανίστηκαν κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων πυρόλυσης/αεριοποίησης στο θερμοζυγό. Η ανάλυση αυτή δίνει τη δυνατότητα για μελέτη πλήθους φυσικών και χημικών φαινομένων, με μοναδική προϋπόθεση να συνοδεύονται από μεταβολή της μάζας του δείγματος. Εκτός αυτού, με τη σύνδεση του θερμοζυγού με το φασματογράφο μάζας (TG – MS) επιτύχαμε την συλλογή περισσότερων πληροφοριών και συγκεκριμένα τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων που περιέχονταν στα εκλύόμενα κατά τις διεργασίες πυρόλυσης.

3.2.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ

Η θερμοβαρυτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του θερμοζυγού τύπου TGA 6, της εταιρίας Perkin Elmer (Εικόνα 3.3), στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Τα βασικά μέρη του θερμοζυγού είναι τα συστήματα θέρμανσης, ψύξης και μέτρησης σήματος.



Εικόνα 3.3 Θερμοζυγός Pyris 6 TGA, της εταιρίας Perkin Elmer [66]

Το σύστημα θέρμανσης αποτελείται από τη βασική κατασκευή και το σύστημα θερμοκρασιακού ελέγχου. Η βασική κατασκευή αποτελείται από κυλινδρικό αλουμινένιο φούρνο, η θερμοκρασιακή κλίμακα λειτουργίας του οποίου είναι από 0 έως 1000°C με ακρίβεια

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

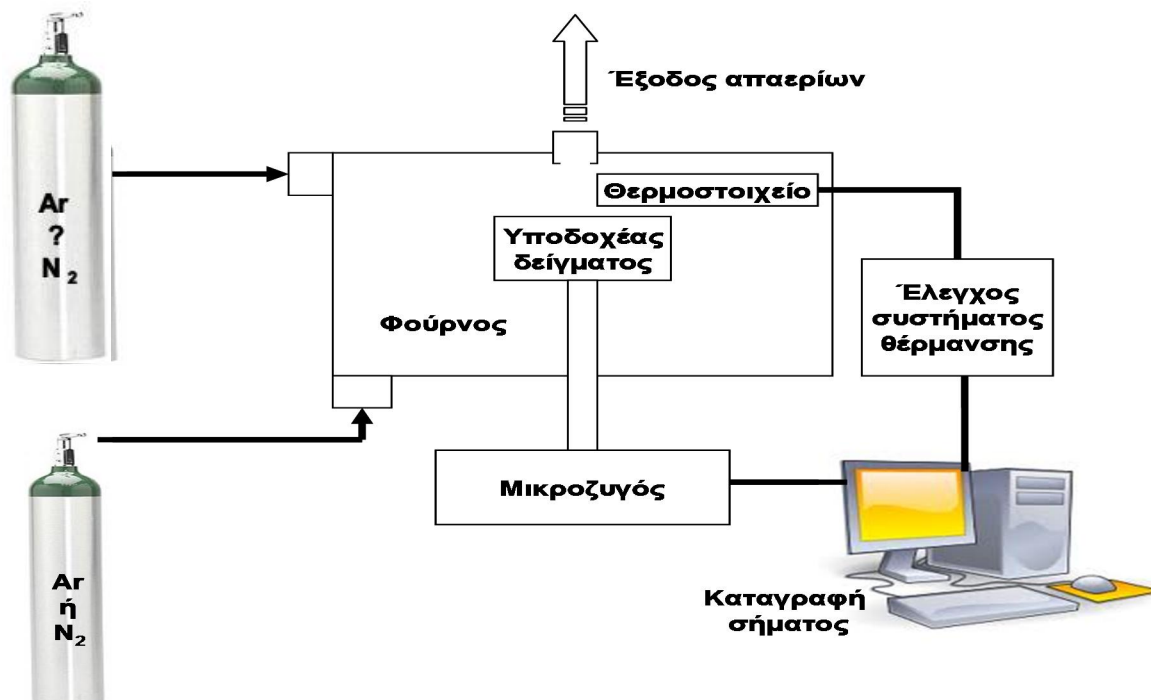
2°C και ο ρυθμός θέρμανσης κυμαίνεται από 0 έως 100°C/min. Το σύστημα θερμοκρασιακού ελέγχου περιλαμβάνει θερμοστοιχείο, το οποίο αποτελείται από έναν αισθητήρα χρωμίου/αλουμινίου και βρίσκεται στο εσωτερικό του φούρνου.

Ολόκληρη η διάταξη του συστήματος θέρμανσης περιβάλλεται από το σύστημα αυτόματης ψύξης, το οποίο αποτελείται από ένα σωλήνα που περιελίσσεται γύρω από το φούρνο χρησιμοποιώντας νερό ως ψυκτικό μέσο.

Όλο το παραπάνω σύστημα είναι θερμικά μονωμένο και συνδέεται με το σύστημα μέτρησης σήματος, το οποίο αποτελείται από ένα ηλεκτρονικό μικροζυγό. Το δείγμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα και κατόπιν στον υποδοχέα μέσα στο φούρνο. Ο υποδοχέας συνδέεται με το ζυγό μέσω ενός βραχίονα με δύο μέρη, ο οποίος αντισταθμίζεται από ένα απόβαρο. Ο βραχίονας στηρίζεται σε ηλεκτρικό πηνίο που βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο. Η θέση του βραχίονα υπολογίζεται από ένα οπτικό αισθητήρα και οποιαδήποτε εκτροπή προκαλεί παροχή ρεύματος στο πηνίο (ρευματοδότηση του πηνίου). Η σχετική αλλαγή θέσης του βραχίονα, σε σχέση με τη θέση αναφοράς, προσδιορίζει τη μέτρηση της μάζας του δείγματος κατά τη διάρκεια της θέρμανσής του. Η θέρμανση του δείγματος γίνεται με συνδυασμό ακτινοβολίας και βεβιασμένης κυκλοφορίας μέσω του φέροντος αερίου που διασχίζει το χώρο.

Ο μικροζυγός και το σύστημα θέρμανσης είναι συνδεδεμένα με ηλεκτρονικό υπολογιστή (Σχήμα 3.3). Ο υπολογιστής καταγράφει το σήμα από το μικροζυγό και ελέγχει τη λειτουργία του θερμοζυγού και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού (Pyris, της Perkin Elmer), τα αποτελέσματα που προκύπτουν έχουν τη μορφή γραφημάτων στα οποία απεικονίζεται η μάζα (TG καμπύλες), καθώς και ο ρυθμός μεταβολής της μάζας (DTG καμπύλες - Differential Thermogravimetry) του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου ανάλυσης.

Τα αέρια που χρησιμοποιούνται χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: στα αέρια της ατμόσφαιρας της αντίδρασης, τα οποία εισέρχονται από το επάνω τμήμα του θερμοζυγού και στα αέρια του ζυγού, τα οποία εισέρχονται από το κάτω τμήμα του θερμοζυγού και παρασύρουν τα εκλυόμενα από τις διεργασίες πυρόλυσης, αεροποίησης ή καύσης αέρια, ανερχόμενα σε ομοπαράλληλη ροή, έξω από το θερμοζυγό για την προστασία του ευαίσθητου μικροζυγού.»



Σχήμα 3.3 Διάταξη λειτουργίας θερμοζυγού [63]

Μεθοδολογία Πειράματος

Βασική προϋπόθεση πριν την έναρξη της διαδικασίας θερμοβαρυτικής ανάλυσης υπήρξε ο προσδιορισμός βασικών παραμέτρων του πειράματος. Βασική παράμετρος ήταν η κοκκομετρία του δείγματος, δεδομένου ότι, όσο πιο μικρή είναι η κοκκομετρία, τόσο πιο μεγάλος είναι ο λόγος ενεργής επιφάνειας προς όγκο. Επίσης, η ποσότητα του δείγματος στο δειγματοφορέα, αποτελεί έναν ακόμη καθοριστικό παράγοντα. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν μεγέθη κόκκων μικρότερα των 250 μm και ποσότητα δείγματος στον δειγματοφορέα περίπου 15 mg. Τα ανωτέρω δείγματα υπέστησαν αρχικά πυρόλυση και στη συνέχεια το εξανθράκωμα αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για την εκτέλεση των πειραμάτων πυρόλυσης τα βήματα ήταν τα εξής:

- Τοποθέτηση άδειας κεραμικής κάψας μέσα στο φούρνο και μηδενισμός του ηλεκτρονικού μικροζυγού
- Τοποθέτηση ποσότητας 15mg περίπου στην κεραμική κάψα η οποία εισάγεται στον θερμοζυγό και αποθήκευση τιμής από το πρόγραμμα του οργάνου ως αρχικό βάρος δείγματος
- Ρύθμιση της μονάδας ελέγχου του θερμοζυγού για να ακολουθήσει τα βήματα :
 - Θέρμανση από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 110°C με ρυθμό 10°C/min και παραμονή του δείγματος σε αυτή τη θερμοκρασία για 30 min ώστε να απωλέσει την περιέχουσα υγρασία
 - Θέρμανση από τους 110°C στους 850°C με ρυθμό 10°C/min και παραμονή του σε αυτή την θερμοκρασία για 15min
 - Ψύξη του δείγματος έως ότου η θερμοκρασία του οργάνου επέστρεψε στην θερμοκρασία περιβάλλοντος
- Εισαγωγή αέριου αργού, με ροή 35mL/min από την πάνω είσοδο και 40mL/min από την κάτω είσοδο.
- Έναρξη της διαδικασίας θέρμανσης του δείγματος σύμφωνα με τις παραμέτρους που δόθηκαν στην μονάδα ελέγχου του θερμοζυγού.

Για την εκτέλεση των πειραμάτων αεριοποίησης τα βήματα ήταν τα εξής:

- Ζύγιση της ποσότητας του δείγματος που “απέμεινε” στην κεραμική κάψα μετά την πυρόλυση του και αποθήκευση της τιμής από το πρόγραμμα του οργάνου ως αρχικό βάρος του δείγματος
- Ρύθμιση της μονάδας ελέγχου του θερμοζυγού για να ακολουθήσει τα βήματα :
 - Θέρμανση από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 950°C με ρυθμό 10°C/min και παραμονή του δείγματος σε αυτή τη θερμοκρασία για 10 min

- Ψύξη του δείγματος υπό ροή αργού έως ότου η θερμοκρασία του οργάνου επιστρέψει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος
- Εισαγωγή αέριου αντίδρασης CO₂, με ροή 25mL/min, πριν την εκίνηση του πειράματος, για 20 περίπου λεπτά, προκειμένου να απομακρυνθεί τυχόν άλλο εναπομείναν αέριο.
- Έναρξη της διαδικασίας θέρμανσης του δείγματος, σύμφωνα με τις παραμέτρους που δόθηκαν στην μονάδα ελέγχου του θερμοζυγού.

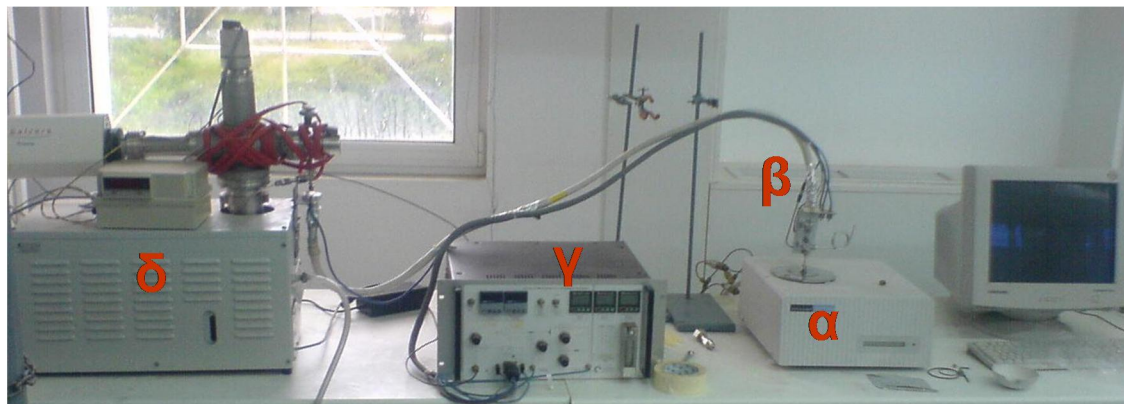
3.2.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΘΕΡΜΟΖΥΓΟΥ-ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΟΥ ΜΑΖΑΣ (TG-MS)

Περιγραφή εξοπλισμού

Στην Εικόνα 3.4 που ακολουθεί απεικονίζεται η διάταξη θερμοζυγού – φασματογράφου μάζας (TG – MS) του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και ο φασματογράφος μάζας που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου QuadstarTM QMS 422, της εταιρίας Balzers.

Τα συστήματα TG – MS αποτελούνται κυρίως από τρία μέρη, α) το θερμοζυγό (TG) που αποτελεί το στάδιο θερμικής καταπόνησης του υλικού, β) το σύστημα διασύνδεσης του θερμοζυγού με το φασματογράφο μάζας και γ) το φασματογράφο μάζας (MS), που αποτελεί και το στάδιο ανάλυσης των αερίων.

Το σύστημα σύνδεσης του θερμοζυγού με το φασματογράφο μάζας συνίσταται από δύο μέρη: την θερμαινόμενη τριχοειδή στήλη μεταφοράς των αερίων στο φασματογράφο, περικλειόμενη από μανδύα και τον ειδικά σχεδιασμένο σύνδεσμο (interface) (Εικόνα 3.5), τα οποία συμβάλλουν στη μεταφορά 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 στο Σχήμα 3.4.

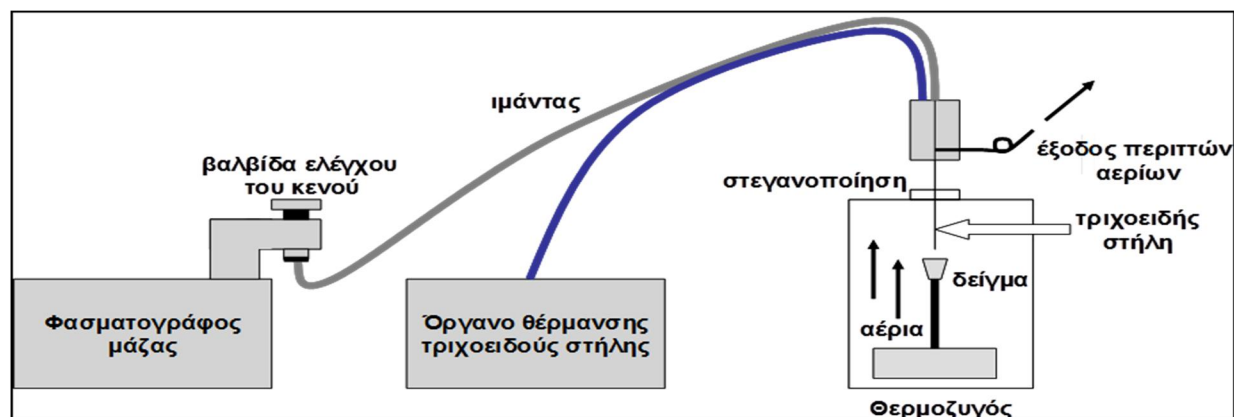


Εικόνα 3.4 Σύνδεση θερμοζυγού και φασματογράφου μάζας (TG – MS). Διακρίνονται: α) ο θερμοζυγός, β) ο σύνδεσμος μεταφοράς των αερίων, γ) το όργανο θέρμανσης της τριχοειδούς στήλης και δ) ο φασματογράφος μάζας [63]



Εικόνα 3.5 Σύνδεσμος (interface) μεταφοράς των αερίων από το θερμοζυγό στον φασματογράφο μάζας [63]

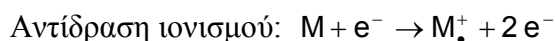
Το όλο σύστημα σύνδεσης είναι καταλλήλως στεγανοποιημένο, έτσι ώστε να μην εισχωρούν στο φούρνο αέρια από την ατμόσφαιρα και στη στήλη να εισέρχονται μόνο τα εκλυόμενα αέρια από τις διεργασίες στο θερμοζυγό. Στην είσοδο του φασματογράφου μάζας υπάρχει μικρομετρική βαλβίδα ρύθμισης της παροχής και κατ'επέκταση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



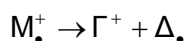
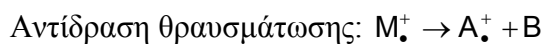
Σχήμα 3.4 Διάταξη λειτουργίας συστήματος θερμοζυγού - φασματογράφου μάζας (TG – MS) [63].

Ο φασματογράφος μάζας αποτελείται από το χώρο ιονισμού των αερίων, το σύστημα διαχωρισμού ιόντων (αναλυτής μάζας) και το σύστημα ανίχνευσης (ηλεκτρονικός πολλαπλασιαστής).

Η αρχή λειτουργίας του φασματογράφου είναι: Μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας βομβαρδίζει το αέριο, το οποίο λαμβάνει χώρα στο χώρο ιονισμού υπό κενό. Κατά αυτό τον τρόπο τα μόρια (M) του αερίου διεγείρονται και αποβάλλουν ένα ηλεκτρόνιο (e^-), μετατρέπονται συνεπώς σε θετικά φορτισμένες ρίζες (M^+).



Η ενέργεια όμως που προσδίδεται στα ιονισμένα μόρια από την δέσμη των ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ιονισμού τους, με αποτέλεσμα τα θετικά ιόντα που προκύπτουν να έχουν μεγάλο ενεργειακό περιεχόμενο. Ενώ, σε επόμενο στάδιο προκαλείται η διάσπασή τους σε θραύσματα μέσω μονομοριακών αντιδράσεων. Στην πρώτη αντίδραση θραυσμάτωσης το μοριακό ιόν διασπάται προς μια νέα θετικά φορτισμένη ρίζα (A^+) και ένα ουδέτερο μόριο (B), ενώ στη δεύτερη αντίδραση παράγονται ένα φορτισμένο ιόν (Γ^+) και μια ρίζα (Δ).



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Προκειμένου να προκύψουν μόνο μονομοριακές αντιδράσεις και όχι αντιδράσεις μεταξύ των μορίων της ένωσης (διαμοριακές), απαραίτητη κρίνεται η ύπαρξη υψηλού κενού στο χώρο ιονισμού. Τα θετικά ιόντα και τα θραύσματα επιταχύνονται με τη βοήθεια ηλεκτρικού πεδίου και οδηγούνται προς το σύστημα διαχωρισμού, ενώ τα υπόλοιπα μόρια που δεν ιονίστηκαν (μόνο το 1% των μορίων του δείγματος ιονίζεται) απομακρύνονται με τη βοήθεια αντλίας.

Στο σύστημα διαχωρισμού διακρίνουμε τον τετραπολικό αναλυτή μάζας, ο οποίος διαχωρίζει τα ιόντα ανάλογα με το λόγο μάζα προς φορτίο. Ο τετραπολικός αναλυτής απαρτίζεται από μια διάταξη τεσσάρων ράβδων υπερβολικής ή κυκλικής διατομής, στις οποίες εφαρμόζεται μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Ορισμένα από τα ιόντα που εισάγονται στο χώρο ανάμεσα στις ράβδους, υφίστανται ταλάντωση περιορισμένου πλάτους ενώ άλλα όχι, εξαιτίας της επίδρασης του μεταβαλλόμενου πεδίου. Τα πρώτα ακολουθούν μια σταθερή διαδρομή και εξέρχονται από το χώρο των ράβδων, ενώ τα άλλα ακολουθούν μια ασταθή διαδρομή, όπου το πολύ μεγάλο πλάτος ταλάντωσης τα αναγκάζει να συγκρουσθούν και να μην εξέλθουν από το χώρο ιονισμού.

Μετά το διαχωρισμό αυτό, τα ιόντα εισέρχονται στον ανιχνευτή Channeltron (ηλεκτρονικό πολλαπλασιαστή), όπου καταγράφεται η έντασή τους. Ο ηλεκτρονικός πολλαπλασιαστής διαθέτει κύρια κάθοδο κατάλληλη για την ανίχνευση ιόντων. Το σήμα του ανιχνευτή ενισχύεται, φιλτράρεται και μετατρέπεται σε ψηφιακό, ώστε να επεξεργαστεί από ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Μεθοδολογία Πειράματος

Για τη διενέργεια των πειραμάτων πυρόλυσης χρησιμοποιήθηκε η διάταξη, όπως περιγράφηκε ανωτέρω. Ειδικότερα, πριν την έναρξη κάθε πειράματος στο θερμοζυγό, πραγματοποιήθηκε θέρμανση της τριχοειδούς στήλης και του συνδέσμου μεταφοράς σε θερμοκρασία 100 °C, 3 λεπτά έπειτα θέρμανση της τριχοειδούς στήλης στους 165⁰C και του συνδέσμου μεταφοράς στους 190⁰C. Κατ' αυτό τον τρόπο, τα αέρια συμπυκνώματα της υπό μελέτη αντίδρασης πυρόλυσης, ή αυτά που τυχόν παρέμειναν από προηγούμενα πειράματα στη στήλη, καθώς και η υγρασία, 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 ($3 \cdot 10^{-6}$ mbar).

Το αέριο ατμόσφαιρας της αντίδρασης που χρησιμοποιήθηκε στο θερμοζυγό ήταν το αργό (Ar). Στα πειράματα TG-MS, δεν χρησιμοποιήθηκε το άζωτο, διότι 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.

Στη συνέχεια, το δείγμα τοποθετήθηκε στο θερμοζυγό και πραγματοποιήθηκε το πείραμα. Κατά τη διάρκεια του πειράματος, 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.

3.2.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτικής ανάλυσης κατά την πυρόλυση αποτυπώθηκαν σε θερμογραφήματα, δηλαδή διαγράμματα 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.

Από την επεξεργασία των θερμογραφημάτων πυρόλυσης προσδιορίστηκε το περιεχόμενο των δειγμάτων σε πτητική ύλη και μόνιμο άνθρακα, όπως περιγράφηκε κατά την προσεγγιστική ανάλυση στην Ενότητα 3.1.2.

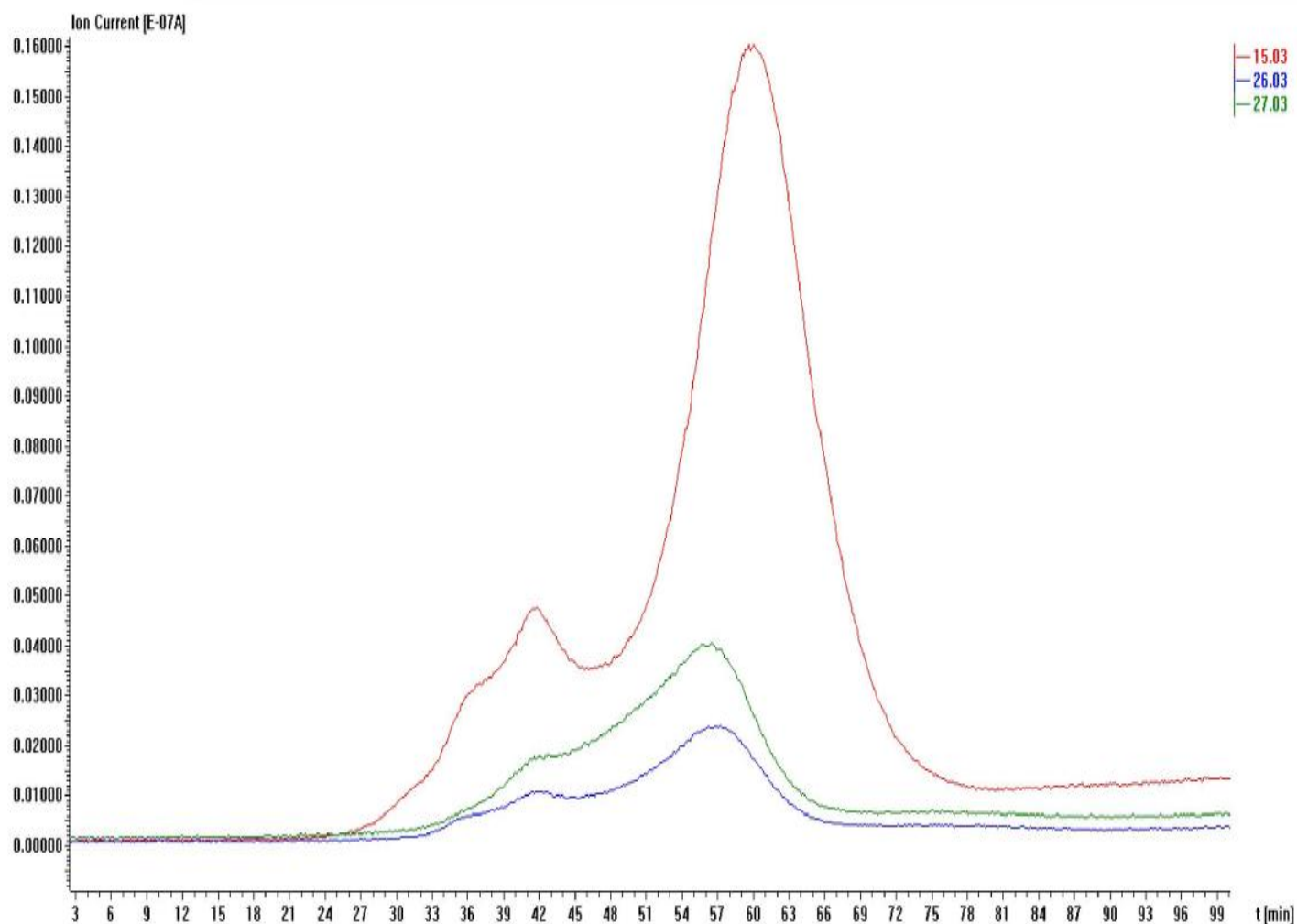
Ποιοτικός προσδιορισμός των εκλυόμενων αερίων βάσει των γραφημάτων TG-MS

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 3.1 με διαφορετικά χρώματα αντιστοιχούν σε διαφορετική μάζα

(M.B.) η κάθε μια. Ο ποιοτικός προσδιορισμός, δηλαδή η αντιστοίχιση κάθε μάζας στη σωστή μοριακή ένωση, έγινε με τη βοήθεια του πίνακα αναφοράς (Πίνακας 3.2).

Όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 3.2.2, 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. Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζεται η κατανομή των θραυσμάτων κάθε αερίου στα διάφορα μοριακά βάρη, καθώς και η έντασή τους. Το μοριακό βάρος (M.B.) στο οποίο παρατηρείται η μεγαλύτερη ένταση είναι και η πιο αντιπροσωπευτική για κάθε αέριο καθώς σε αυτήν κατανέμεται το μεγαλύτερο ποσοστό των θραυσμάτων του. Στο M.B. αυτό 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 CO₂ αποδόθηκε στο μοριακό βάρος 44 και το H₂ στο 2. Το CO επιλέχθηκε να αντιστοιχεί στο 28, καθώς η συνεισφορά του N₂ και του CO₂ στην συγκεκριμένη κορυφή είναι αμελητέα συγκριτικά με την ποσότητα του CO. Το μοριακό βάρος 15 χαρακτηρίζει το CH₄, καθώς το C₃H₈ που παρουσιάζει σημαντική τιμή έντασης (39.0) στο ίδιο M.B. αποτελεί πολύ μικρή ποσότητα στο απαέριο, συγκρινόμενο με το CH₄. Η ομάδα των υδρογονανθράκων C₂-C₃ επιλέχθηκε να αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος 25, ενώ οι υδρογονάνθρακες C₂-C₄ στα μοριακά βάρη 26, 27, όπου οι υδρογονάνθρακες δίνουν ικανοποιητικές τιμές έντασης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Διάγραμμα 3.1 Γράφηματα TG – MS για την πυρόλυση της Αγριαγκινάρας, στο περιβάλλον του προγράμματος Quadstar 422. Στον x-άξονα απεικονίζεται ο χρόνος (κύκλοι), στον y-άξονα απεικονίζεται η ένταση (A) και στη χρωματική κλίμακα απεικονίζονται οι τιμές μάζας των αερίων, που για το παρόν σχήμα ενδεικτικά είναι οι $[C_xH_y]_{MB27}$ (πράσινο), οι $[C_xH_y]_{MB26}$ (μπλέ) και το CH_4 (κόκκινο).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Πίνακας 3.2 Αντιστοίχιση αερίων σε μοριακά βάρη σύμφωνα με την ένταση των θραυσμάτων τους.

AEPIA \ M.B.	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													37.0					
N2O					12.9		5.0								10.8		31.1										100.0								
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																			

Ποσοτικός προσδιορισμός των εκλυόμενων αερίων βάσει των γραφημάτων TG - MS

Με βάση τα διαγράμματα έντασης-χρόνου (φασματογραφήματα), έγινε ο ποσοτικός προσδιορισμός των μορίων κάθε ένωσης που περιλαμβάνονταν στο απαέριο. Κατά τον προσδιορισμό αυτό, υπολογίστηκε ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles συναρτήσει του χρόνου ανά mg ξηρού δείγματος. 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:

$$\frac{dn}{dt} = CF \times I \quad (3.7)$$

όπου $\frac{dn}{dt}$ ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles συναρτήσει του χρόνου, I 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. Όπως φαίνεται και από τη σχέση 3.7, η απόκριση του φασματογράφου μάζας είναι ανάλογη με το ρυθμό απώλειας βάρους κάθε αερίου, όπως αυτός καταγράφεται στο θερμοζυγό. Επομένως, ποιοτικά η μορφή του γραφήματος απόκρισης του φασματογράφου (TG – MS) πρέπει να είναι ίδια με τη μορφή της DTG καμπύλης απόκρισης του θερμοζυγού, πράγμα που επαληθεύεται και πειραματικά.

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 πυρόλυσης αποτελεσμάτων. Για το συντελεστή βαθμονόμησης CF_i κάθε αέριας ένωσης (i) ισχύουν τα εξής:

$$C_i = \frac{dn_i}{dn_{total}} \Leftrightarrow dn_i = C_i \times dn_{total} \Leftrightarrow \frac{dn_i}{dt} = C_i \times \frac{dn_{total}}{dt} \Leftrightarrow CF_i \times I = C_i \times \frac{dn_{total}}{dt} \Leftrightarrow$$

$$CF_i = \frac{C_i}{I} \times \frac{dn_{total}}{dt} \quad (3.8)$$

όπου C_i η στιγμιαία συγκέντρωση κάθε αέριας ένωσης στο μίγμα (% v/v), dn_i και dn_{total} ο αριθμός των moles κάθε αέριας ένωσης και των συνολικών moles, αντίστοιχα, που φτάνουν στο φασμαγράφο 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 βάση της σχέσης (3.8). Το κλάσμα $\frac{dn_{total}}{dt}$ δεν μεταβάλλεται μεταξύ των διαδοχικών βαθμονομήσεων των υπό εξέταση αερίων, εφόσον οι συνθήκες βαθμονόμησης (θερμοκρασία, πίεση εισόδου, ροές, είδος αερίου balance) είναι πανομοιότυπες για κάθε πρότυπο μίγμα.

γ) Διαιρώντας το ρυθμό μεταβολής των moles (σχέση 3.7) 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.

3.3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

3.3.1 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Το εγχείρημα της μοντελοποίησης ως προς την κινητικότητα των αντιδράσεων τόσο της πυρόλυσης όσο και της αεριοποίησης, περικλείει δυσκολίες, δεδομένου της πολυπλοκότητας

των αντιδράσεων, της σύστασης και δομής των υλικών, της ετερογένειας των σωματιδίων, του μεγάλου αριθμού προϊόντων ενώσεων και ενδιάμεσων, των δυσκολιών απομόνωσης πολλών από αυτά τα προϊόντα, της παρουσίας δευτερογενών αντιδράσεων και της σημαντικής εξάρτησης των πειραματικών αποτελεσμάτων από τις πειραματικές συνθήκες.

Το πιο ρεαλιστικό μοντέλο για την κινητική ανάλυση πυρόλυσης της βιομάζας είναι το μοντέλο των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων (Ενότητα 2.2.3). 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, της κυτταρίνης και της λιγνίνης.

Για τις αντιδράσεις αποσύνθεσης των συστατικών της βιομάζας, η μετατροπή της μάζας και ο ρυθμός μετατροπής της περιγράφονται από τις παρακάτω εξισώσεις.

$$m = 1 - \sum c_i a_i \quad (3.9)$$

$$-\frac{dm}{dt} = \sum c_i \frac{da_i}{dt} \quad (3.10)$$

όπου $i = 1,2,3$

m η στιγμιαία συνολική μάζα της βιομάζας,

ενώ η συνεισφορά κάθε επιμέρους αντίδρασης στην συνολική απώλεια μάζας δίνεται από τη σχέση:

$$c_i = \frac{m_{oi} - m_{chari}}{m_o - m_{char}} \quad (3.11)$$

όπου m_i η στιγμιαία μάζα του συστατικού i και m_{oi} η αρχική μάζα του συστατικού i .

Η μετατροπή της αντίδρασης ορίζεται ως:

$$a_i = \frac{m_{oi} - m_i}{m_{oi} - m_{chari}} \quad (3.12)$$

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

ο ρυθμός μετατροπής του κάθε συστατικού δίνεται από την σχέση

$$\frac{da_i}{dt} = k_i(1 - a_i) \quad (3.13)$$

όπου k_i η εξίσωση Arrhenius

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (3.14)$$

άρα ο συνολικός ρυθμός απώλειας μάζας υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\left[-\frac{dm}{dt}\right]_{\text{calc}} = (m_0 - m_{\text{char}}) \sum c_i \left(\frac{da_i}{dt}\right) \quad (3.15)$$

Για την κινητική ανάλυση της αεριοποίησης η αντιδραστικότητα της πυρολυόμενης βιομάζας (του εξανθρακώματος) περιγράφεται από N παράλληλες αντιδράσεις νιοστής τάξης. Η συνολική απώλεια μάζας και ο ρυθμός απώλειας της μάζας υπολογίζονται από τις εξισώσεις (3.9) και (3.10) με $i = 1, 2, 3, \dots, N$, ενώ ο ρυθμός αποσύνθεσης του κάθε συστατικού ξεχωριστά δίνεται από την σχέση

$$\frac{da_i}{dt} = k_i(1 - a_i)^n \quad (3.16)$$

όπου n : η τάξη της αντίδρασης i

$$i = 1, 2, 3, \dots, N - 1$$

και τέλος, ο ρυθμός αεριοποίησης (r_c) αποδίδεται από την σχέση:

$$r_c = A \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) x_{\text{CO}_2}^v (1 - a_i)^{n_N} \quad (3.17)$$

$$\text{με} \quad x_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P} \quad (3.18)$$

όπου:

P_{CO_2} : η μερική πίεση του CO_2 (για τα συγκεκριμένα πειράματα ίση με τη συνολική πίεση)

P : η συνολική πίεση του συστήματος

v : η τάξη της αντίδρασης όσον αφορά την μερική πίεση του CO_2 .

n_N : η τάξη της τελευταίας αντίδρασης για $i=N$

3.3.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

Ο υπολογισμός των κινητικών παραμέτρων έγινε με τη βοήθεια του εμπορικού πακέτου Netzsch Kinetic 2. Υπολογίστηκαν οι παράμετροι όπως η τάξη της αντίδρασης, η συνεισφορά της κάθε επιμέρους αντίδρασης, η ενέργεια ενεργοποίησης, αλλά και ο προεκθετικός παράγοντας.

Στόχος της μοντελοποίησης ήταν η εύρεση των βέλτιστων τιμών για τις κινητικές παραμέτρους που αναφέρθηκαν (A_i , E_i , c_i , n_i) και η ελαχιστοποίηση του σφάλματος μεταξύ πειραματικών και υπολογιστικών τιμών.

Επειδή πρόκειται για ένα πολυπαραμετρικό πρόβλημα βελτιστοποίησης αρκετών μη γραμμικών παραμέτρων, η καλή εκτίμηση των αρχικών τιμών E_i , A_i , c_i και n_i , για κάθε μια από τις μερικές αντιδράσεις, παίζει σημαντικό ρόλο προκειμένου να εξασφαλιστεί η σύγκλιση του αλγόριθμου. Εξετάζοντας το προφίλ DTG, αναζητούνται περιοχές (θερμοκρασιακά εύρη) όπου εμφανίζονται κυρτώσεις. Στις περιοχές αυτές γίνεται η υπόθεση ότι λαμβάνει χώρα μερική αντίδραση του κάθε συστατικού και με τη βοήθεια του Netzsch Kinetic2 υπολογίστηκαν με παλινδρόμηση οι αρχικές τιμές E_i , A_i , c_i και n_i .

Ακολούθησε η διαδικασία βελτιστοποίησης (optimization) για την εύρεση των τελικών βέλτιστων τιμών A_i , E_i , c_i , n_i που ελαχιστοποιούν την αντικειμενική συνάρτηση O.F. :

$$O.F. = \sum \left[\left(\left(\frac{dm}{dt} \right)_{calc} - \left(\frac{dm}{dt} \right)_{exp} \right)^2 \right] \rightarrow \min \quad (3.19)$$

Και τέλος, υπολογίστηκε η απόκλιση :

$$deviation(\%) = 100 \frac{\sqrt{O.F. / (z - N)}}{\max \left[\left(\frac{dm}{dt} \right)_{(m_0 - m_{char})} \right]_{exp}} \quad (3.20)$$

όπου O.F.: η μαθηματική έκφραση της αντικειμενικής συνάρτησης

(Objective Function)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

z : το πλήθος των μετρήσεων για την καταγραφή θερμογραφήματος

N : ο αριθμός των «ανεξάρτητων» παραμέτρων, δηλαδή το πλήθος των E , A , c μείον ένα. Δηλαδή, ανάλογα τον αριθμό των επιμέρους αντιδράσεων

$$N = [3 \cdot (\text{πλήθος αντιδράσεων})] - 1$$

αφού $c_1 + c_2 + \dots + c_{\text{τελικό}} = 1$.

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΧΟΛΙΑ

4.1 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

4.1.1 ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ, ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ, ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ

Προσεγγιστική ανάλυση

Από την προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων που παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1 παρατηρούμε ότι το ποσοστό υγρασίας κυμαίνεται από 7 – 11 (%) με τη μικρότερη τιμή να αντιστοιχεί στην “jatropha” και την μεγαλύτερη στην αγριαγκινάρα. Τα πτητικά συστατικά (οργανική καύσιμη ύλη) των δειγμάτων κινούνται σε υψηλά ποσοστά 60 – 80 (%), ενώ η περιεκτικότητά τους σε μόνιμο άνθρακα από 15 – 21 (%). Η περιεκτικότητα σε τέφρα της αγριαγκινάρας και των πελετών ηλίανθου είναι υψηλή.

Πίνακας 4.1 Προσεγγιστική ανάλυση δειγμάτων

Δείγμα	Υγρασία (%)	Πτητικά (% επί ξηρού)	Μόνιμος άνθρακας (% επί ξηρού)	Τέφρα (% επί ξηρού)
“Jatropha”	7.19	69.10	20.75	10.15
Αγριαγκινάρα	10.97	64.74	17.39	17.87
Ιτιά	8.58	75.48	20.43	4.09
Μίσχανθος	8.68	80.64	15.00	4.36
Πελέτες Ηλίανθου	8.04	67.17	15.12	17.71

Στοιχειακή ανάλυση

Από τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2 παρατηρούμε ότι το ποσοστό του συνολικού άνθρακα και υδρογόνου είναι συγκρίσιμο για όλα τα δείγματα και ποικίλλει από 40 – 50 (%) και 4 – 6 (%), αντίστοιχα. Εντούτοις, η “jatropha” περιέχει

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

το μεγαλύτερο ποσοστό σε N και S καθώς και τη μέγιστη θερμογόνο δύναμη 18.5MJ/kg (4424.9kcal/kg) σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα.

Πίνακας 4.2 Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	C	H	N	S	O	Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)
“Jatropha”	48.5	5.8	5.6	0.48	29.47	18.51
Αγριαγκινάρα	44.1	4.8	2	0.23	31.00	14.65
Ιτιά	53.2	5.7	0.5	-	36.51	18.06
Μίσχανθος	49.7	4.4	0.25	-	41.29	17.23
Πελέτες Ηλίανθου	45.7	4.9	2.61	0.21	28.87	15.25

Τα ποσοστά της προσεγγιστικής και στοιχειακής ανάλυσης συμφωνούν με βιβλιογραφικά δεδομένα [9, 31, 35, 42, 46].

4.1.2 ΣΥΣΤΑΣΗ ΠΑΡΑΜΕΝΟΥΣΑΣ ΤΕΦΡΑΣ

Στα καύσιμα βιομάζας, η περιεκτικότητα σε τέφρα μπορεί να προέρχεται από την ίδια την βιομάζα, π.χ. υλικά που το φυτό απορροφά από το νερό ή το έδαφος κατά τη διάρκεια της ανάπτυξής του, ή από την αλυσίδα εφοδιασμού (εδάφους που συλλέγεται μαζί με τη βιομάζα).

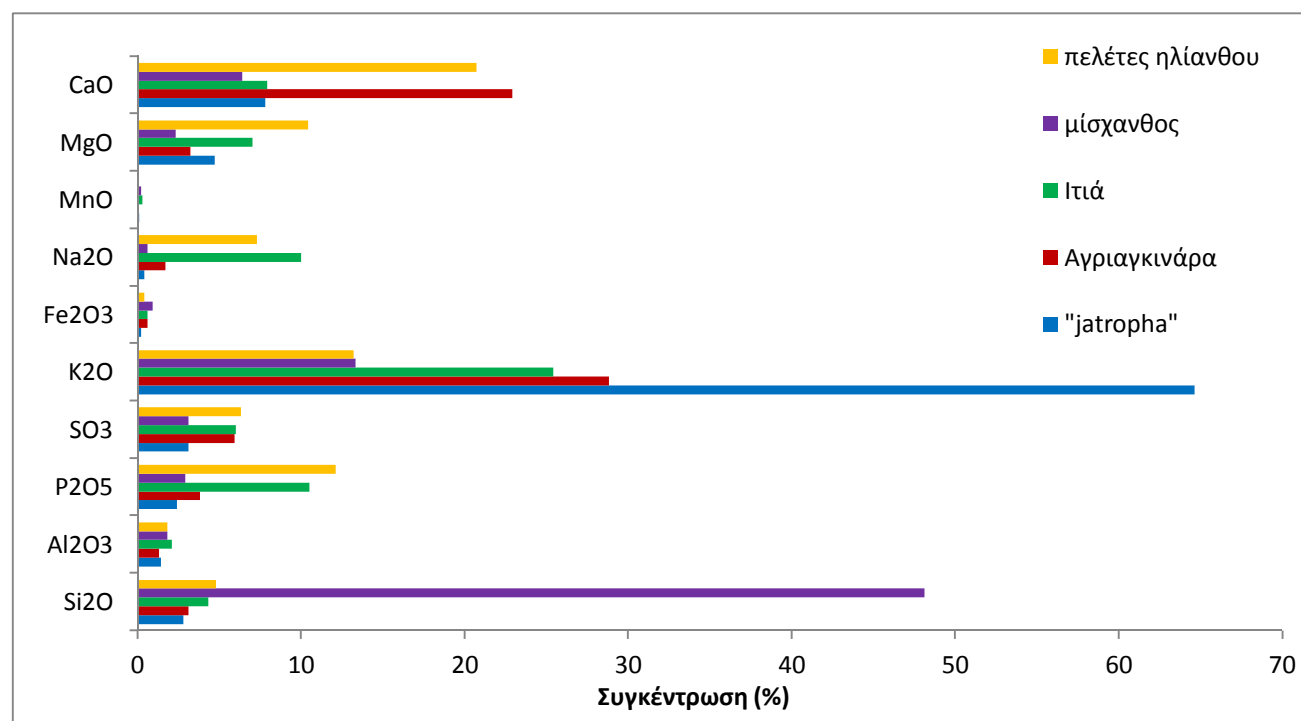
Από τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των τεφρών που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3 (και στο Ιστόγραμμα 4.1) διαπιστώνεται ότι και τα πέντε φυτά έχουν υψηλά ποσοστά οξειδίων του καλίου και του ασβεστίου. Εντυπωσιακή απόκλιση των τιμών παρατηρείται στον μίσχανθο για το οξείδιο του πυριτίου με 48.1%, στη jatropha για το οξείδιο του καλίου με 64.6% και στις πελέτες ηλίανθου για το οξείδιο του φωσφόρου με 12.1%, συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα που έχουν αρκετά χαμηλότερες τιμές.

Η περιεκτικότητα των μετάλλων στην σύσταση της βιομάζας επηρεάζει τα χαρακτηριστικά της αλλά και τη θερμική συμπεριφορά της, μειώνοντας την μέγιστη θερμοκρασία αποικοδόμησης-αποσύνθεσης της [67].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

Πίνακας 4.3 Κύρια οξείδια στις τέφρες (560°C) των δειγμάτων και η απώλεια πύρωσης(Α.Π.) στους 1050°C (%)

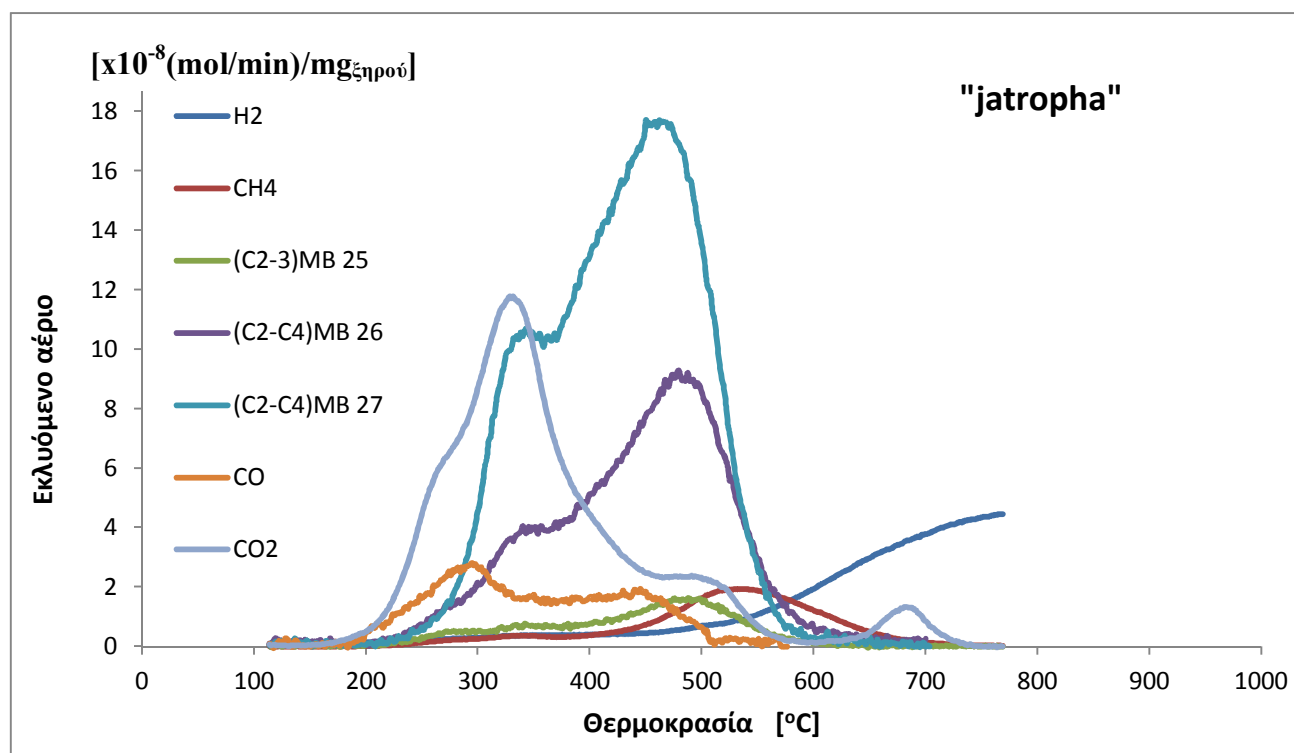
Κύρια οξείδια (%) Δείγμα	Si ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MnO	MgO	CaO	TiO ₂	Α.Π.
“Jatropha”	2.6	1.4	2.4	3.1	64.6	0.2	0.4	0.1	4.7	7.8	0.02	12.6
Αγριαγκινάρα	3.1	1.3	3.8	5.9	28.8	0.6	1.7	0.02	3.2	22.9	0.06	28.3
Ιτιά	4.3	2.1	10.5	6.0	25.4	0.6	10.0	0.3	7.0	7.9	0.09	25.2
Μίσχανθος	48.1	1.8	2.9	3.1	13.3	0.9	0.6	0.2	2.3	6.4	0.08	19.9
Πελέτες Ηλίανθου	4.8	1.8	12.1	6.3	13.2	0.4	7.3	0.02	10.4	20.7	-	22.7



Ιστόγραμμα 4.1 Συγκεντρώσεις οξειδίων στις τέφρες

4.1.3 ΧΑΡΑΚΤΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΜΕΣΩ ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ – ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ (TG -MS)

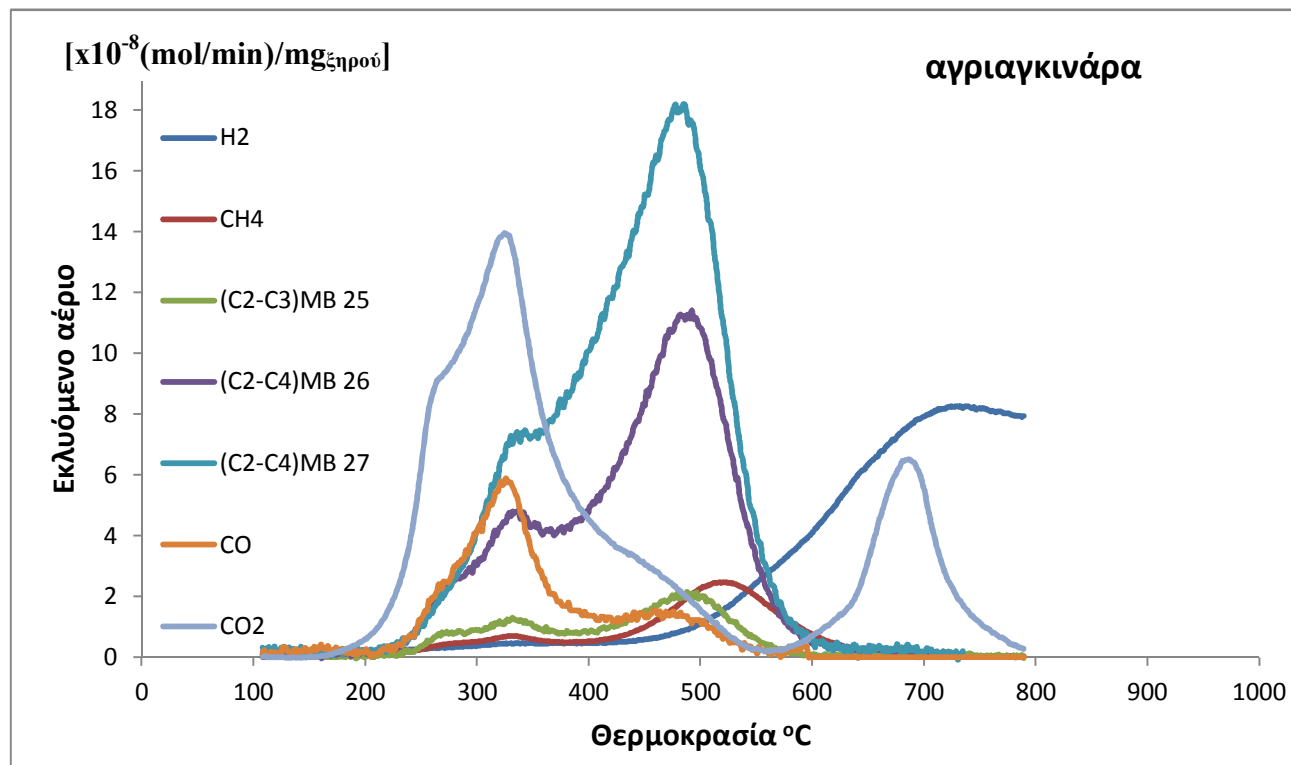
Στα Σχήματα 4.1 - 4.5 που ακολουθούν παρουσιάζεται ο ρυθμός έκλυσης αερίων των φυτών συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων πυρόλυσης τους. Τα αποτελέσματα προέκυψαν από την επεξεργασία των μετρήσεων (TG - MS), που καταγράφηκαν στον ηλεκτρονικό υπολογιστή κατά τη διάρκεια των πειράματων, όπως αναλύθηκε στις Ενότητες 3.2.2 και 3.2.3.



Σχήμα 4.1 Συγκεντρωτικό διάγραμμα εκλύμενων αερίων συναρτήσει της θερμοκρασίας για την πυρόλυση της «jatropha».⁹

⁹ Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος πυρόλυσης σε $^{\circ}\text{C}$, στον y-άξονα ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles του εκλυόμενου αερίου ανά mg ξηρής μάζας σε $(\text{mol/min})/\text{mg}_{\text{ξηρής}}$ και στην χρωματική κλίμακα το είδος του εκλυόμενου αερίου. Στα Μοριακά Βάρη (Μ.Β.) 25, 26, 27 αντιστοιχούν υδρογονάνθρακες (C_xH_y) αλκάνια και αλκένια (για $n=2,3,4$ και $n=2,3$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, C_nH_{2n}).

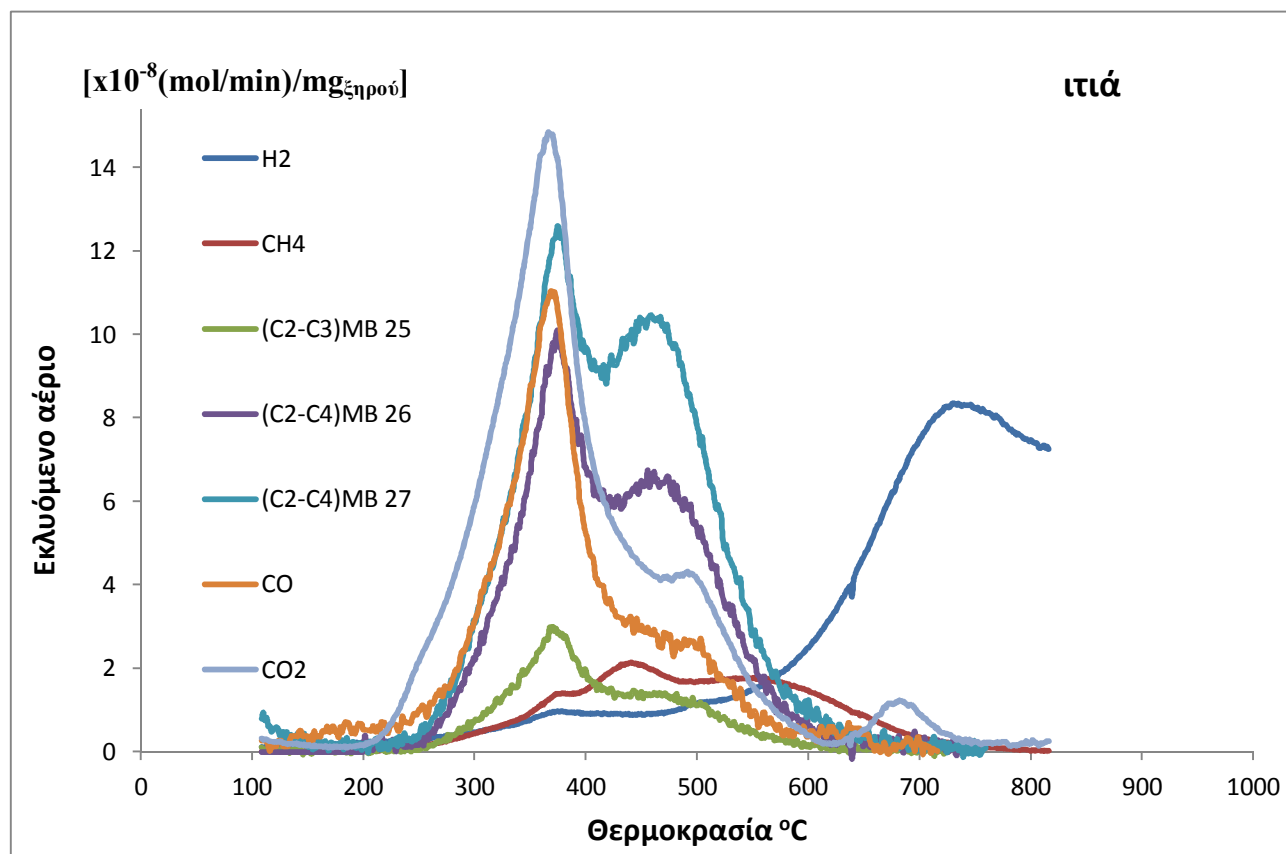
Παρατηρώντας στο Σχήμα 4.1 το διάγραμμα για την πυρόλυση της «jatroph»⁹, φαίνεται ότι σε θερμοκρασίες 200-500°C, όπου πραγματοποιείται η πυρόλυση της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης κυρίως, τα σημαντικότερα αέρια που εκλύονται είναι CO₂, υδρογονάνθρακες και CO με μέγιστο ρυθμό έκλυσης 1.17×10^{-7} , 1.76×10^{-7} και 2.7×10^{-8} ((mol/min)/mg_{ξηρού}), αντίστοιχα. Ενώ μετά τους 500 °C, όπου πυρολύεται κυρίως η λιγνίνη, παρατηρούμε το μέγιστο ρυθμό έκλυσης στο CH₄ (1.87×10^{-8} (mol/min)/mg_{ξηρού}) και στο H₂ (4.37×10^{-8} (mol/min)/mg_{ξηρού}).



Σχήμα 4.2 Συγκεντρωτικό διάγραμμα εκλύμενων αερίων συναρτήσει της θερμοκρασίας για την πυρόλυση της αργιαγκινάρας.⁹

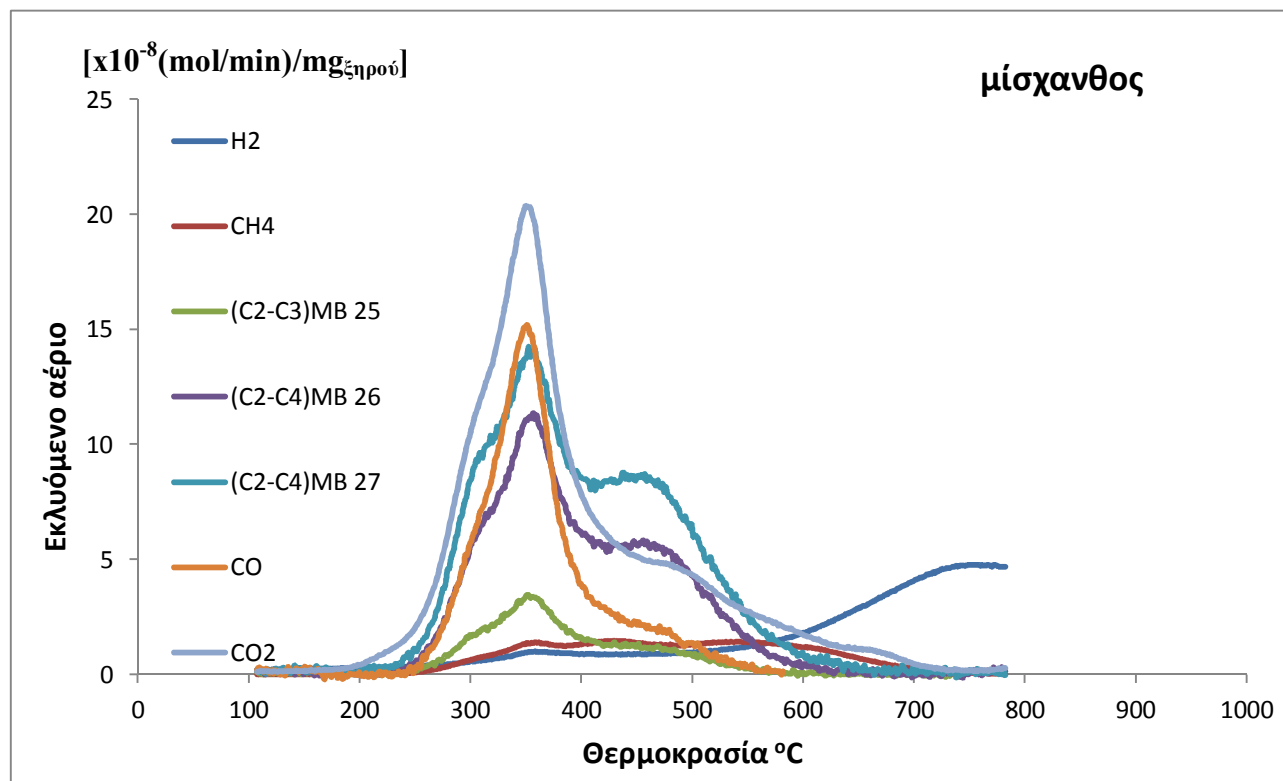
Για την πυρόλυση της αργιαγκινάρας, Σχήμα 4.2, τα σημαντικότερα αέρια που εκλύονται στο θερμοκρασιακό εύρος 200-500°C είναι CO₂ και CO με μέγιστο ρυθμό έκλυσης 1.38×10^{-7} (mol/min)/mg_{ξηρού} και 5.75×10^{-8} (mol/min)/mg_{ξηρού} αντίστοιχα, με το CO₂ να παρουσιάζει ακόμη μια κορυφή περίπου στους 690 °C, η οποία πιθανόν να οφείλεται σε θερμική διάσπαση του CaCO₃ (Πίνακας 4.3). Ο μέγιστος ρυθμός έκλυσης των υδρογονανθράκων [C₂-C₃ με MB 25 2.08×10^{-8} , και C₂-C₄ με MB 26, 27 1.11×10^{-7} , 1.79×10^{-7} ((mol/min)/mg_{ξηρού}) αντίστοιχα] και του CH₄ (1.8×10^{-8}

(mol/min)/mg_{ξηρού}) παρατηρείται στους 500 °C, ενώ του H₂ (8.26×10^{-8} (mol/min)/mg_{ξηρού}) περίπου στους 700 °C.



Σχήμα 4.3 Συγκεντρωτικό διάγραμμα εκλύμενων αερίων συναρτήσει της θερμοκρασίας για την πυρόλυση της ιτιάς.⁹

Για την πυρόλυση της ιτιάς, Σχήμα 4.3, όλα τα αέρια εκλύονται μεταξύ 250-600°C [CO₂ 1.47×10^{-7} , CO 1.08×10^{-7} , C₂-C₃ με MB25 2.69×10^{-8} , C₂-C₄ με MB26 1.01×10^{-7} και με MB27 1.22×10^{-7} ((mol/min)/mg_{ξηρού})], εκτός του μεθανίου, που συνεχίζει με χαμηλό σταθερό ρυθμό έκλυσης μέχρι τους 700 °C (CH₄, 2.11×10^{-8} (mol/min)/mg_{ξηρού}) και του H₂ (8.24×10^{-8} (mol/min)/mg_{ξηρού}), που εκλύεται μέχρι το τέλος της αντίδρασης με το μέγιστο ρυθμό περίπου στους 700°C. Η αγριαγκινάρα και η ιτιά παρουσιάζουν μια δεύτερη κορυφή στους 700°C για το CO₂, αλλά αρκετά μικρότερη από την πρώτη (6.14×10^{-8} (mol/min)/mg_{ξηρού} και 1.22×10^{-8} (mol/min)/mg_{ξηρού} αντίστοιχα).

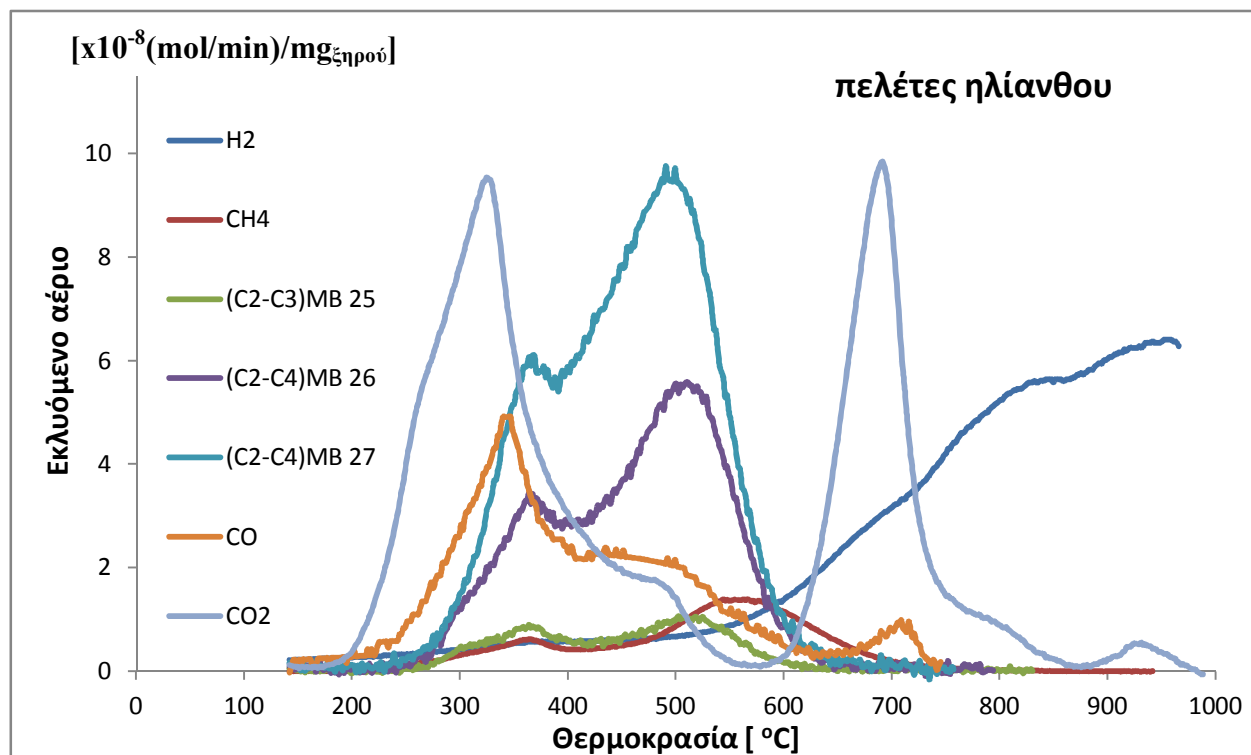


Σχήμα 4.4 Συγκεντρωτικό διάγραμμα εκλύμενων αερίων συναρτήσει της θερμοκρασίας για την πυρόλυση του μίσχανθου.⁹

Παρατηρώντας το Σχήμα 4.4, για την πυρόλυση του μίσχανθου, στις θερμοκρασίες 250-600°C εκλύονται τα περισσότερα αέρια (CO_2 2.04×10^{-7} , CO 1.5×10^{-7} , $\text{C}_2\text{-C}_3$ με MB25 3.38×10^{-8} , $\text{C}_2\text{-C}_4$ με MB26 1.1×10^{-7} και με MB27 1.4×10^{-7} ((mol/min)/mg_{ξηρού}) εκτός του μεθανίου που συνεχίζει με χαμηλό σταθερό ρυθμό έκλυσης μέχρι τους 700°C (CH_4 1.35×10^{-8} (mol/min)/mg_{ξηρού}) και του H_2 (4.72×10^{-8} (mol/min)/mg_{ξηρού}), που εκλύεται μέχρι το τέλος της αντίδρασης με το μέγιστο ρυθμό περίπου στους 730°C.

Για την πυρόλυση πελετών ηλίανθου (Σχήμα 4.5) τα σημαντικότερα αέρια που εκλύονται στο θερμοκρασιακό εύρος 200-500°C είναι CO_2 και CO , με μέγιστο ρυθμό έκλυσης 9.47×10^{-8} (mol/min)/mg_{ξηρού} και 4.91×10^{-8} (mol/min)/mg_{ξηρού} αντίστοιχα, και το CO_2 παρουσίασε δεύτερο τοπικό μέγιστο (9.72×10^{-8} (mol/min)/mg_{ξηρού}) περίπου στους 700°C, όπως στην περίπτωση της αγριαγκινάρας (θερμική διάσπαση CaCO_3 , Πίνακας 4.3). Ο μέγιστος ρυθμός έκλυσης των υδρογονανθράκων ($\text{C}_2\text{-C}_3$ MB25 1.23×10^{-8} , $\text{C}_2\text{-C}_4$ MB26 5.48×10^{-8} και MB27 9.54×10^{-8}

((mol/min)/mg_{ξηρού})) παρατηρείται στους 500 °C, του CH₄ (1.164×10^{-8} (mol/min)/mg_{ξηρού}) στους 550 °C και του H₂ (6.34×10^{-8} (mol/min)/mg_{ξηρού}) περίπου στους 950 °C.



Σχήμα 4.5 Συγκεντρωτικό διάγραμμα εκλυόμενων αερίων συναρτήσει της θερμοκρασίας για την πυρόλυση στις πελέτες ηλίανθου.⁹

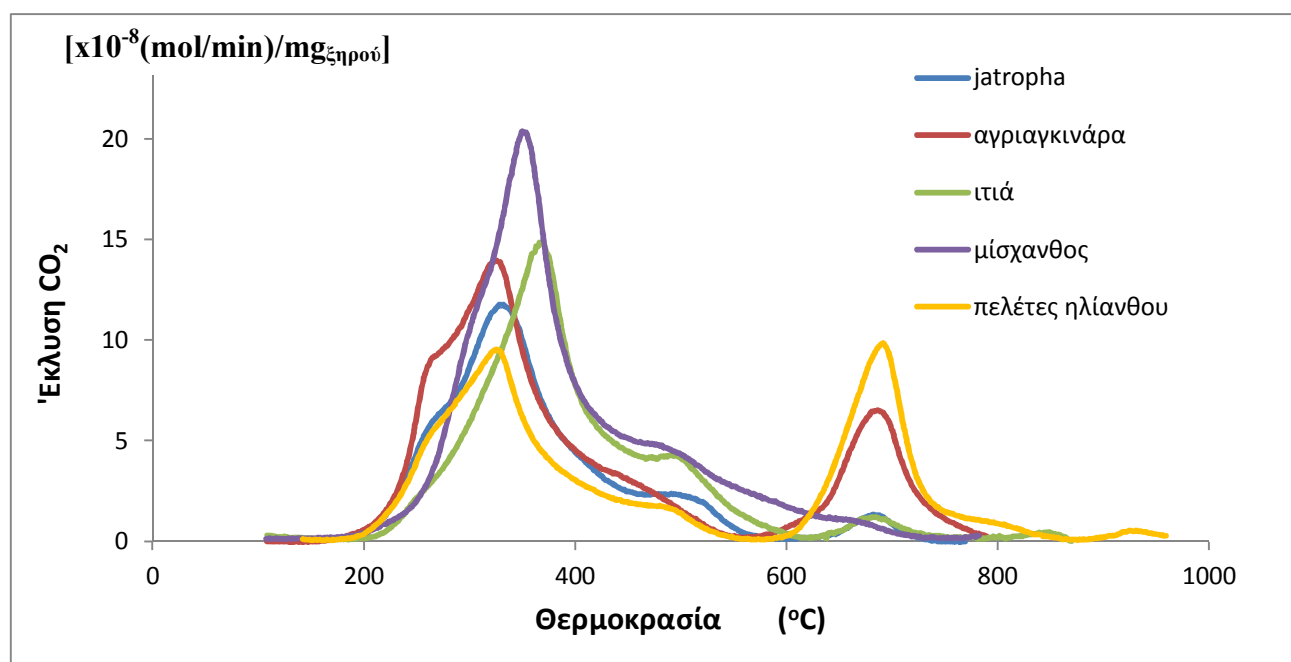
Γενικά για όλα τα δείγματα παρατηρήθηκε ότι οι καμπύλες των CO₂ και CO σχηματικά ακολουθούν τις καμπύλες του ρυθμού απώλειας μάζας (DTG) και ότι το CH₄ και οι υδρογονάνθρακες εκλύονται κυρίως στο θερμοκρασιακό εύρος 300-700 °C.

Ακολουθούν τα Σχήματα 4.6 - 4.12, όπου η παρόμοια συμπεριφορά των αερίων CO₂ και CO με τις καμπύλες DTG και η σύγκριση του μέγιστου ρυθμού έκλυσης για κάθε αέριο προϊόν ξεχωριστά, στο σύνολο των δειγμάτων, ήταν ευδιάκριτη.

Το CO₂ σχεδόν για όλα τα δείγματα εκλύθηκε σε δύο στάδια (Σχήμα 4.6). Το πρώτο στάδιο είχε θερμοκρασιακό εύρος από 200°C έως 500°C και το δεύτερο από 500°C έως 800°C. Μόνο στην περίπτωση του μίσχανθου το CO₂ εκλύθηκε όλο σε χαμηλές θερμοκρασίες (στο πρώτο στάδιο). Το CO εκλύθηκε από τους 200°C έως 500°C (Σχήμα 4.6), και μεγαλύτερο ρυθμό έκλυσης μεταξύ των

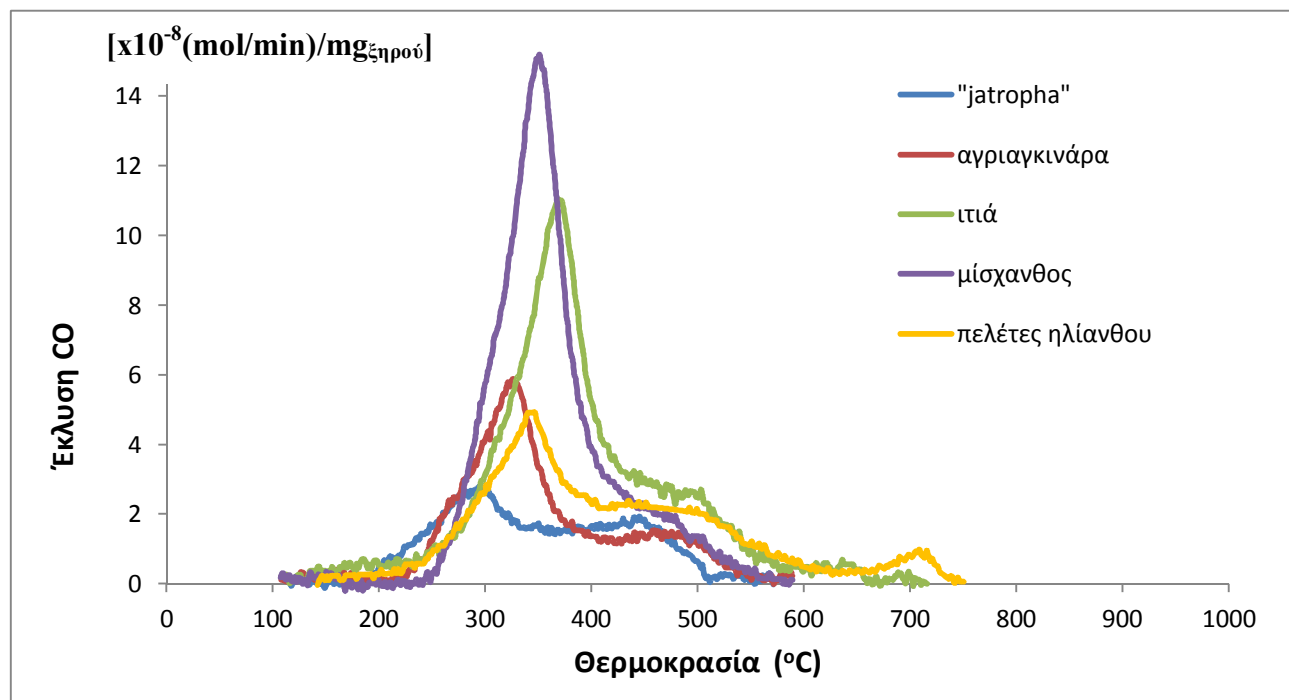
δειγμάτων παρουσίασε ο μίσχανθος όπως και στο CO₂, ενώ το χαμηλότερο ρυθμό έκλυσης η “jatropa”.

Η έκλυση του H₂, Σχήμα 4.8, παρατηρήθηκε ότι ξεκίνησε μετά τους 500 °C, με μέγιστο ρυθμό έκλυση από την ιτιά και την αργιαγκινάρα (σε θερμοκρασίες ~720°C, ~8x10⁻⁸ (mol/min)/mg_{ξηρού}). Ακολούθησαν ο μίσχανθος και η ‘jatropa’ με παρόμοια συμπεριφορά (~750 °C, ~4.5x10⁻⁸ (mol/min)/mg_{ξηρού}), ενώ οι πελέτες ηλίανθου παρουσίασαν μέγιστη τιμή σε μεγαλύτερη θερμοκρασία (~950°C με ρυθμό έκλυσης ~6x10⁻⁸(mol/min)/mg_{ξηρού}). Το H₂ που ελευθερώθηκε στις υψηλές θερμοκρασίες οφείλεται πιθανόν σε σχάση αρωματικών δακτυλίων ή σε δευτερεύουσες αντιδράσεις [68, 37].

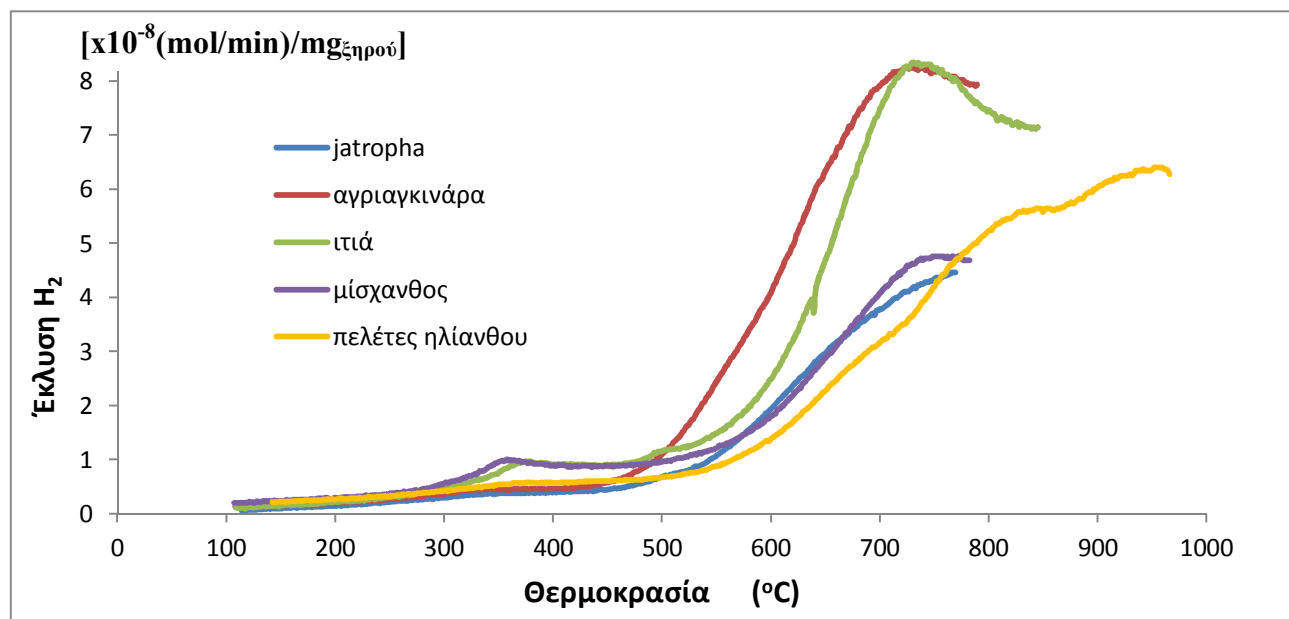


Σχήμα 4.6 Συγκριτικό διάγραμμα του εκλυόμενου CO₂, συναρτήση της θερμοκρασίας για την πυρόλυση των δειγμάτων.¹⁰

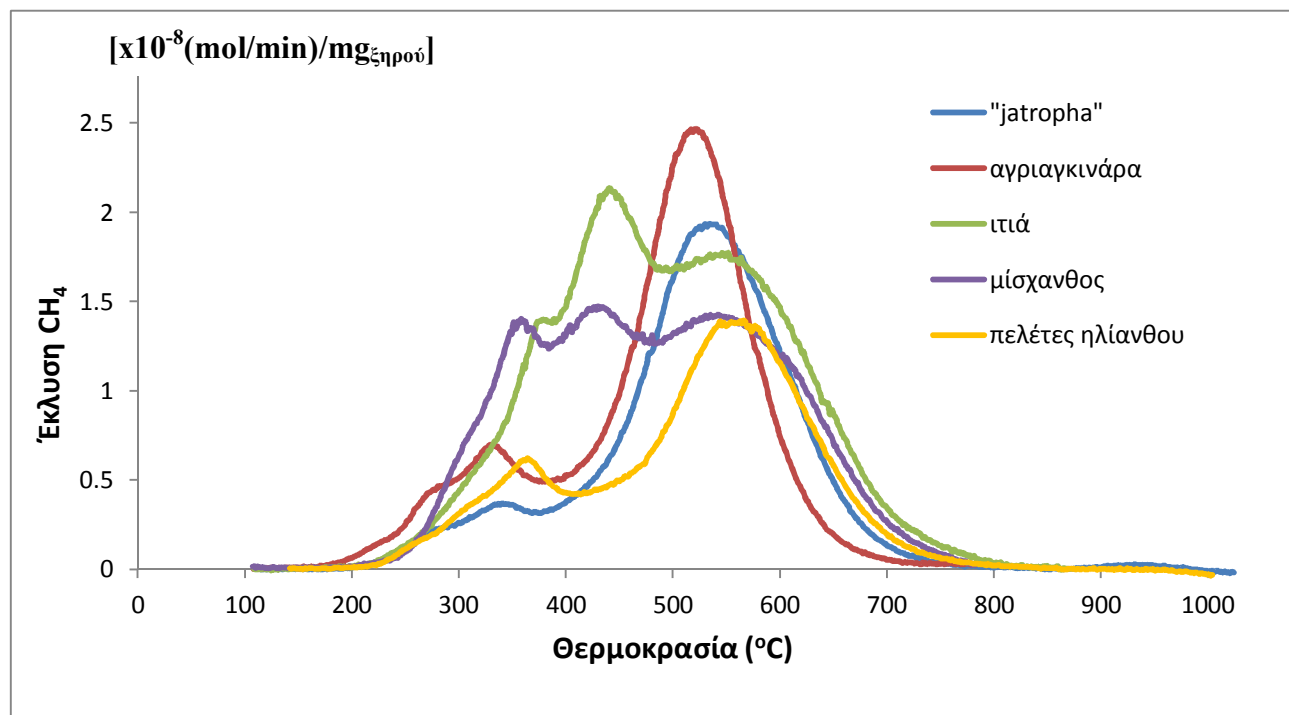
¹⁰ Στον x-άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του πειράματος πυρόλυσης σε °C, στον y-άξονα ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής των moles του εκλυόμενου αερίου ανά mg ξηρής μάζας σε (mol/min)/mg και στη χρωματική κλίμακα το δείγμα.



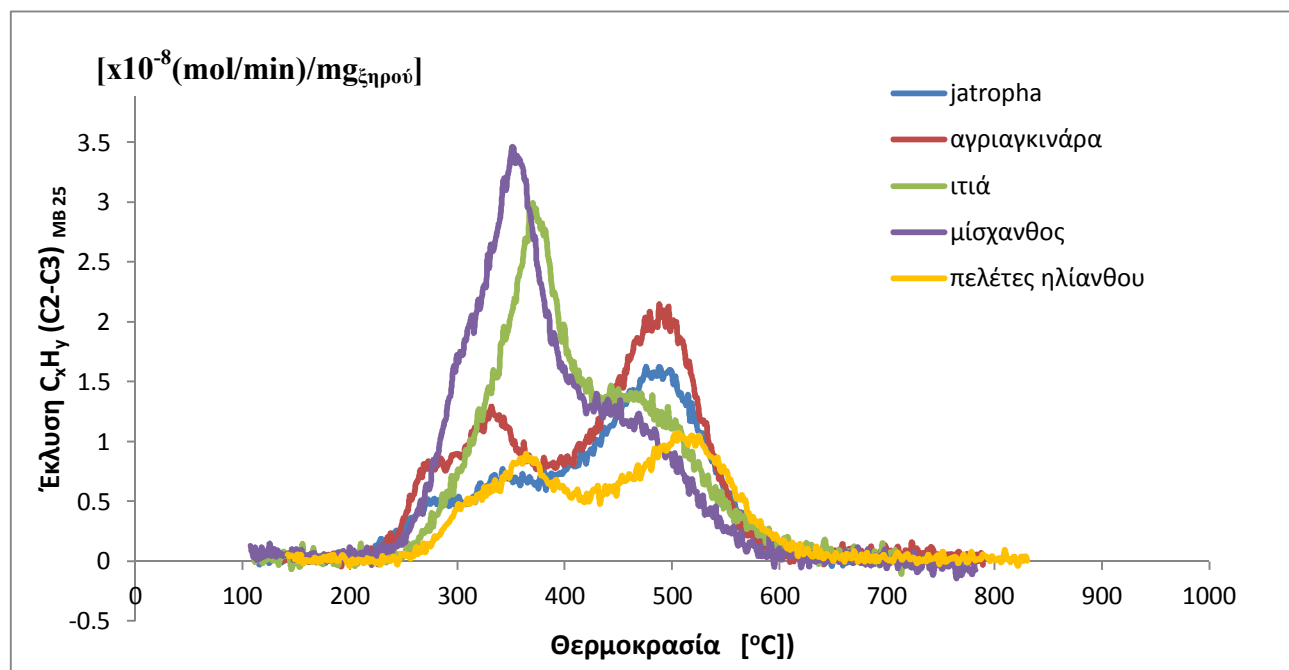
Σχήμα 4.7 Συγκριτικό διάγραμμα του εκλυόμενου CO συναρτήση της θερμοκρασίας για την πυρόλυση των δειγμάτων.¹⁰



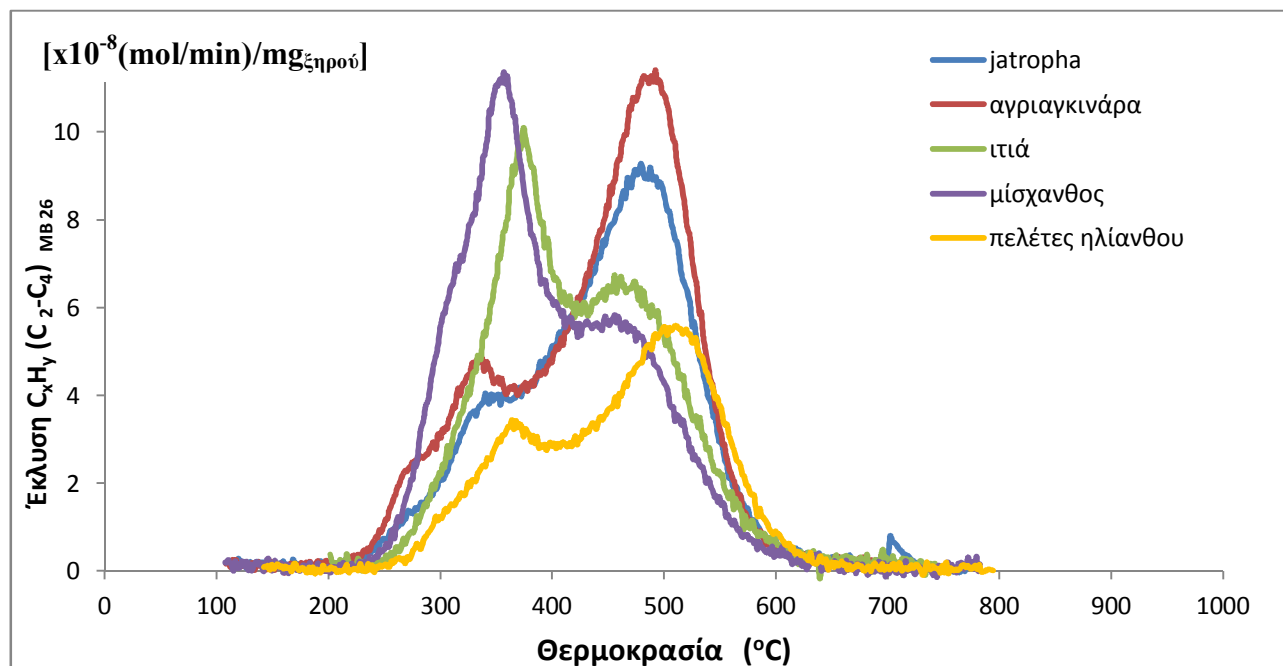
Σχήμα 4.8 Συγκριτικό διάγραμμα του εκλυόμενου H₂ συναρτήση της θερμοκρασίας για την πυρόλυση των δειγμάτων.¹⁰



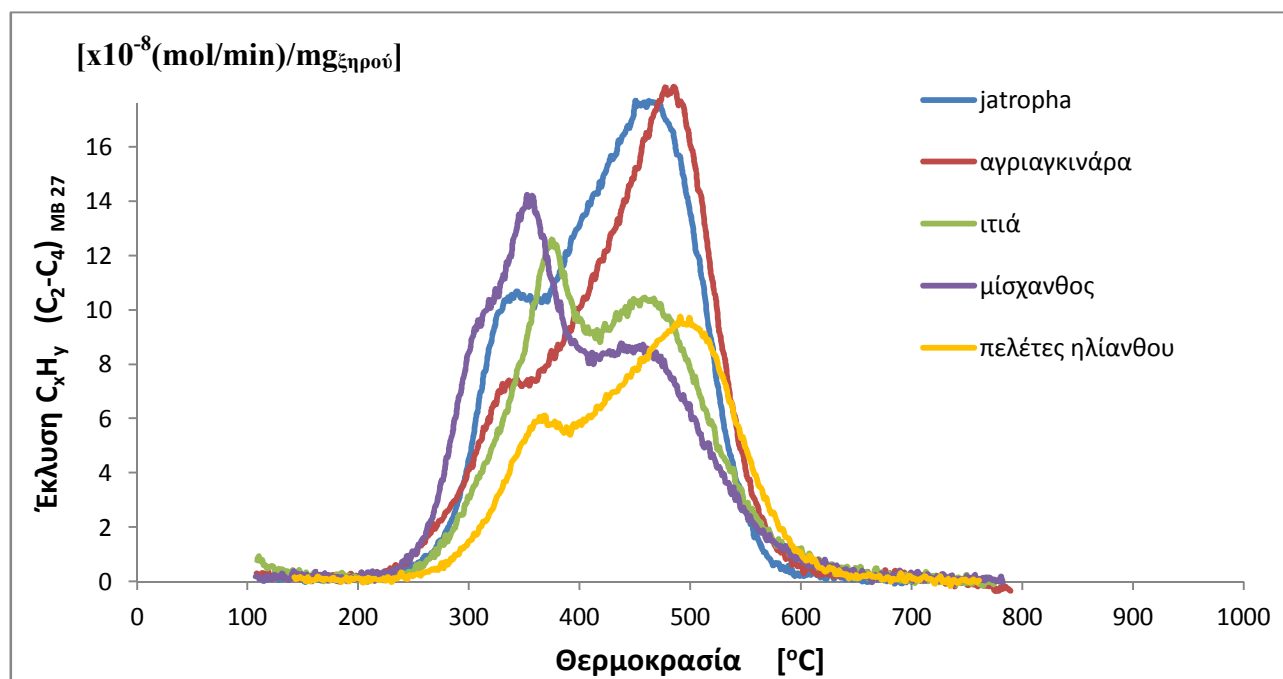
Σχήμα 4.9 Συγκριτικό διάγραμμα του εκλυόμενου CH_4 , συναρτήσει της θερμοκρασίας για την πυρόλυση των δειγμάτων.¹⁰



Σχήμα 4.10 Συγκριτικό διάγραμμα των εκλυόμενων C_xH_y , $\text{C}_2\text{-C}_3$ με MB 25, συναρτήσει της θερμοκρασίας για την πυρόλυση των δειγμάτων.¹⁰



Σχήμα 4.11 Συγκριτικό διάγραμμα των εκλυόμενων C_xH_y , C_2-C_4 με MB 26, συναρτήσει της θερμοκρασίας για την πυρόλυση των δειγμάτων.¹⁰



Σχήμα 4.12 Συγκριτικό διάγραμμα των εκλυόμενων C_xH_y , C_2-C_4 με MB 27 συναρτήσει της θερμοκρασίας για την πυρόλυση των δειγμάτων.¹⁰

Το μεθάνιο εκλύθηκε σε δύο θερμοκρασιακά εύρη, από 200°C έως 400°C και το δεύτερο από 400°C έως 700°C, αντίστοιχα (Σχήμα 4.8). Οι κορυφές που παρουσιάζονται στο πρώτο στάδιο οφείλονται κυρίως σε θερμική διάσπαση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης των φυτών, ενώ στο δεύτερο στάδιο σε διάσπαση μεθοξύλ-ομάδων της λιγνίνης (methoxyl group $\text{CH}_3\text{O}-$) [69]. Ο μίσχανθος και η ιτιά στο πρώτο θερμοκρασιακό εύρος έδωσαν δύο κορυφές, το οποίο δηλώνει ότι η παραγωγή μεθανίου προήλθε από περισσότερες ή πολύπλοκες αντιδράσεις.

Οι υδρογονάνθρακες (Σχήματα 4.10 – 4.12) έδωσαν κορυφές σε δύο θερμοκρασιακά εύρη, 200°C έως 400°C και 400°C έως 600°C, αντίστοιχα. Ο μίσχανθος με την ιτιά έδωσαν κορυφές στο πρώτο εύρος, ελευθερώνοντας ελαφρείς υδρογονάνθρακες (MB 25), ενώ η αγριαγκινάρα με την “jatropa” έδωσαν κορυφές και στο δεύτερο θερμοκρασιακό εύρος και παρήγαγαν τους πιο βαρείς υδρογονάνθρακες.

Επιπλέον, στο Σχήμα 4.6, οι κορυφές κατά την εκπομπή του CO_2 παρουσίασαν μεγαλύτερο πλάτος και θερμοκρασιακό εύρος, συγκριτικά με τις υπόλοιπες εκπομπές (Σχήμα 4.6-4.12), υποδεικνύοντας ότι αυτή η ένωση ελευθερώθηκε σε όλη τη διάρκεια της διεργασίας [67]. Συγκρίνοντας όλα τα διαγράμματα, μετά τους 500°C εκλύθηκαν κατά κύριο λόγο CO_2 , H_2 με αυξανόμενο ρυθμό έκλυσης, C_xH_y με ρυθμούς έκλυσης που ελαττώνονται καθώς αυξάνει η θερμοκρασία, ενώ το CO έχει σταματήσει να παράγεται. Η παραγωγή των H_2 και CO_2 μετά τους 600°C, πιθανόν εκφράζει κάποια αυτο-αεριοποίηση της βιομάζας ή καλύτερα αεριοποίηση του εξανθρακώματος που παράγεται σε προηγούμενα στάδια [70]. Τέλος, το μέγιστο ρυθμό έκλυσης CO_2 , CO και $\text{C}_2\text{-C}_3$ (MB 25), $\text{C}_2\text{-C}_4$ (MB 26) παρουσίασε ο μίσχανθος με δεύτερη την ιτιά, ενώ για την έκλυση των H_2 , CH_4 και $\text{C}_2\text{-C}_4$ (MB 27) μέγιστο ρυθμό έκλυσης παρουσίασε η αγριαγκινάρα.

Συσχετίζοντας την απώλεια μάζας με την αντίστοιχη παραγωγή αερίων κατά τη διάρκεια της διεργασίας, οδηγούμαστε σε συμπεράσματα σχετικά με τις αντιδράσεις που μπορούν να προκύψουν καθόλη τη διάρκεια της. Δυστυχώς, οι βιβλιογραφικές πηγές που παρουσιάζουν αντίστοιχα αποτελέσματα από τη διαδικασία πυρόλυσης της βιομάζας αναφέρονται κυρίως σε ποιοτικά αποτελέσματα και είναι πολύ περιορισμένες έως και ελάχιστες [37, 67, 71, 72]. Παρόλο τον περιορισμένο αριθμό βιβλιογραφικών πηγών, συγκρίνοντας τα αποτελεσματα της πυρόλυσης ενεργειακών καλλιεργειών της παρούσας εργασίας με αντίστοιχα αποτελέσματα από την πυρόλυση αγροτικών υπολειμμάτων συμπεραίνεται ότι στην παρούσα εργασία ο ρυθμός έκλυσης των CO_2 ,

CO, H₂ και CH₄ ήταν αρκετά μικρότερος (~ 3 τάξεις μεγέθους) από τον ρυθμό έκλυσης των αντίστοιχων ρύπων των αγροτικών υπολλειμάτων [73]. Ενώ από την άλλη, συγκρίνοντας τις θερμοκρασίες που εμφανίζονται οι πρώτες κορυφές (peak) για τους ρύπους CO₂, CO και CH₄ κατά την πυρόλυση φλοιού καφέ, φύλλων μπαμπού και ζαχαροκάλαμου με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, τα αποτελέσματα συμπίπτουν [70].

4.2 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

4.2.1 ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΥΡΟΛΥΣΗ

Τα προφίλ της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TG) και ο ρυθμός απώλειας βάρους (DTG) των ενεργειακών φυτών κατα την πυρόλυση φαίνονται στα Σχήματα 4.13-4.14 που ακολουθούν, ενώ στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά θερμικής διάσπασης των υπό μελέτη δειγμάτων.

Γενικά, παρατηρείται ότι η θερμική διάσπαση άρχισε περίπου στους 200°C, ακολουθούμενη από μεγάλη απώλεια βάρους, όπου έλαβε χώρα η κυρίως αποπτηκοποίηση και ολοκληρώθηκε στους 400°C. Στο ταχύτερο βήμα της διαδικασίας μετατροπής, ο ώμος χαμηλότερης θερμοκρασίας αντιπροσωπεύει την αποσύνθεση της ημικυτταρίνης, ενώ αυτός της υψηλότερης θερμοκρασίας αντιστοιχεί στην αποσύνθεση της κυτταρίνης. Το επίπεδο τμήμα «ουρά» των DTG καμπυλών σε υψηλότερες θερμοκρασίες αντιστοιχεί στην διάσπαση της λιγνίνης, η πυρόλυση της οποίας λαμβάνει χώρα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (ξεκινά από χαμηλές θερμοκρασίες ~200°C και συνεχίζεται ως το τέλος της πυρόλυσης ~1000 °C).

Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη ότι το ύψος της κορυφής που αντιστοιχεί στην μέγιστη απώλεια βάρους (καμπύλη DTG) είναι ανάλογο της αντιδραστικότητας ενώ η θερμοκρασία είναι αντιστρόφως ανάλογη [74], συμπεραίνουμε ότι το πιο αντιδραστικό φυτό ήταν ο μίσχανθος, το οποίο είχε και την υψηλότερη περιεκτικότητα σε πτητικά και ακολουθούν κατά σειρά η ιτιά, η αγριαγκινάρα και σχεδόν μαζί η “jatropa” με τις πελέτες ηλίανθου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

Η τελευταία έντονη κορυφή που παρατηρείται, κυρίως στις πελέτες ηλίανθου και στην αγριαγκινάρα, στην περιοχή θερμοκρασιών 650°C - 750°C, αντιστοιχεί σε πιθανή διάσπαση ανθρακικών αλάτων, όπως CaCO₃ (Πίνακας 4.3) [67].

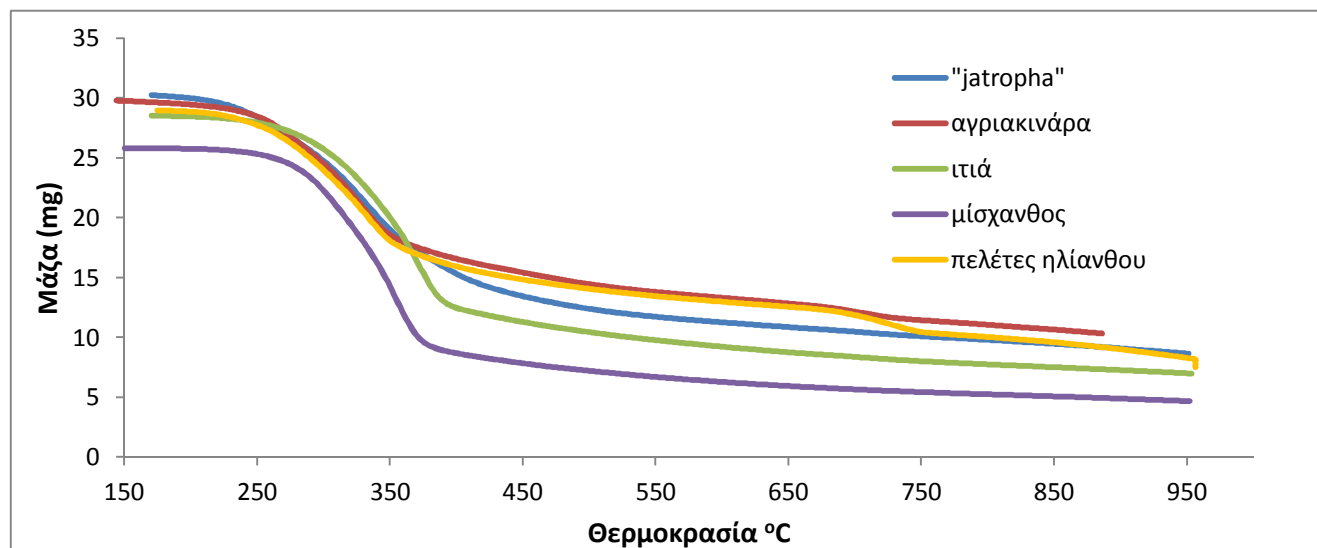
Πίνακας 4.4 Χαρακτηριστικά πυρόλυσης των δειγμάτων

Δείγμα	Θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού διάσπασης (°C)	Μέγιστος ρυθμός διάσπασης (min ⁻¹)	Πτητικά (% επί ξηρού)	Εξανθράκωμα (% επί ξηρού)
“Jatropha”	333.51	2.17 x10 ⁻²	69.10	30.9
Αγριαγκινάρα	327.85	2.34 x10 ⁻²	64.74	35.26
Ιτιά	370.21	3.56 x10 ⁻²	75.48	24.32
Μίσχανθος	352.91	3.90 x10 ⁻²	80.64	19.36
Πελέτες Ηλίανθου	336.36	2.26 x10 ⁻²	67.17	32.83

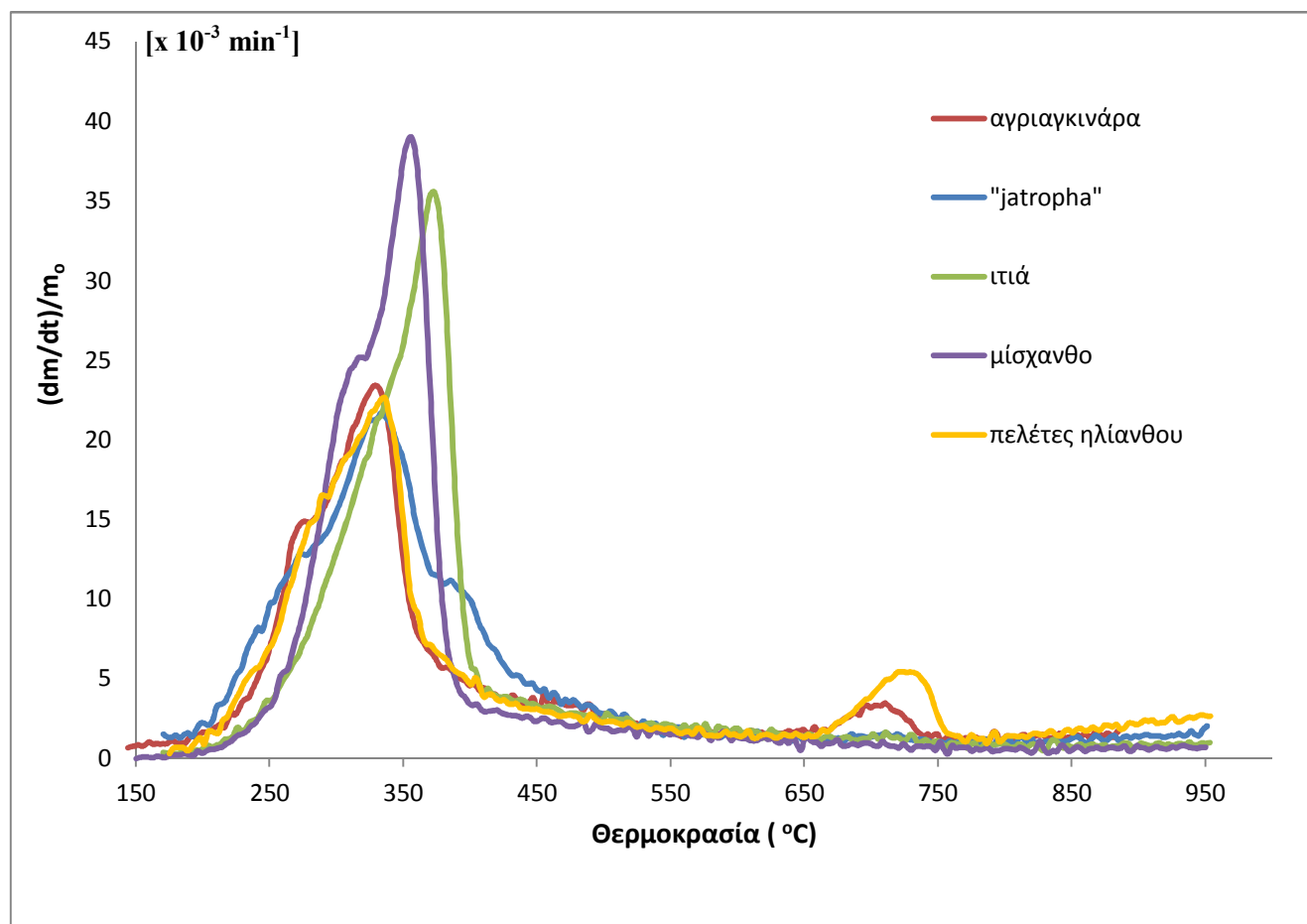
Όσον αφορά την κινητική ανάλυση της πυρόλυσης των δειγμάτων, διαμορφώθηκε από τρεις ανεξάρτητες παράλληλες αντιδράσεις πρώτης τάξης, οι οποίες αντιπροσωπεύουν τα τρία ψευδοσυστατικά. Οι καμπύλες του ρυθμού απώλειας βάρους (DTG) των Σχημάτων 4.15 - 4.20 παρουσιάζουν μια καλή προσέγγιση των υπολογιστικών και πειραματικών αποτελεσμάτων για το καθένα από τα δείγματα, με εύρος απόκλισης: 1.0– 4.5 (%).

Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται οι τιμές των κινητικών παραμέτρων, που υπολογίστηκαν με βάση την βέλτιστη προσαρμογή των θεωρητικών καμπυλών στα πειραματικά αποτελέσματα του ρυθμού απώλειας βάρους. Οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης και των προεκθετικών παραγόντων είναι σε συμφωνία με αντίστοιχες των κινητικών μελετών της διεθνούς βιβλιογραφίας [42, 46, 75, 76]. Η αποσύνθεση της κυτταρίνης είχε την υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης στην περίπτωση της αγριαγκινάρας 191.06 kJ/mole, ενώ της λιγνίνης τη χαμηλότερη με τις πελέτες ηλίανθου 11.59 kJ/mole.

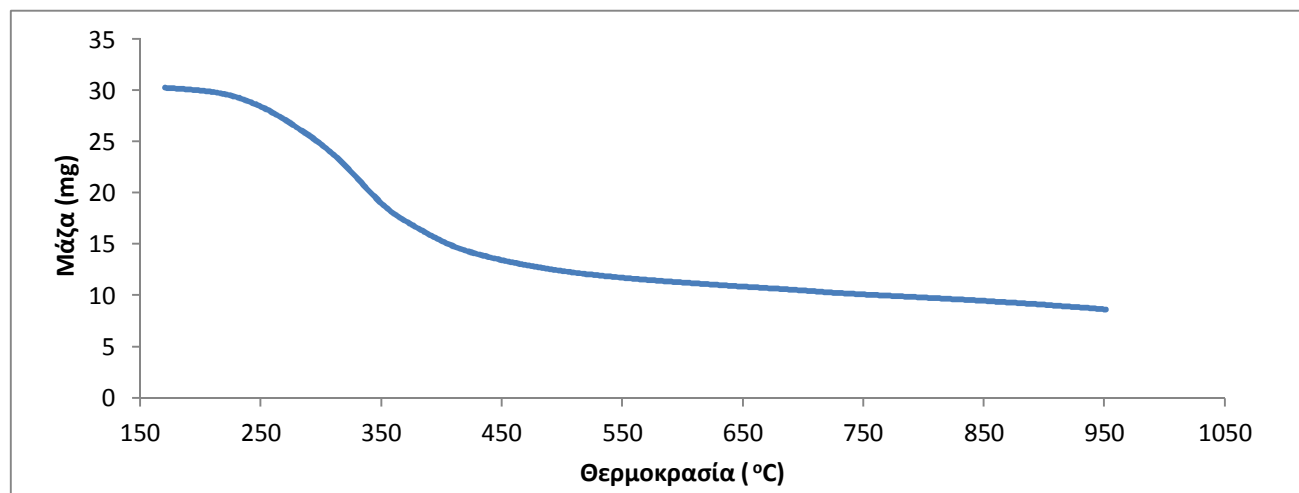
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ



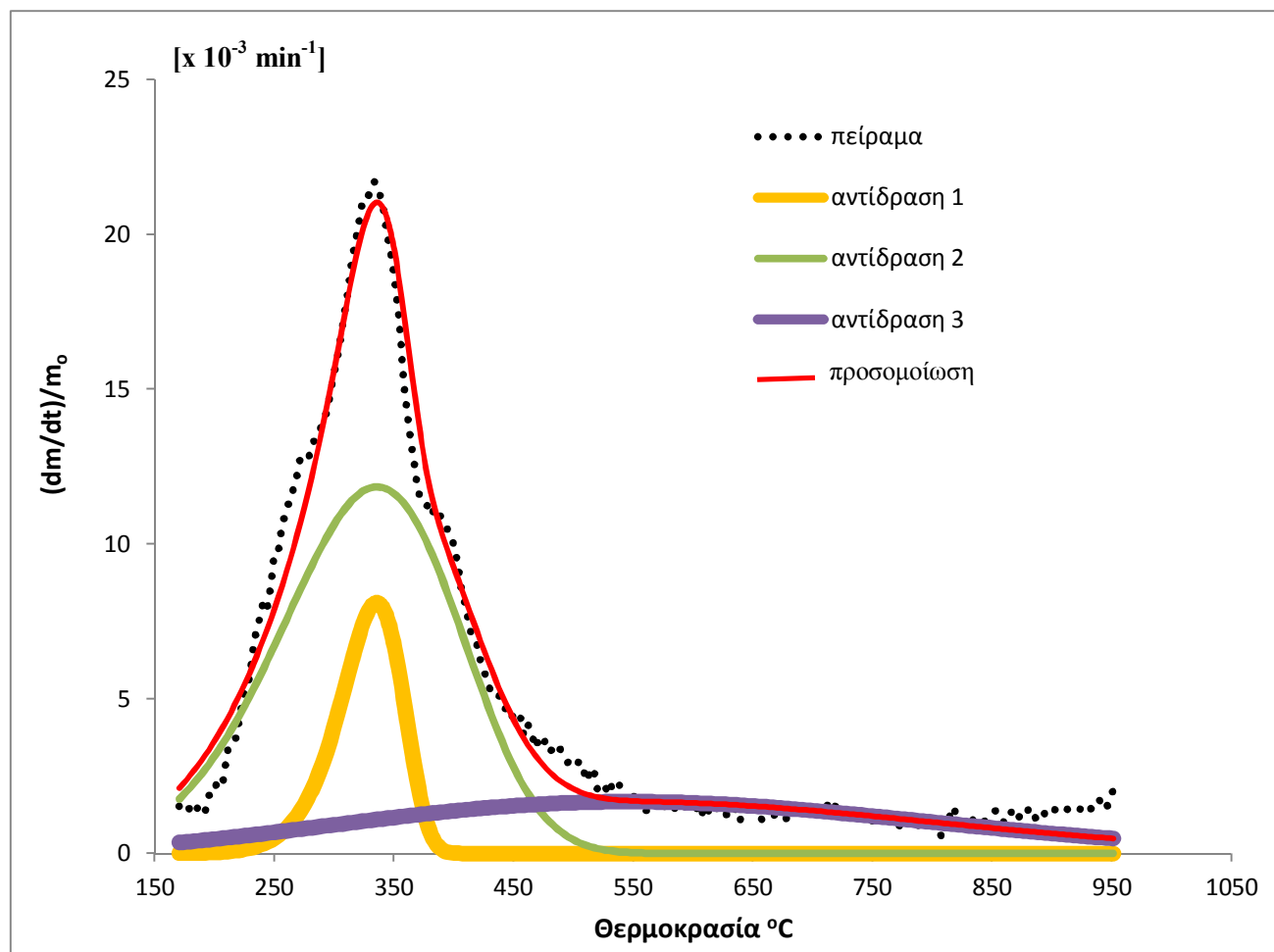
Σχήμα 4.13 Θερμοβαρτομετρική ανάλυση /TG προφίλ και των 5 ενεργειακών φυτών/καλλιεργειών



Σχήμα 4.14 Ρυθμός απώλειας μάζας/DTG προφίλ και των 5 ενεργειακών φυτών/καλλιεργειών.

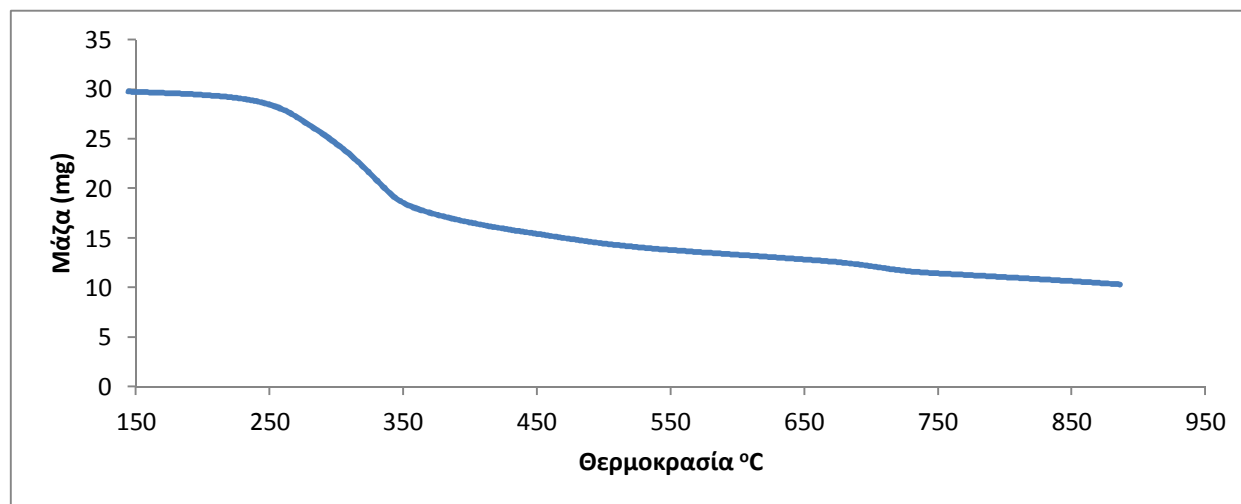


Σχήμα 4.15 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση/TG “jatrophas”

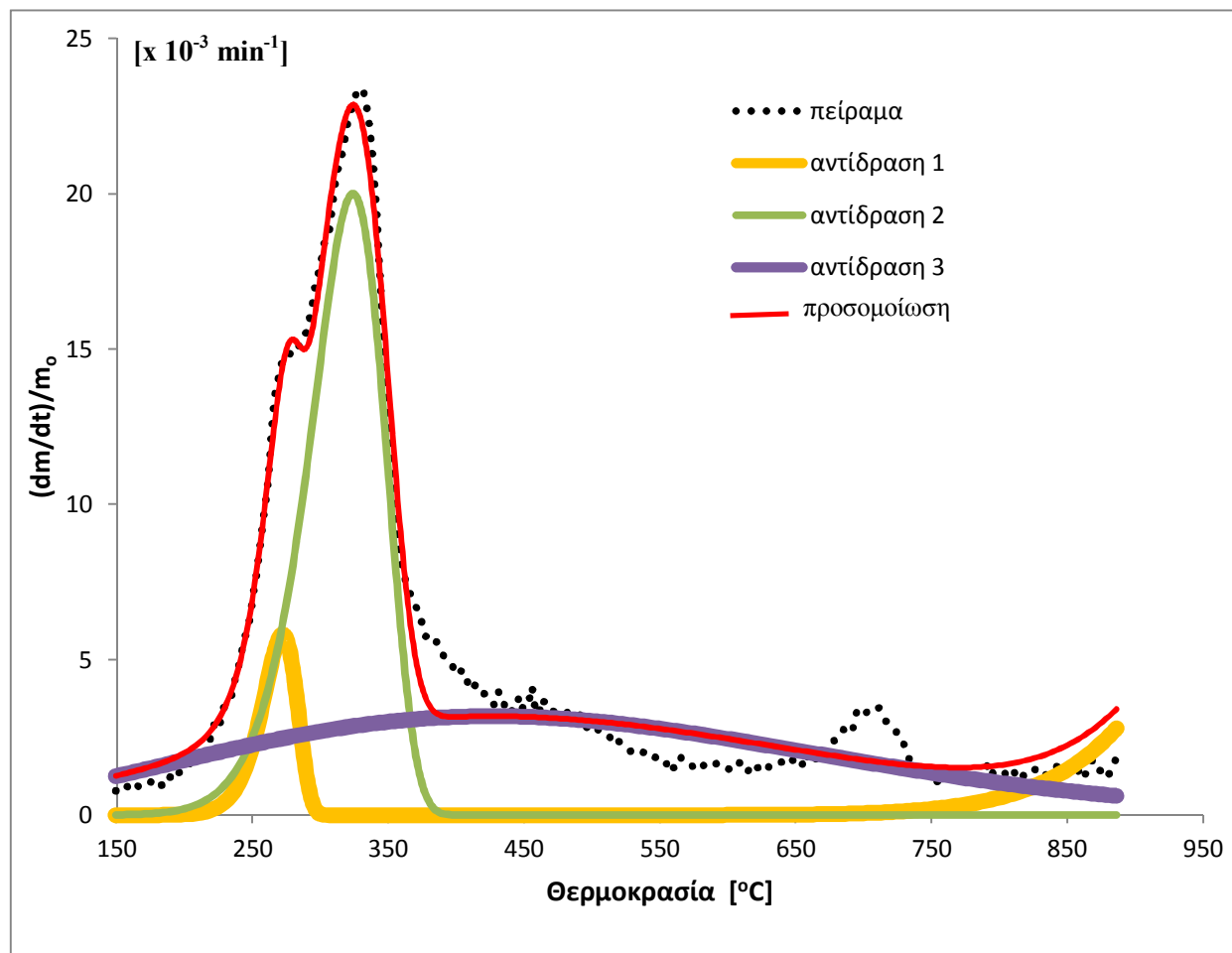


Σχήμα 4.16 Μοντελοποίηση του ρυθμού απώλειας μάζας/DTG της “jatrophas”

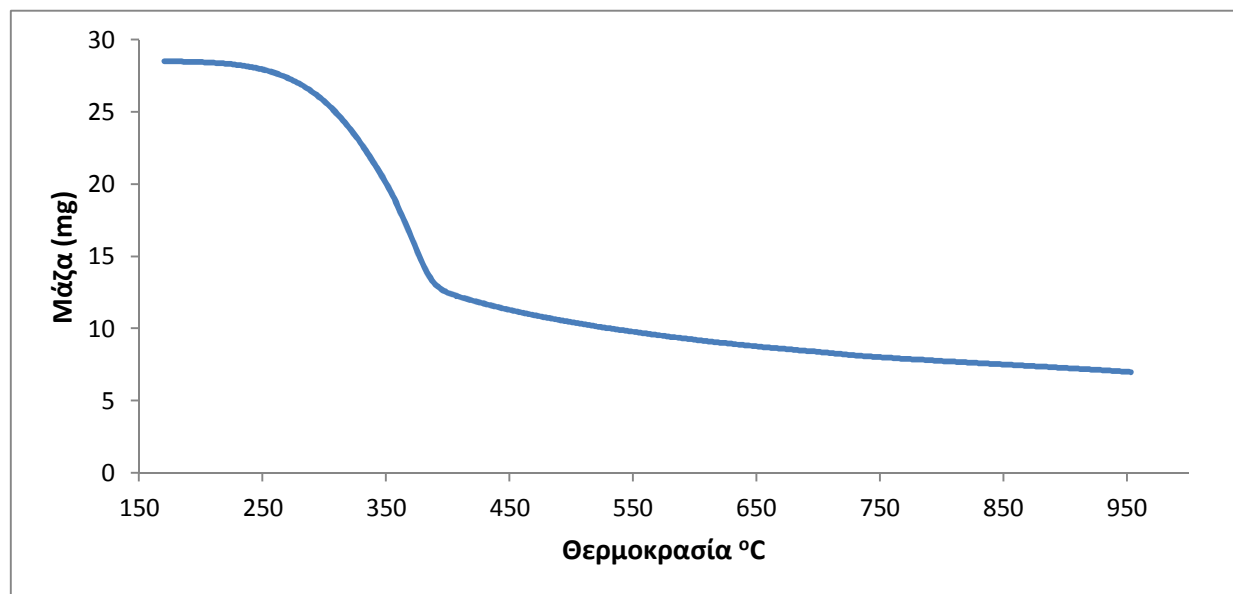
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ



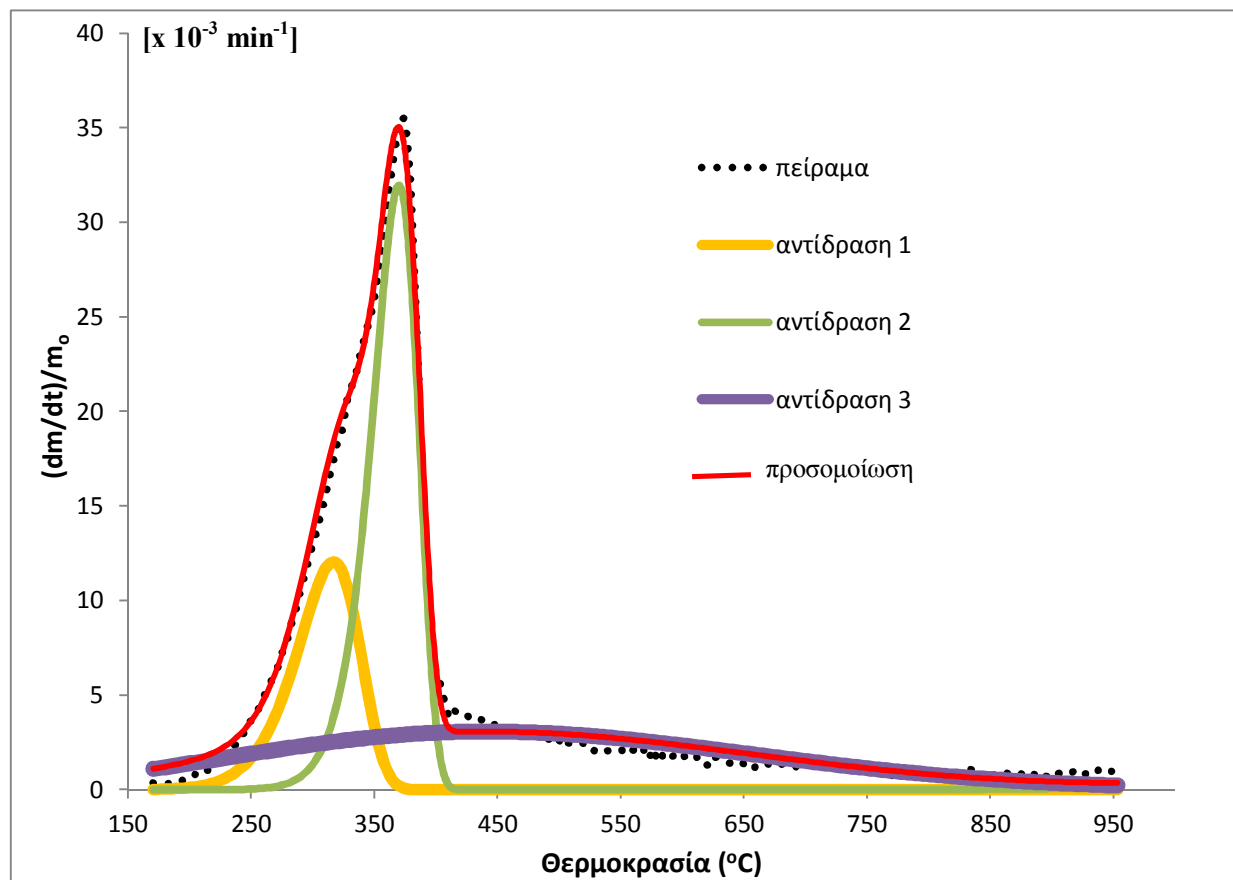
Σχήμα 4.17 (α) Θερμοβαρυντομετρική ανάλυση/TG αγριαγκινάρας



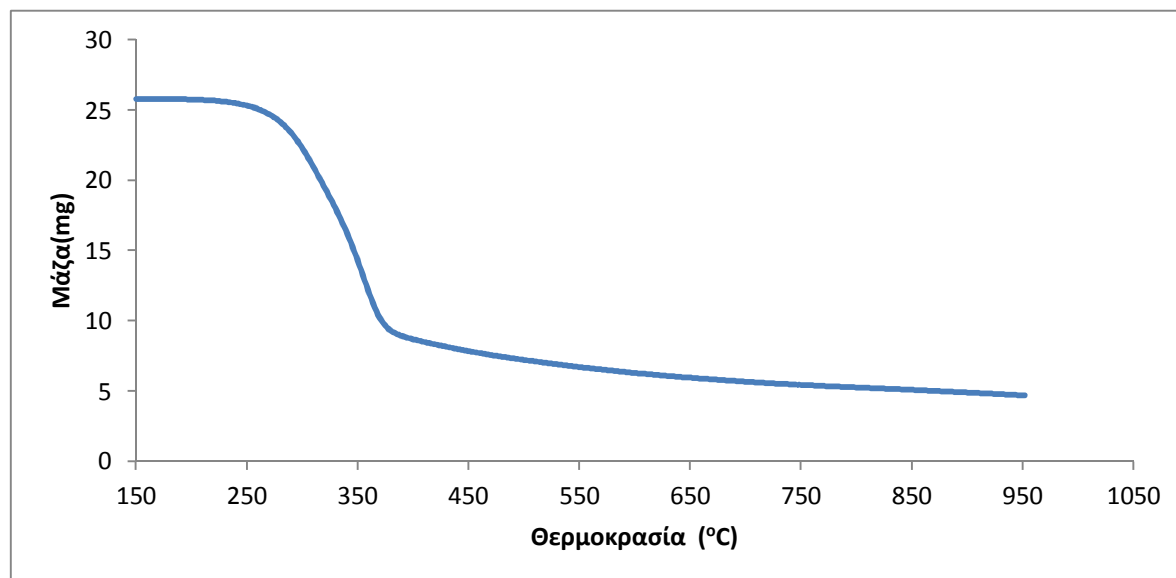
Σχήμα 4.18 Μοντελοποίηση του ρυθμού απώλειας μάζας/DTG της αγριαγκινάρας



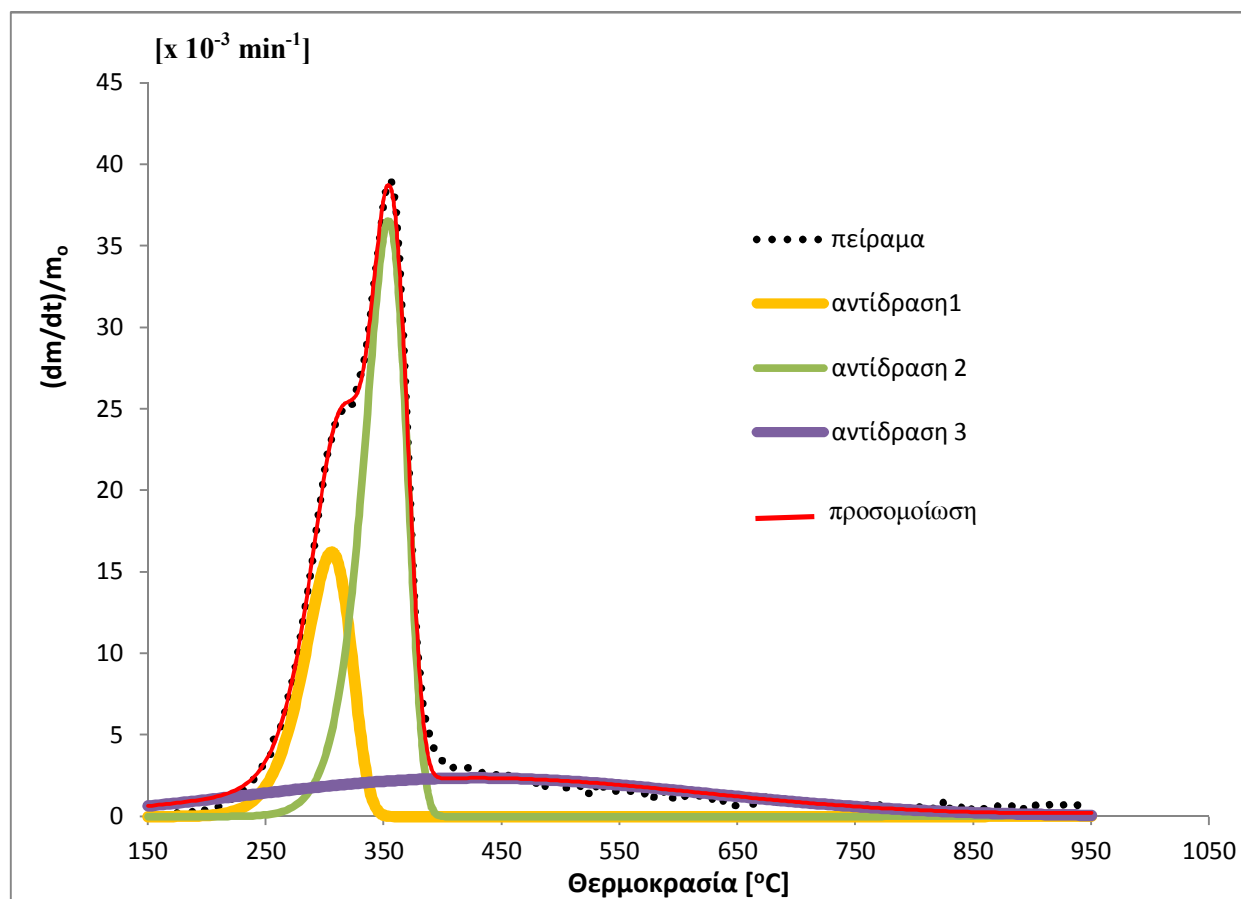
Σχήμα 4.19 Θερμοβαρυντομετρική ανάλυση/TG ιτιάς



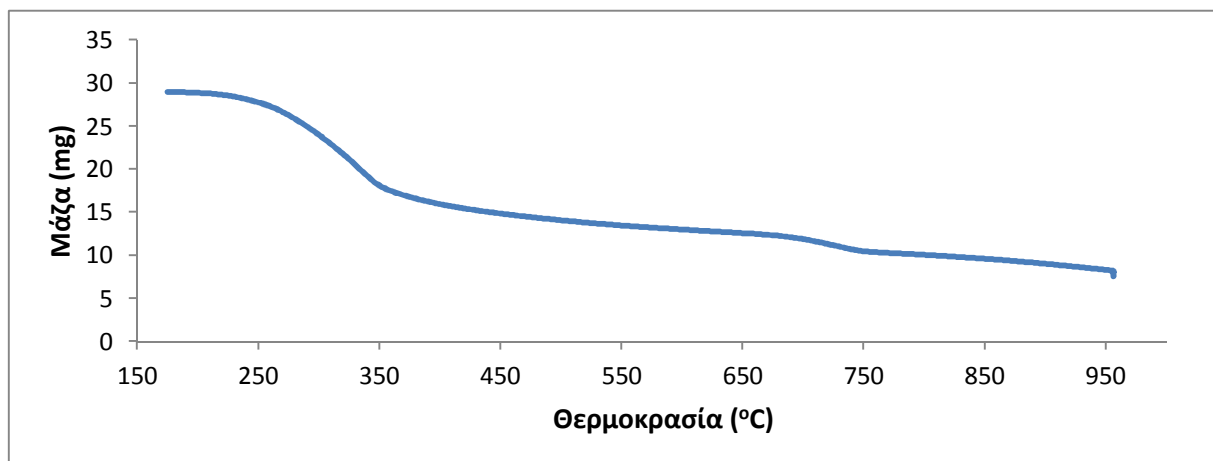
Σχήμα 4.20 Μοντελοποίηση του ρυθμού απώλειας μάζας/DTG της ιτιάς



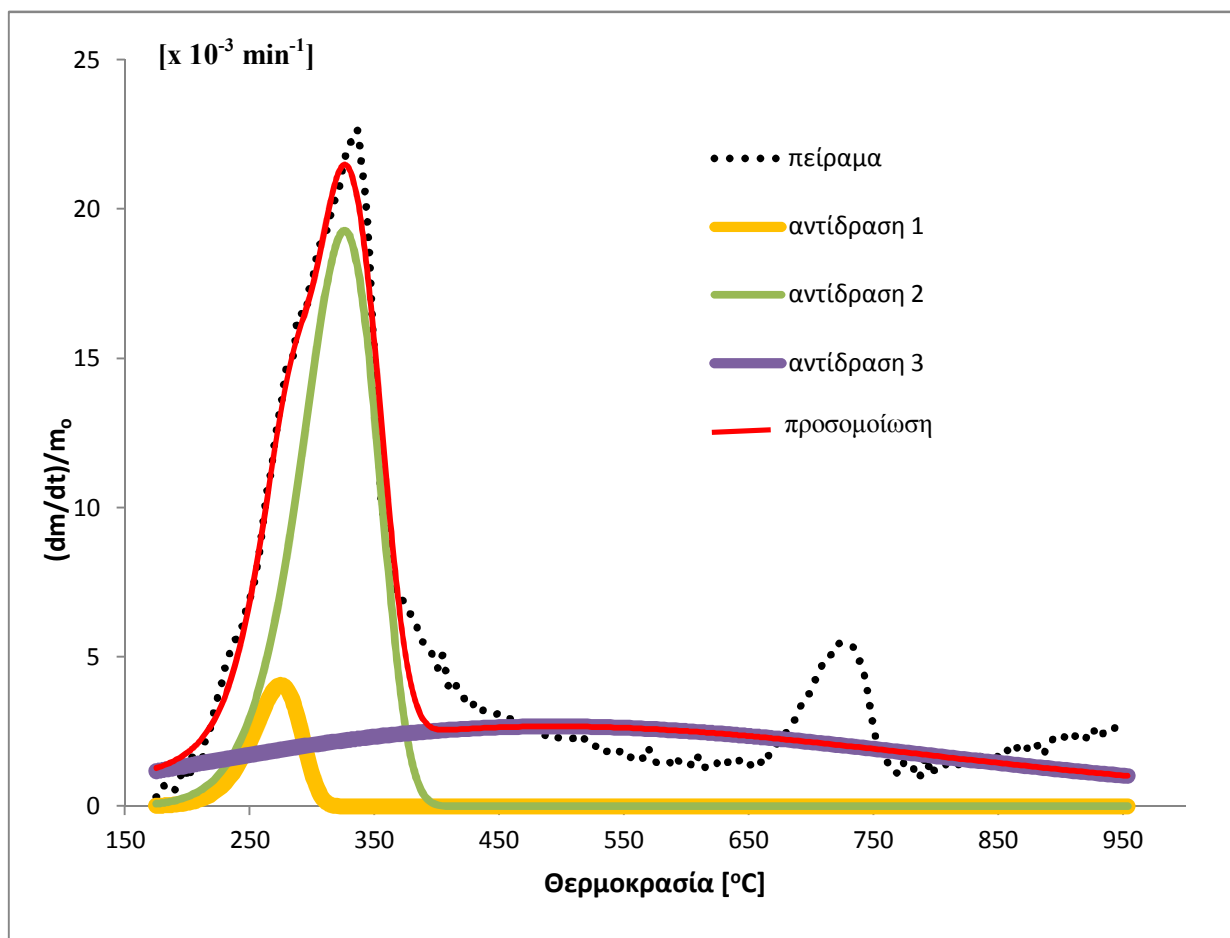
Σχήμα 4.21 Θερμοβαρυντομετρική ανάλυση/TG μίσχανθου



Σχήμα 4.22 Μοντελοποίηση του ρυθμού απώλειας μάζας/DTG του μίσχανθου



Σχήμα 4.23 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση/TG πελέτες ηλίανθου



Σχήμα 4.24 Μοντελοποίηση του ρυθμού απώλειας μάζας/DTG από πελέτες ηλίανθου

Πίνακας 4.5 Κινητικές παράμετροι πυρόλυσης των δειγμάτων

Δείγματα	Κινητικές Παράμετροι	Ημικυτταρίνη	Κυτταρίνη	Λιγνίνη
“jatropa”	A _i (1/min)	16.75x10 ⁸	148.30	0.39
	E _i (kJ/mole)	111.17	36.11	17.92
	c _i (%)	15.50	58.30	26.20
	Deviation (%)	2.57		
αγριαγκινάρα	A _i (1/min)	1.59x10 ¹⁸	4.23x10 ⁸	0.29
	E _i (kJ/mole)	103.70	191.06	12.86
	c _i (%)	58.90	42.90	51.20
	Deviation (%)	4.17		
ιτιά	A _i (1/min)	17.83x10 ⁸	2.17x10 ¹⁴	0.49
	E _i (kJ/mole)	109.10	179.81	15.41
	c _i (%)	21.10	42.80	36.10
	Deviation (%)	1.98		
μίσχανθος	A _i (1/min)	1.44x10 ¹²	3.92x10 ¹⁴	0.73
	E _i (kJ/mole)	138.01	178.26	16.69
	c _i (%)	23.10	47.90	28.90
	Deviation (%)	1.38		
πελέτες ηλίανθου	A _i (1/min)	9.49x10 ¹¹	0.43x10 ⁸	0.15
	E _i (kJ/mole)	128.60	93.26	11.59
	c _i (%)	5.69	42.90	51.40
	Deviation (%)	1.04		

4.2.2 ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ

Τα χαρακτηριστικά αεριοποίησης των υπό μελέτη δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6. Από τον πίνακα παρατηρείται ότι η αεριοποίηση των ενεργειακών φυτών άρχισε μετά τους 700°C και ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης παρατηρήθηκε στην περιοχή θερμοκρασιών 850°C-950°C.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

Η αγριαγκινάρα παρουσίασε τον μικρότερο ρυθμό αντίδρασης μεταξύ των δειγμάτων και τη μικρότερη έκλυση μονοξειδίου του άνθρακα, σε αντίθεση με τον μίσχανθο όπου η έκλυση μονοξειδίου του άνθρακα ήταν περίπου 87%.

Πίνακας 4.6 Χαρακτηριστικά αεριοποίησης των δειγμάτων

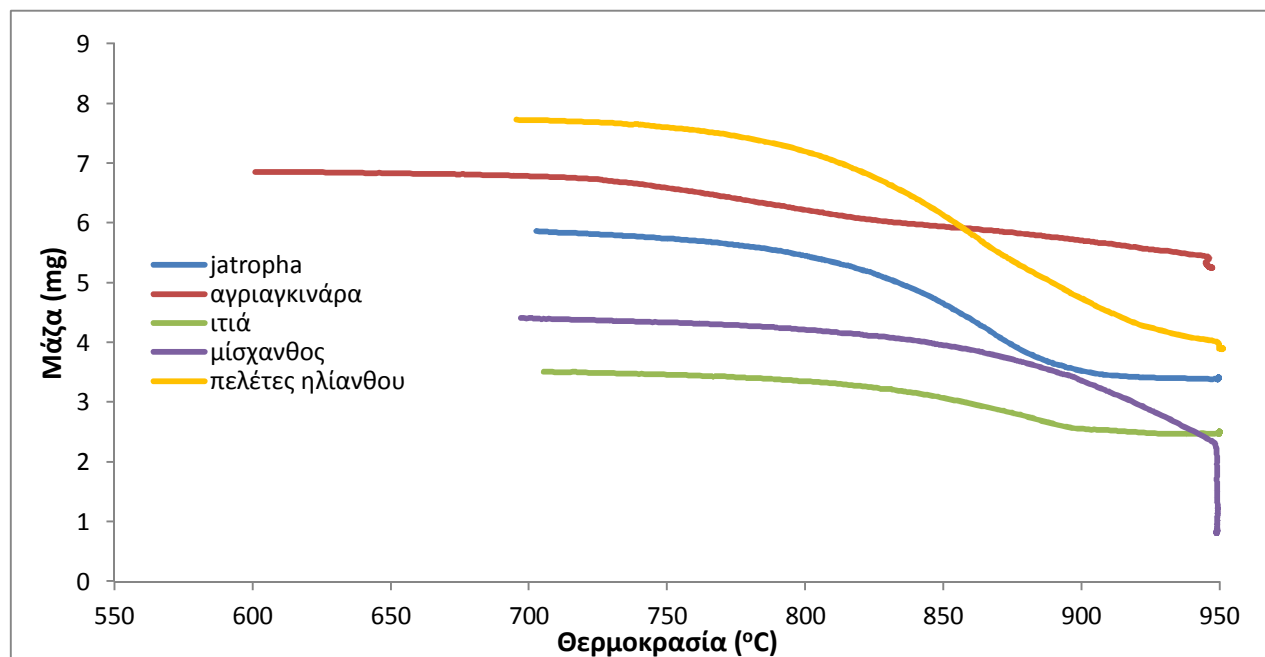
Δείγμα	Θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αντίδρασης(°C)	Μέγιστος ρυθμός αντίδρασης (min ⁻¹)	Έκλυση CO (%επί ξηρού, άνευ τέφρας)
“Jatropha”	868.3	5.35 x10 ⁻³	50.5
Αγριαγκινάρα	795.16	1.46 x10 ⁻³	28.6
Ιτιά	882.45	2.23 x10 ⁻³	34.5
Μίσχανθος	943.32	4.37 x10 ⁻³	86.5
Πελέτες Ηλίανθου	862.88	5.95 x10 ⁻³	62.3

Τα προφίλ της θερμοβαρυντομετρικής ανάλυσης (TG) και ο ρυθμός απώλειας βάρους (DTG) των ενεργειακών φυτών κατά την αεριοποίηση φαίνονται στα Σχήματα που ακολουθούν 4.25-4.26, ενώ η κινητική αποτίμηση των δειγμάτων που αναλύθηκαν δίνεται στα Σχήματα 4.27 - 4.35. Στα διαγράμματα αυτά απεικονίζονται γραφικά τόσο οι πειραματικές τιμές, όσο και εκείνες που υπολογίστηκαν με τη βοήθεια του μοντέλου.

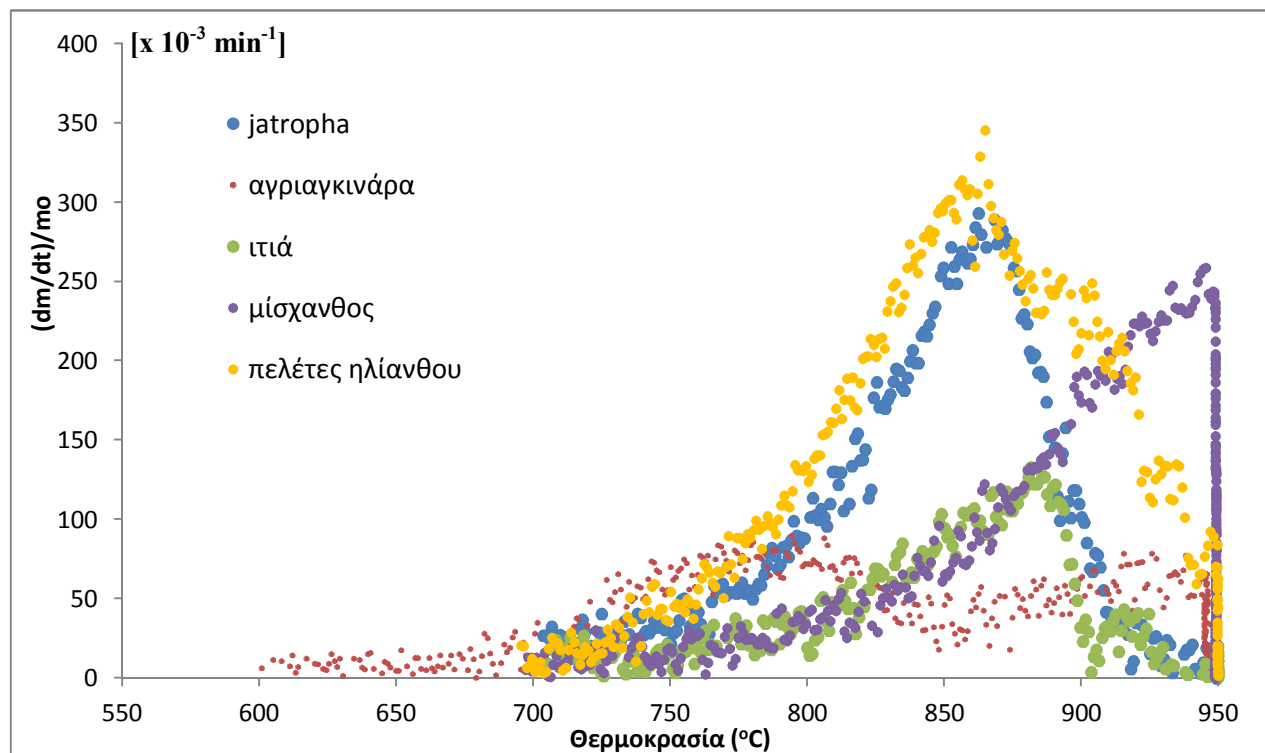
Στον Πίνακα 4.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής ανάλυσης της αεριοποίησης των ενεργειακών φυτών, δηλαδή οι κινητικές παράμετροι όπως υπολογίστηκαν (Ενοτητα 3.3.2).

Από τον πίνακα 4.7 φαίνεται ότι η κύρια αντίδραση αεριοποίησης λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (μετά τους 750 °C). Η κύρια αντίδραση της αεριοποίησης είναι ισχυρά ενδόθερμη, με αποτέλεσμα να απαιτείται πολύ υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης (200-250 kJ/mole) προκειμένου να πραγματοποιηθεί, οι τιμές της συμφωνούν με τα βιβλιογραφικά δεδομένα [75, 76, 77].

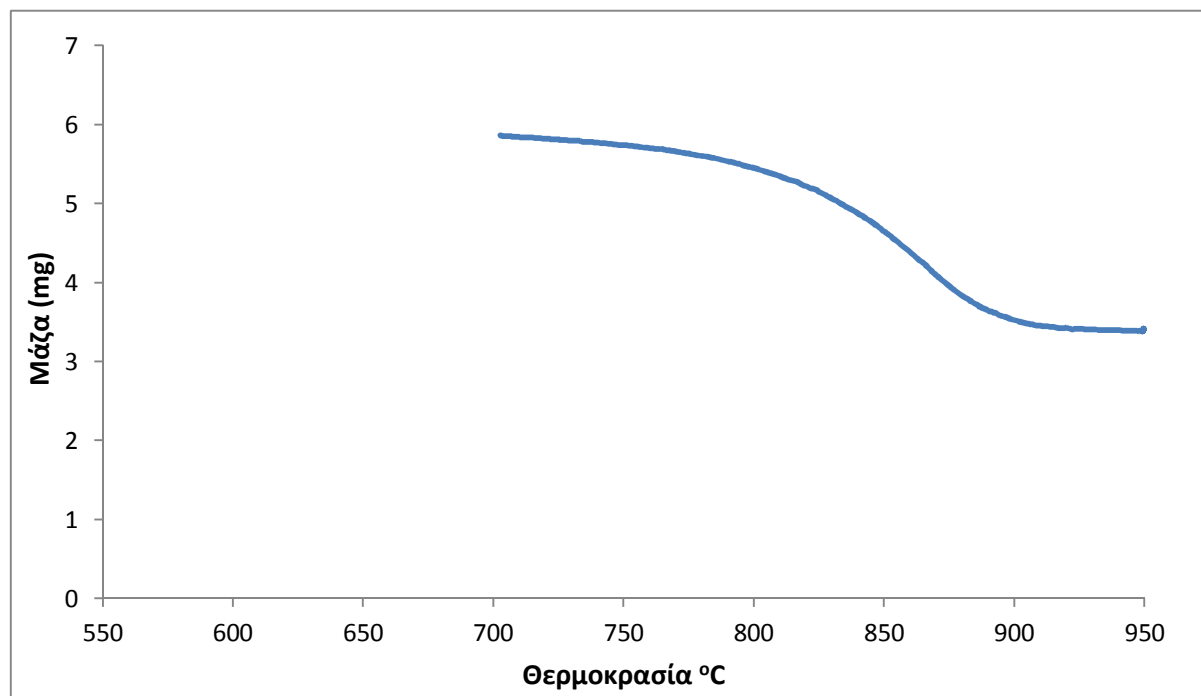
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ



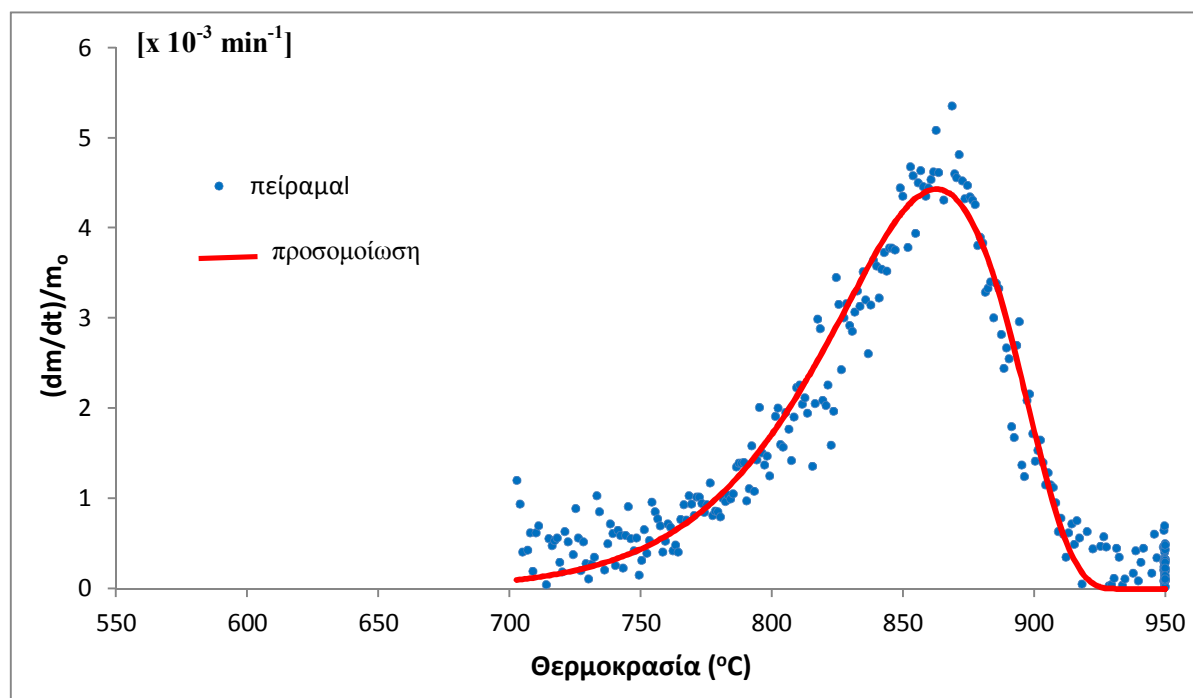
Σχήμα 4.25 TG προφίλ και των 5 ενεργειακών φυτών/καλλιεργειών



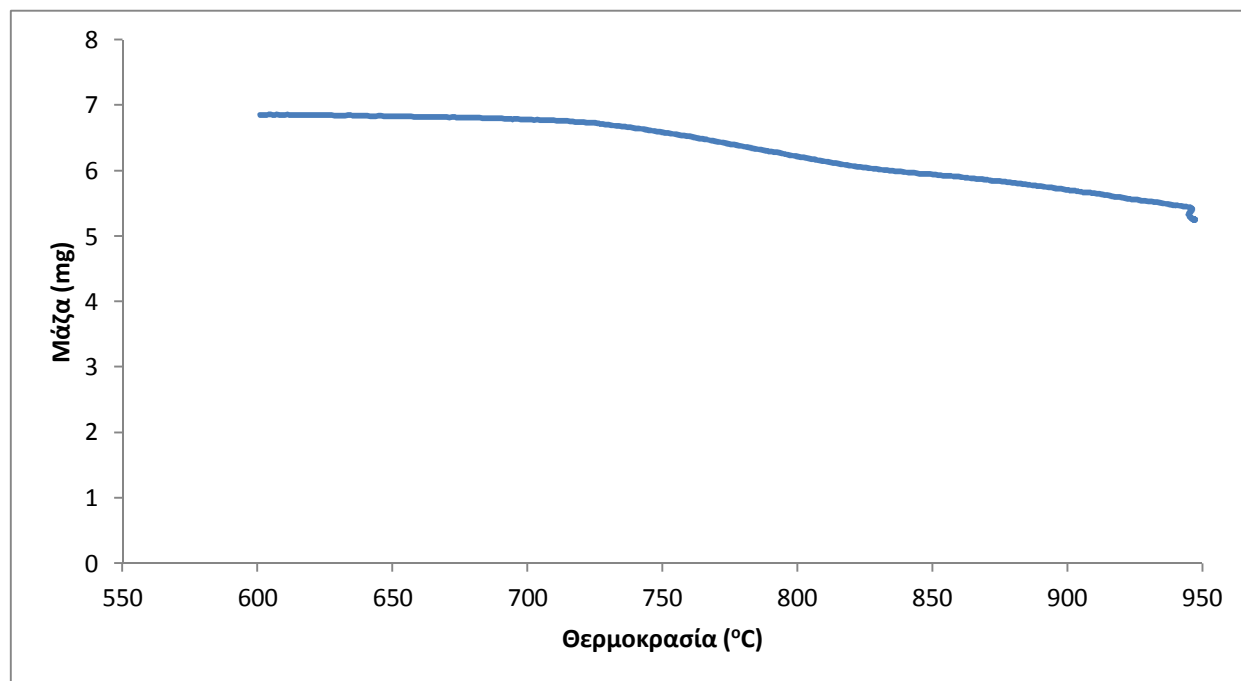
Σχήμα 4.26 DTG προφίλ και των 5 ενεργειακών φυτών/καλλιεργειών



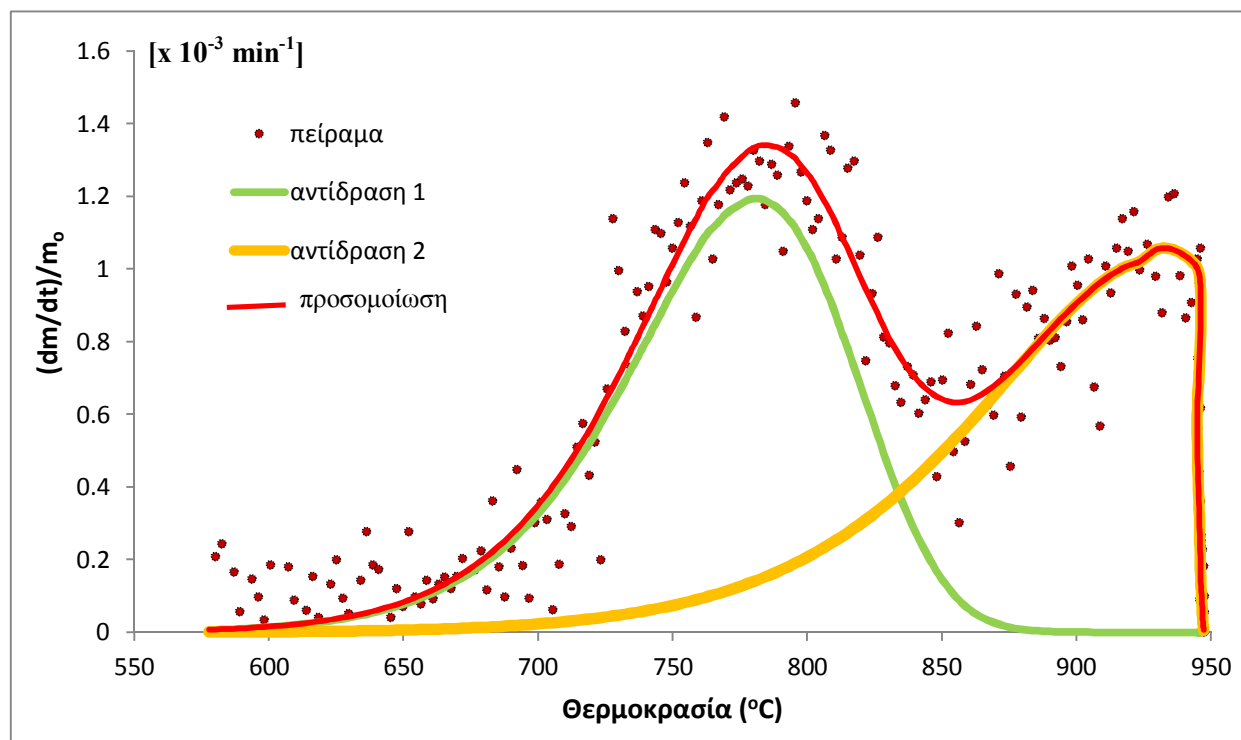
Σχήμα 4.27 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση/TG “jatrophas”



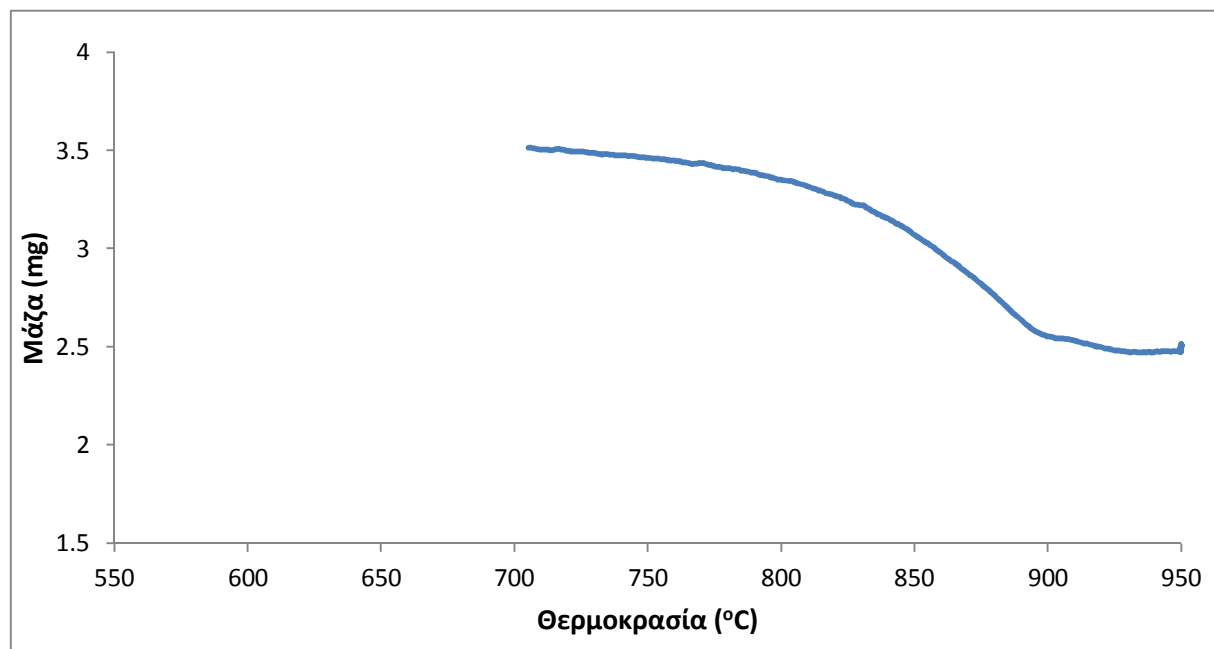
Σχήμα 4.28 Μοντελοποίηση του ρυθμού απώλειας βάρους/DTG της “jatrophas”



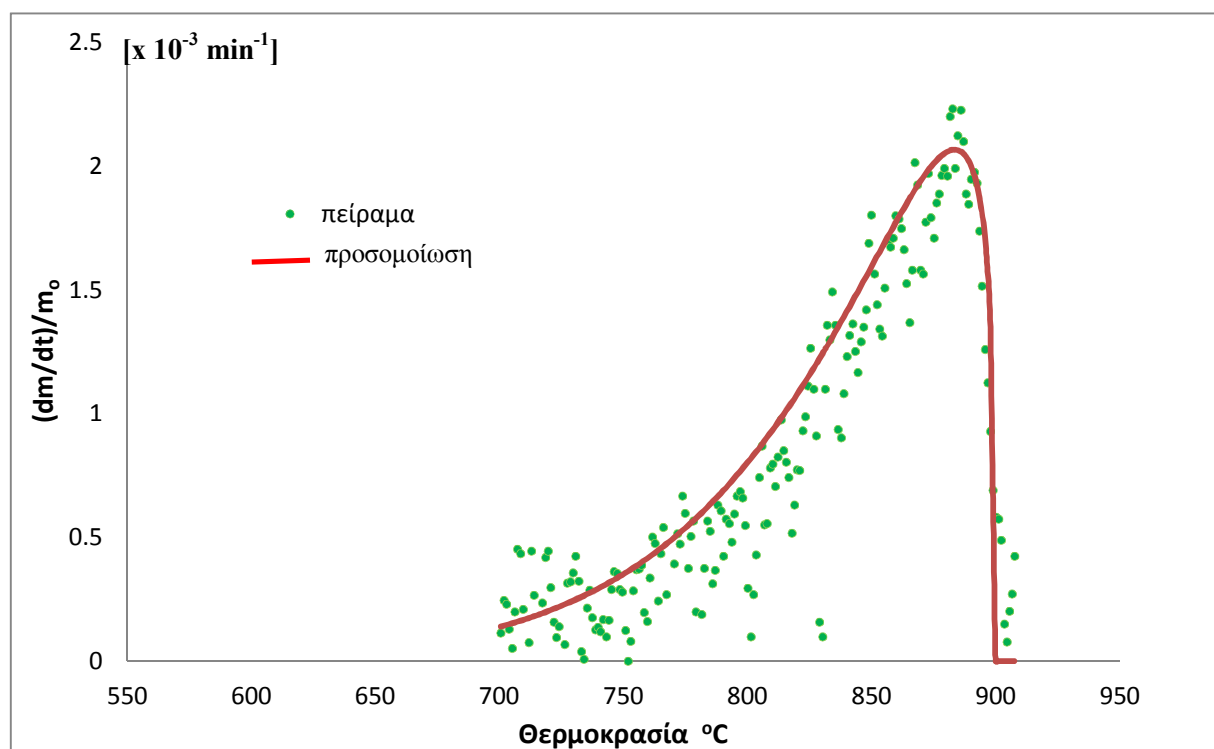
Σχήμα 4.29 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση/TG αγριαγκινάρας



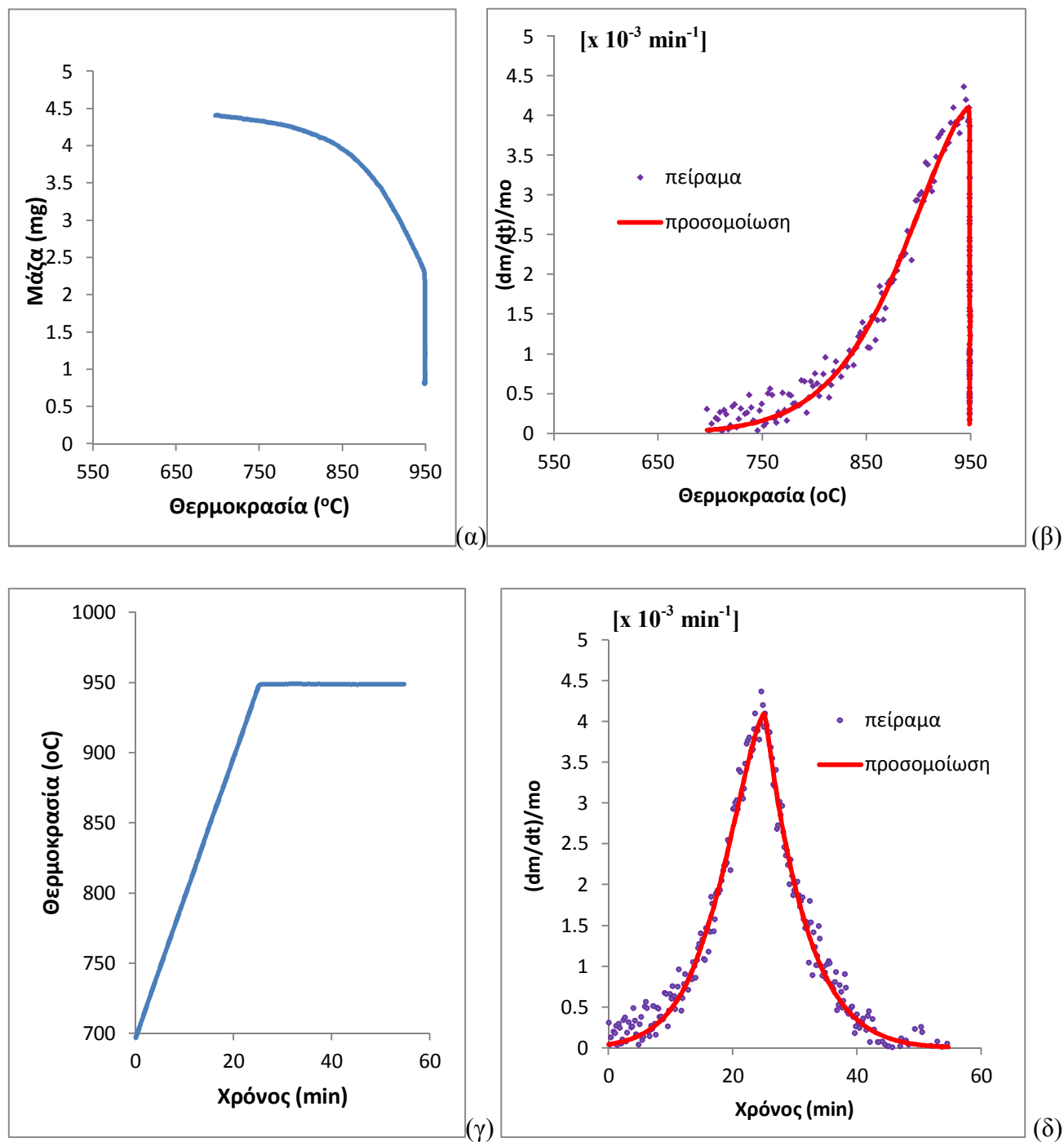
Σχήμα 4.30 Μοντελοποίηση του ρυθμού απώλειας βάρους/DTG της αγριαγκινάρας



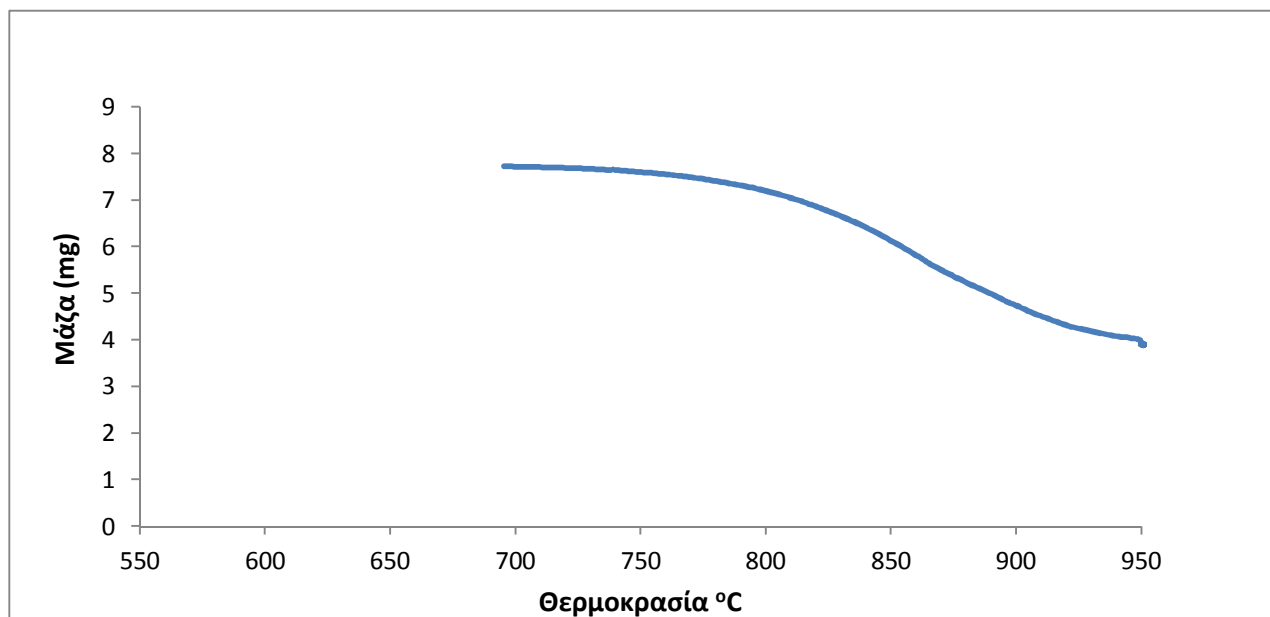
Σχήμα 4.31 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση/TG ιτιάς,



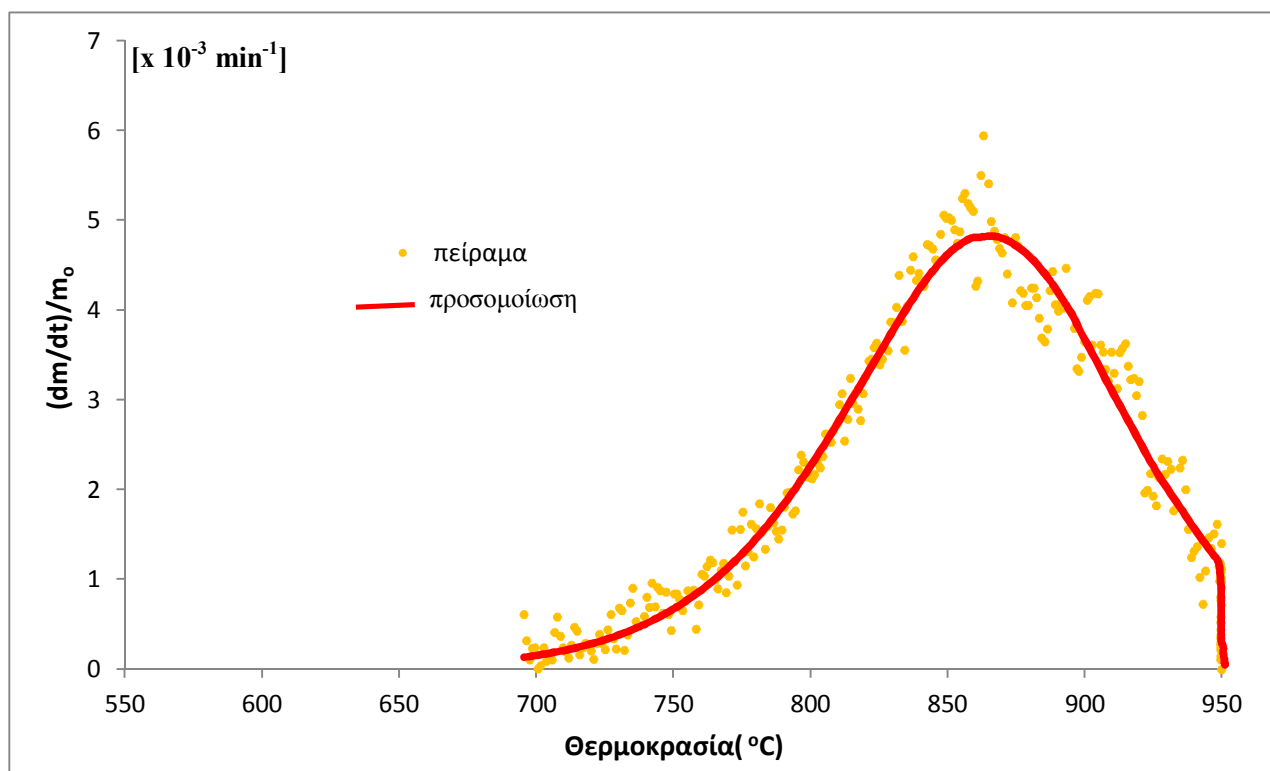
Σχήμα 4.32 Μοντελοποίηση του ρυθμού απώλειας βάρους/DTG της ιτιάς



Σχήμα 4.33 (α) Θερμοβαρτομετρική ανάλυση/TG μίσχανθου, (β) Μοντελοποίηση του ρυθμού απώλειας βάρους/DTG του μίσχανθου, (γ) Θερμοκρασία ως προς το χρόνο για το μίσχανθο, (δ) Ο ρυθμός απώλειας μάζας ως προς το χρόνο για το μίσχανθο



Σχήμα 4.34 Θερμοβαρυντομετρική ανάλυση/TG πελέτες ηλίανθου



Σχήμα 4.35 Μοντελοποίηση του ρυθμού απώλειας μάζας/DTG πελέτες ηλίανθου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

Πίνακας 4.7 Κινητικές παράμετροι αεριοποίησης των δειγμάτων

Δείγματα	Κινητικές Παράμετροι	Αντίδραση 1	Αντίδραση 2	Θερμοκρασιακά εύρη
“jatropa”	A _i (1/min)	5.04x10 ¹¹	-	700°C-950°C
	E _i (kJ/mole)	267.549	-	
	c _i (%)	100	-	
	n (%)	82.1	-	
	Deviation (%)	5.98		
αγριαγκινάρα	A _i (1/min)	4.562x10 ¹⁰	0.005.10 ¹⁰	Αντίδραση 1
	E _i (kJ/mole)	228.487	194.509	630°C-850°C
	c _i (%)	47.8	52.2	Αντίδραση 2
	n (%)	10.79	72.7	710°C-950°C
	Deviation (%)	2.41		
ιτιά	A _i (1/min)	0.002x10 ⁹	-	700°C-930°C
	E _i (kJ/mole)	156.752	-	
	c _i (%)	100	-	
	n (%)	19.5	-	
	Deviation (%)	12.5		
μίσχανθος	A _i (1/min)	0.011x10 ¹⁰	-	730°C-950°C
	E _i (kJ/mole)	207.432	-	
	c _i (%)	100	-	
	n (%)	89.5	-	
	Deviation (%)	4.09		
πελέτες ηλίανθου	A _i (1/min)	8.34x10 ¹⁰	-	700°C-950°C
	E _i (kJ/mole)	252.327	-	
	c _i (%)	100	-	
	n (%)	143.6	-	
	Deviation (%)	4.78		

Από τα Διαγράμματα 4.30, 4.32, 4.33 (β) και 4.35 παρατηρούμε ότι η αντίδραση εξελίσσεται ισόθερμα (στους 950°C) μέχρι το τέλος. Στην περίπτωση του μίσχανθου παραθέτονται και δύο επιπλέον διαγράμματα Θερμοκρασίας – Χρόνου και Ρυθμού απώλειας μάζας – Χρόνου, όπου μπορούμε να παρατηρήσουμε καλύτερα το ρυθμό απώλειας μάζας μέχρι το τέλος.

Όσο για τις τάξεις (n) των αντιδράσεων πήραν τιμές από 0.3 έως 1.5 (με μεγαλύτερη τάξη αντίδρασης στις πελέτες ηλίανθου $n=1.436$). Οι τιμές τόσο της ενέργειας ενεργοποίησης, όσο και της τάξης της αντίδρασης αλλά και τα αποτελέσματα για τις κινητικές παραμέτρους που προσδιορίζουν τις διεργασίες πυρόλυσης/αεριοποίησης των δειγμάτων βρίσκονται μέσα στα προτεινόμενα βιβλιογραφικά όρια [75, 76, 77]. Το γεγονός, ότι η απόκλιση της προσαρμογής των θεωρητικών μετρήσεων με τα πειραματικά δεδομένα κυμαίνεται από 2.5 – 12.5 (%), αποδεικνύει ότι το μοντέλο έκανε καλή προσαρμογή των δεδομένων και τα αποτελέσματα που έδωσε είναι αποδεκτά.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Τα δείγματα στο σύνολό τους είναι καλής ποιότητας καύσιμα, γιατί έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά, χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα και θερμογόνο δύναμη συγκρίσιμη ή μεγαλύτερη των γαιανθράκων χαμηλής τάξης¹¹.

2. Η θερμική διάσπαση κατά την πυρόλυση άρχισε περίπου στους 200°C, ακολουθούμενη από μεγάλη απώλεια βάρους, όπου έλαβε χώρα η κυρίως αποπτητικοποίηση (αποσύνθεση κυτταρίνης) και ολοκληρώθηκε περίπου στους 400°C. Το πιο αντιδραστικό φυτό ήταν ο μίσχανθος, το οποίο είχε και την υψηλότερη περιεκτικότητα σε πτητικά και ακολουθούν κατά σειρά η ιτιά, η αγριαγκινάρα και σχεδόν μαζί η “jatropa” με τις πελέτες ηλίανθου.

¹¹ θερμογόνος δύναμη γαιανθράκων χαμηλής τάξης 15-23 MJ/kg [7].

3. Το μοντέλο που εφαρμόστηκε προσομοίωσε τα πειραματικά δεδομένα επιτυχώς. Κατά την πυρόλυση η αποσύνθεση της κυτταρίνης είχε την υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης, ειδικά στην περίπτωση της αγριαγκινάρας (191.6 kJ/mole), ενώ της λιγνίνης τη χαμηλότερη, όπως στις πελέτες ηλίανθου (11.6 kJ/mole).

4. Η αεριοποίηση των ενεργειακών φυτών άρχισε μετά τους 700°C και ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης παρατηρήθηκε στην περιοχή θερμοκρασιών 850°C-950°C. Η κύρια αντίδραση, η οποία είναι ισχυρά ενδόθερμη, έχει ως αποτέλεσμα να απαιτείται πολύ υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης (200-250 kJ/mole).

5. Το μοντέλο έκανε καλή προσαρμογή των δεδομένων και τα αποτελέσματα που έδωσε είναι αποδεκτά, εφόσον οι τιμές τόσο της ενέργειας ενεργοποίησης, όσο και της τάξης της αντίδρασης, βρίσκονται μέσα στα όρια που προτείνει η βιβλιογραφία.

6. Τα αέρια CO₂, CO, CH₄ και C_xH_y εκλύθηκαν σε δύο θερμοκρασιακά εύρη 200-400°C και 400-800°C. Η έκλυση του H₂ παρατηρήθηκε σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 500°C. Μέγιστο ρυθμό έκλυσης CO₂ και CO παρουσίασε ο μίσχανθος, ενώ CH₄ και H₂ η αγριαγκινάρα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] «Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.ypeka.gr/Default.aspx?tabid=446>. [Πρόσβαση 2012].
- [2] Δ. Π. Αγγεοπούλου, «Η διεθνοποίηση της περιβαλλοντικής διακυβέρνησης για την Παγκόσμια κλιματική αλλαγή,» Διπλωματική εργασία, Πειραιάς, 2012.
- [3] «ΝΟΜΟΣ, Βάσεις νομικών δεδομένων, Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας (Ν.4062/2012, Ν. 3468/2006),» [Ηλεκτρονικό]. Available: http://lawdb.intrasoftnet.com/nomos/nomos_frame.html. [Πρόσβαση 2013].
- [4] «Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας στο ενεργειακό ισοζύγιο της Ελλάδας το 2010,» Καθημερινή, 2011. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.3comma14.gr/pi/?survey=7449>. [Πρόσβαση 2013].
- [5] «European Commission Eurostat,» [Ηλεκτρονικό]. Available: http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Renewable_energy_statistics. [Πρόσβαση 2013].
- [6] Α. Αναστασοπούλου, «Παραγωγή ενέργειας από λιγνίτη με μηδενική έκλυση αερίων θερμοκηπίου και σύγκριση με άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας για την Ελλάδα,» Διπλωματική εργασία, Αθήνα, 2011.
- [7] Δ. Βάμβουκα, Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις: Τζιόλα, 2009.
- [8] «ΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗ - ΚΠΕ ΚΑΣΤΟΡΙΑΣ,» 2007. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://kpe-kastor.kas.sch.gr/leaf/texts/photosynthesis1.htm>.
- [9] A. Demirbas, «Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals,» Energy Conversion and Management, pp. 1357-1378, 2001.

- [10] «Οδηγός Σχεδιασμού Βιοενεργειακών Συστημάτων BISYPLAN,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://bisyplan.bioenarea.eu/html-files-gr/01-00.html>.
- [11] M. Hoogwijk, A. Faaij, R. v. d. Broek, G. Berndes, D. Gielen και W. Turkenburg, «Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy,» Biomass and bioenergy, τόμ. 25, pp. 119-133, 2003.
- [12] «Ελληνικός Σύνδεσμος Συμπαγωγής Ηλεκτρισμού και Θερμότητας - Ε.Σ.Σ.Υ.Θ.,» COGEN EUROPE, 2013. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://hachp.gr/modules/content/index.php?id=15#>.
- [13] Ε. Α. Π. ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ, «Ενεργειακή Αποδοτικότητα και Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας - Υποστήριξη των Ενεργειακών Πολιτικών σε Τοπικό Επίπεδο,» ENER SUPPLY.
- [14] Π. Χ. Γραμμέλης, «Ενεργειακή Αξιοποίηση Βιομάζας σε Εγκαταστάσεις Ρευστοποιημένης Κλίνης,» Διδακτορική Διατριβή, Χανιά, 2003.
- [15] A. Demirbas, «Progress and recent trends in biofuels,» Progress in Energy and Combustion Science, τόμ. 33, pp. 1-18, 2007.
- [16] Μ. Σαμολαδά, «Κινητική Μελέτη της πυρόλυσης βιομάζας για παραγωγή υγρών καυσίμων,» Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ), 1992.
- [17] Α. Ξυνός, «Άχυρα Σιτηρών,θερμοχημική μετατροπή, μέγιστο οικονομικό όφελος,» 2009. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.chemeng.ntua.gr/courses/bpy/files/Ksinos.pdf>.
- [18] «Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογίας Ανάπτυξης Ινστιτούτο Τεχνολογίας και Εφαρμογών Στερεών Καυσίμων(Ε.Κ.Ε.Τ.Α. / Ι.Τ.Ε.Σ.Κ.),» Τμήμα μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών πόρων, 2008. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.ccs-net.gr/PDM/marnellos3.pdf>.
- [19] M. P. Arnavat, J. C. Bruno και A. Coronas, «Review and analysis of biomass gasification models,» Renewable and sustainable Energy Reviews, pp. 2841-2851, 2010.
- [20] «Biomass Energy,» 2013. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.biomassenergy.gr/articles/technology/innovation/12-biomass-gasification>.

- [21] [Ηλεκτρονικό]. Available: http://www.ener-supply.eu/downloads/ENER_handbook_gr.pdf.
- [22] «Some things about environmental and energy projects,» 2013. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://environmental.pblogs.gr/2010/10/pleonekthmata-kai-meionekthmata-apo-thn-energeiakh-axiopoish-th.html>.
- [23] ERGOMAX, 2010. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.ergomax.gr/biodiesel.htm>.
- [24] Κ. Κίττας, Θ. Γέμτος, Σ. Φούντας και Θ. Μπαρτζάνας, «Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας- Η θέση τους στο ενεργειακό τοπίο της χώρας και στην περιοχή της Θεσσαλίας- Βιοκαύσιμα και Ενεργειακές Καλλιέργειες,» ΤΕΕ-ΚΔΘ, Λάρισα, 2007.
- [25] «Wikipedia The Free Encyclopedia,» 2013. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://en.wikipedia.org/wiki/Sunflower>.
- [26] «Wikipedia The Free Encyclopedia,» 2013. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://en.wikipedia.org/wiki/Miscanthus>.
- [27] «Wikipedia The Free Encyclopedia,» 2013. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://en.wikipedia.org/wiki/Cardoon>.
- [28] «Wikipedia The Free Encyclopedia,» 2013. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://en.wikipedia.org/wiki/Willow>.
- [29] [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://en.wikipedia.org/wiki/Jatropha>.
- [30] R. Banerji, A. R. Chowdhury, G. Misra, G. Sudarsanam, S. C. Verma και G. S. Srivastava, «Jatropha Seed Oils For Energy,» Biomass, τόμ. 8, pp. 277-282, 1985.
- [31] R. Manurung, D. A. Wever, J. Wildschut, R. H. Venderbosch, H. Hidayat, J. v. Dam, E. J. Leijenhurst, A. A. Broekhuis και H. j. Heeres, «Valorisation of jatropha curcas L. plant parts: Nut shell conversion to fast pyrolysis oil,» Food and Bioproducts Processing, τόμ. 87, pp. 187-196, 2009.
- [32] D. K. Vyas και R. N. Singh, «Feasibility study of jatropha seed husk as an open core gasifier feedstock,» Renewable Energy, τόμ. 32, pp. 512-517, 2007.

- [33] «Global Technology Provider,» Chimar Hellas S.A., 2009. [Ηλεκτρονικό]. Available: http://www.chimarhellas.com/wp-content/uploads/2009/10/hp_paper_chimar_-3rd-symposium-green-chemistry-2009.pdf. [Πρόσβαση 2013].
- [34] «Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.,» 2009. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.chemeng.ntua.gr/courses/bpy/files/pyrolysis.pdf>. [Πρόσβαση 2013].
- [35] S. A. Raja, Z. R. Kennedy, B. Pillai και C. L. R. Lee, «Flash pyrolysis of jatropha oil cake in electrically heated fluidized bed reactor,» *Energy*, pp. 2819 - 2823, 2010.
- [36] V. Strezov, T. J. Evan και C. Hayman, «Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum Purpureum* Schum) to bio-gas, bio-oil and charcoal,» *Bioresource Technology*, pp. 8394-8399, 2008.
- [37] M. Widyawati, T. L. Church, N. H. Flori και A. T. Harriss, «Hydrogen synthesis from biomass pyrolysis with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide,» *International Journal of hydrogen energy*, τόμ. 36, pp. 4800-4813, 2011.
- [38] L. Han, Q. Wang, Q. Ma, C. Yu, Z. Luo και K. Cen, «Influence of CaO additives on wheat-straw pyrolysis as determined by TG-FTIR analysis,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, pp. 199-206, 2010.
- [39] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, E. Antonakou, K. Papazisi, A. Lappas και C. Athanassiou, «Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 750-762, 2009.
- [40] C. A. Mullen, A. A. Boateng, N. M. Goldberg, I. M. Lima, D. A. Laird και K. B. Hicks, «Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis,» *Biomass and Bioenergy*, τόμ. 34, pp. 67-74, 2010.
- [41] R.Fahmi, A. Bridgwater, I.Donnison, N.Yates και J.M.Jone, «The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability,» *Science Direct*, 2008.

- [42] A.A. Zabaniotou, E.K. Kantarelis και D.C. Theodoropou, «Sunflower shells utilization for energetic purposes in an integrated approach of energy crops: Laboratory study pyrolysis and kinetics,» *Bioresource Technology*, τόμ. 99, pp. 3174-3181, 2008.
- [43] A. Zabaniotou και O. Ioannidou, «Agricultural residues as precursor for activated carbon production - A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, τόμ. 11, pp. 1966-2005, 2006.
- [44] F. Shafizadeh, «Introduction to pyrolysis of biomass,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, τόμ. 3, pp. 283-305, 1982.
- [45] M. R. Hajaligol, W. A. Peters, J. B. Howard και J. P. Longwell, «Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of cellulose,» *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, τόμ. 21, p. 447, 1982.
- [46] Th. Damartzis, D. Vamvuka και S. Sfakiotakis, A. Zaba, «Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynaracardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA),» *Bioresource Technology*, pp. 6230 - 6238, 2011.
- [47] J. A. Ruiz, M. C. Juarez, M. P. Morales, P. Munoz και M. A. Mendivil, «Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, τόμ. 18, pp. 174-183, 2013.
- [48] P. Basu, «Gasification theory and modeling of gasifiers. In: Biomass Gasification Design Handbook.,» Press:<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-374988-800005-2> 117-165, Boston: Academic.
- [49] E. E. Καρούκη, «Αεριοποίηση αστικών απορριμμάτων και λυμάτων,» Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2009.
- [50] H. Boerrigter και R. Rauch, «Review of applications of gases from biomass gasification,» σε *Syngas production and utilisation*, H. A. Knoef, Επιμ., Vienna, Biomass Technology Group (BTG), 2005.
- [51] L. Zhang, C. C. Xu και P. Champagne, «Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass,» *Energy Conversion and Management*, pp. 969-982, 2010.

- [52] P. Ollero, A. Serrera, R. Arjona και S. Alcantarilla, «The CO₂ gasification kinetics of olive residue,» Biomass and Bioenergy, τόμ. 24, pp. 151-161, 2003.
- [53] C. D. Blasi, «Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars,» Progress in Energy and Combustion Science, τόμ. 35, pp. 121-140, 2009.
- [54] M. F. Irfan, M. R. Usman και K. Kusakabe, «Coal gasification in CO₂ atmosphere and kinetics since 1948: A brief review,» Energy, τόμ. 36, pp. 12-40, 2011.
- [55] P. Plante, C. Roy και E. Chornet, «CO₂ gasification of wood charcoals derived from vacuum and atmospheric pyrolysis,» The Canadian Journal of Chemical Engineering, τόμ. 66, pp. 307-12, 1988.
- [56] L. H. Sorensen, «Fuel reactivity as a function of temperature, pressure and conversion,» PhD thesis, Riso National Laboratory, Denmark, 1994.
- [57] R. P. Della , E. G. Cerrella, P. R. Bonelli και A. L. Cukierman, «Pyrolysis of hardwoods residues: on kinetics and char characterization,» Biomass and Bioenergy, τόμ. 16, pp. 79-78, 1999.
- [58] D. P. Ye, J. B. Agnew και D. K. Zhang, «Gasification of a South Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies,» Fuel, τόμ. 77, pp. 1209-19, 1998.
- [59] Μπραϊμάκης Κωνσταντίνος, «ΟΙΚΟΝΟΜΟΤΕΧΝΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΤΑΧΕΙΑΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΕΛΑΙΟΥ ΩΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΥ ΦΟΡΕΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΕ ΒΙΟΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ,» ΕΜΠ, Αθήνα, Διπλωματική Εργασία, 2013.
- [60] M. Ringer, V. Putsche και J. Scahill, «Large scale pyrolysis: a technology assessment and economic analysis.,» National Renewable Energy Laboratory, Technical report NREL/TP-0510-37779.NREL, 2006.
- [61] [Ηλεκτρονικό]. Available: http://www.petro-online.com/assets/file_store/pr_files/16431/images/thumbnails/800w-thermo.jpg.

- [62] [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://repository.edulll.gr/edulll/bitstream/10795/1257/2/1257.pdf>.
- [63] Σ. Σ. Σαζιώνη, «Επίδραση αστικών αποβλήτων στα χαρακτηριστικά και στις εκπομπές αέριων ρύπων και ιχνοστοιχείων, κατά την συν- καύση τους με γαιάνθρακα υψηλής περιεκτικότητας σε θείο - Μελέτη σε TG/MS,» Μεταπτυχιακή διτριβή, Χανιά, 2012.
- [64] Β. Περδικάτσης και Δ. Πεντάρη, «Εργαστηριακές ασκήσεις γεωχημείας,» Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανια, 2003.
- [65] [Ηλεκτρονικό]. Available: http://www.uoi.gr/services/lab-net/net-web/XRF_gr.pdf.
- [66] 2013. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://researchnddevelopment.com/images/TGA%206%202.jpg>.
- [67] T. Miranda, S. Roman, I. Montero, S. Nogales-Delgado, J. I. Arranz, C. V. Rojas και J. F. Gonzalez, «Study of the emissions and kinetic parameters during combustion of grape pomace: Dilution as an effective way to reduce pollution,» Fuel Processing Technology, τόμ. 103, pp. 160-165, 2012.
- [68] L. D. Gonzalez, L. M. Fernandez, J. L. Valverde και S. L. Sanchez, «Thermogravimetric - mass spectrometric analysis on combustion of lignocellusic biomass,» Bioresource Technology, pp. 562-574, 2013.
- [69] C. J. Gomez, E. Meszaros, E. Jakab, E. Velo και L. Puigjaner, «Thermogravimetry/ mass spectrometry study of woody residues and an herbaceous biomass crop using PCA techniques,» Science Direct, pp. 416-426, 2007.
- [70] Y. F. Huang, W. H. Kuan, P. T. Chiueh και S. L. Lo, «Pyrolysis of biomass by thermal analysis-mass spectrometry (TA-MS),» Bioresource Technology, τόμ. 102, pp. 3527-3534, 2011.
- [71] L. F. Calvo, M. E. Sanchez, A. Moran και A. I. Garcia, «TG- MS as a technique for a better monitoring of pyrolysis, gasification and combustion of tow kinds of sewage sludge,» Journal of thermal Analysis and Calorimetry, τόμ. 78, pp. 587-598, 2004.

- [72] S. Dekui, H. Jun, X. Rui, Z. HUIyan, L. Shefeng και G. Sai, «Online evolved gas analysis by Thermogravimetric- Mass Spectroscopy for thermal decomposition of biomass and its components under different atmospheres: Part I. Lignin,» *Bioresource Technology*, τόμ. 130, pp. 449-456, 2013.
- [73] N. Worasuwanarak, T. Sonobe και W. Tanthapanichakoon, «Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique,» *Journal analytical and Applied Pyrolysis*, τόμ. 78, pp. 256-271, 2007.
- [74] D. Vamvuka, E. Kakaras, E. Kastanaki και P. Grammelis, «Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite,» *Fuel*, τόμ. 82, pp. 1949-1960, 2003.
- [75] M. Jeguirim και G. Trouve, «Pyrolysis characteristics and kinetics of *Arundo donax* using thermogravimetric analysis,» *Bioresource Technology*, pp. 4026-4031, 2009.
- [76] O. Senneca, «Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels,» *Fuel processing Technology*, pp. 97-97, 2007.
- [77] D. Vamvuka, E. Karouki και S. Sfakiotakis, «Gasification of waste biomazz chars by carbon dioxide via thermogravimetry. Paet I: Effect of mineral matter,» *Fuel*, pp. 1120-1127, 2011.