



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Μελέτη επίδρασης συνθηκών λειτουργίας στην απόδοση αεριοποίησης
σε σταθερή κλίνη αγροτικών και βιομηχανικών αποβλήτων»

Ευάγγελος Αυθεντόπουλος

Συμβουλευτική Επιτροπή

Δρ. Βάμβουκα-Καλούμενου Δέσποινα (Επιβλέπουσα Καθηγήτρια)

Δρ. Γαλετάκης Μιχαήλ (Καθηγητής Σχολής Μηχ.Ο.Π)

Δρ. Σφακιωτάκης Στυλιανός (ΕΔΙΠ)

Χανιά, 2024

Το παρόν έγγραφο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για εκπαιδευτικό ή ερευνητικό σκοπό με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Δεν επιτρέπεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή του.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται στην εργασία εκφράζουν αποκλειστικά τον συγγραφέα και δεν αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία με θέμα «Μελέτη επίδρασης συνθηκών λειτουργίας στην απόδοση αεριοποίησης σε σταθερή κλίνη αγροτικών και βιομηχανικών αποβλήτων» πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της ολοκλήρωσης της προπτυχιακής μου εκπαίδευσης του Γ' Κύκλου Σπουδών - Αξιοποίηση Ενεργειακών Πόρων στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και αφιερώνεται στην μνήμη του πατέρα μου Αυθεντόπουλου Σπύρου.

Η πειραματική και ερευνητική διαδικασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων τον Φεβρουάριο του 2022, υπό την επίβλεψη της καθηγήτριας κας. Δρ. Βάμβουκα - Καλούμενου Δέσποινας, και του κ. Δρ. Στυλιανού Σφακιωτάκη.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω εγκάρδια την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου κα. Δέσποινα Καλούμενου Βάμβουκα για την καθοδήγηση, την άριστη συνεργασία, την υπομονή, επιμονή και κατανόηση που έδειξε καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Δρ. Σφακιωτάκη Στυλιανό για τις πολύτιμες συμβουλές του, τις εύστοχες παρατηρήσεις, αλλά και την καθοριστική του βοήθεια.

Θερμές ευχαριστίες αξίζει ο Καθηγητής και πρώην Κοσμήτορας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων κ. Δρ. Γαλετάκης Μιχαήλ για τη συμμετοχή του την εξεταστική - συμβουλευτική επιτροπή και για την έμπνευση που μου έδωσε κατά τα φοιτητικά μου χρόνια.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, τους φίλους, τους καθηγητές και όσους στάθηκαν δίπλα μου στα φοιτητικά μου χρόνια!

Αυθεντόπουλος Ευάγγελος

Χανιά, 2024

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η απόδοση της διεργασίας αεριοποίησης δύο σταδίων, σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας, για φυτικά και βιομηχανικά υπολείμματα σε διάταξη κλιβάνου σταθερής κλίνης. Πιο συγκεκριμένα, έγινε χρήση δειγμάτων στέμφυλων - υπολειμμάτων οινοποιίας, ενεργειακής καλλιέργειας ηλίανθου και βιομηχανικού υπολείμματος πριονιδιού. Σκοπός ήταν η μελέτη της σύστασης του παραγόμενου αερίου σύνθεσης, που πραγματοποιήθηκε σε διάταξη θερμοζυγού – φασματογράφου μάζας (TG-MS), η συγκριτική μελέτη του βαθμού μετατροπής και της παραγόμενης θερμογόνου δύναμης, για διαφορετικές θερμοκρασίες αεριοποίησης, για διαφορετικά είδη δειγμάτων βιομάζας και για διαφορετικούς λόγους βιοεξανθρακώματος και ατμού (H_2O), ή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) αντίστοιχα.

Παρατηρήθηκε ότι η περιεκτικότητα σε υδρογόνο (H_2) αυξήθηκε κατά την διαδικασία της αεριοποίησης, σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας, με τις μέγιστες τιμές να παρουσιάζονται στους $850^{\circ}C$, όσο και σε συνάρτηση με την αύξηση του λόγου ατμού – βιοεξανθρακώματος. Σε σύγκριση με την αεριοποίηση με ατμό, η αεριοποίηση με CO_2 παρουσίασε υψηλότερες τιμές Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης του παραγόμενου αερίου, της τάξης των $12.8 MJ/m^3$, κάτι που οφείλεται στις ιδιαίτερα υψηλές τιμές CO (98 - 99%). Η αεριοποίηση με ατμό, ωστόσο, υπερείχε ως προς την παραγωγή αερίου σύνθεσης εμπλουτισμένου σε H_2 . Παρατηρήθηκε ότι το μέσον αεριοποίησης είχε μικρή επίδραση στον βαθμό μετατροπής των βιοεξανθρακωμάτων σε αέρια προϊόντα.

Abstract

A two-step process of biomass gasification was examined for different types of agricultural, forestry, industrial and municipal waste materials, in order to examine the effect of temperature, steam-to-biomass ratio and fuel composition on carbon conversion. Gas efficiency, energy recovery, reaction rate, gas composition and quality were determined. More specifically biochar of winery waste, sunflower and sawdust waste were gasified by steam (H_2O) and carbon dioxide (CO_2) in a fixed bed reactor and a TG/MS thermal mass spectrometer analyzer unit used for the chemical analysis of the syngas.

The results of the experimental measurements of the produced syngas showed high content in CO and H_2 and smaller amounts in CH_4 , CO_2 and C_xH_y . The hydrogen (H_2) content increased during the gasification process for increasing temperatures, with the highest values were obtained at 850°C , as well as, at the highest ratio of steam-to-biochar. As compared to steam gasification, CO_2 gasification showed higher heating value of product gas, about 12.8 MJ/m^3 , due to the particularly high CO values. Steam gasification, however, was superior in the production of H_2 -enriched synthesis gas.

Πίνακας Περιεχομένων

Πρόλογος	3
Περίληψη.....	4
Abstract	5
Κεφάλαιο 1- Εισαγωγή.....	8
Κεφάλαιο 2- Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	9
2.1. Η βιομάζα ως Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας	9
2.2. Υπολειμματικές Μορφές Βιομάζας.....	15
2.2.1. Διαθεσιμότητα και ενεργειακό δυναμικό.....	15
2.2.2. Φυσικά και Χημικά χαρακτηριστικά	19
2.2.3. Τεχνολογίες Ενεργειακής Αξιοποίησης	21
2.3. Αεριοποίηση Βιομαζικών Υλικών.....	24
2.3.1. Βασικές Αρχές.....	24
2.3.2. Επίδραση της τροφοδοσίας στην απόδοση της διεργασίας.....	27
2.3.3. Επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στην απόδοση της διεργασίας.....	28
2.3.4. Προϊόντα και ενεργειακή αξιοποίηση.....	30
Κεφάλαιο 3- Πειραματικό μέρος	32
3.1. Δείγματα βιομάζας	32
3.1.1. Προέλευση και προεπεξεργασία.....	32
3.1.2. Χαρακτηρισμός Δειγμάτων	33
3.2. Περιγραφή Εξοπλισμού	34
3.2.1. Σύστημα Αντιδραστήρα Σταθερής Κλίνης.....	34
3.2.2. Σύστημα Θερμοζυγού Φασματογράφου Μάζας.....	35
3.3 Πειραματική Διαδικασία.....	36
3.3.1. Πειράματα Πυρόλυσης	36
3.3.2. Πειράματα Αεριοποίησης με ατμό (H_2O_g).....	37
3.3.2. Πειράματα Αεριοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα (CO_2).....	38
3.4. Επεξεργασία Πειραματικών Δεδομένων.....	39
3.4.1. Απόδοση πυρόλυσης και χημικές αναλύσεις προϊόντων	39
3.4.2. Απόδοση αεριοποίησης με ατμό και ανάλυση αέριων προϊόντων.....	41
3.3.2. Απόδοση αεριοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα και ανάλυση αερίων.....	43
Κεφάλαιο 4 - Αποτελέσματα και σχολιασμός.....	43
4.1. Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων	45
4.2. Χαρακτηρισμός Προϊόντων Πυρόλυσης.....	45
4.3. Αεριοποίηση με Ατμό.....	50
4.3.1. Επίδραση της θερμοκρασίας	50

4.3.2. Επίδραση του λόγου ατμού/βιοεξανθρακώματος	52
4.4. Αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα.....	55
4.4.1. Θερμική συμπεριφορά δειγμάτων	55
4.4.2. Χαρακτηριστικές παράμετροι.....	56
Κεφάλαιο 5 – Συμπεράσματα.....	57
Κεφάλαιο 6 –Βιβλιογραφία	58

Κεφάλαιο 1- Εισαγωγή

Η σταθερά αυξανόμενη ζήτηση σε ενέργεια στη σύγχρονη εποχή συνδέεται με την πληθυσμιακή αύξηση, την τεχνολογική και οικονομική ανάπτυξη και την βελτίωση του βιοτικού επιπέδου της κοινωνίας. Οι πεπερασμένες ή συμβατικές πηγές ενέργειας, δηλαδή τα ορυκτά καύσιμα, όπως οι υδρογονάνθρακες μεταξύ των οποίων το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, οι γαιάνθρακες και το ουράνιο, μπορεί να αποτελέσαν την βάση ανάπτυξης του σύγχρονου πολιτισμού, αλλά με επιπτώσεις την ρύπανση, την επιβάρυνση και τελικά την υπονόμευση του περιβάλλοντος. Η χρήση εγχώριων μη συμβατικών, ανανεώσιμων και φιλικών προς το περιβάλλον πηγών ενέργειας καθίσταται επιτακτική ανάγκη που μπορεί να συμβάλει καθοριστικά στις παγκόσμιες προκλήσεις, όπως την μείωση της υπερθέρμανσης του πλανήτη γνωστή και ως φαινόμενο του θερμοκηπίου, στην απεξάρτηση από εισαγόμενα ορυκτά καύσιμα και στην ενεργειακή αυτάρκεια.

Η βιομάζα αποτελεί μια από τις σημαντικότερες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας που ο άνθρωπος χρησιμοποιεί από τα αρχαία χρόνια για την κάλυψη των αναγκών του σε θέρμανση, φωτισμό, επεξεργασία τροφών και πρώτων υλών. Η βιομάζα είναι η οργανική ύλη στη βιόσφαιρα και απαρτίζεται από τα προϊόντα, τα απόβλητα και τα υπολείμματα που προέρχονται από τη γεωργία, τη κτηνοτροφία, την αλιεία, τη δασοκομία και τις συναφείς βιομηχανίες, καθώς και το οργανικό κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων που δημιουργεί ο άνθρωπος. Η ενεργειακή αξιοποίηση βιομαζικών υλικών μπορεί να παράσχει αξιόπιστη και σταθερή ενέργεια βάσης με ουδέτερο ανθρακικό αποτύπωμα και μεγάλη ετήσια διαθεσιμότητα, ενώ ταυτόχρονα δύναται να συμβάλει στην μείωση του όγκου των αποβλήτων, των οποίων η διαχείριση είναι μια δύσκολη και κοστοβόρα διαδικασία. Ακόμα, μπορεί να αποτελέσει σημαντική πηγή για την παραγωγή υγρών και αέριων βιοκαυσίμων, εδαφοβελτιωτικών, υδρογόνου μέσω της διαδικασίας αεριοποίησης και πρώτων υλών για την χημική βιομηχανία.

Η αεριοποίηση είναι μια πολλά υποσχόμενη θερμοχημική διεργασία ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας, με σκοπό την μετατροπή του στερεού οργανικού τμήματος σε καύσιμο αέριο, γνωστό και ως αέριο σύνθεσης (Syngas), με χρήση υψηλών θερμοκρασιών και την παρουσία οξειδωτικού μέσου ή ατμού. Το παραγόμενο αέριο αποτελείται κυρίως από υδρογόνο (H_2) και μονοξείδιο του άνθρακα (CO), ενώ παρουσιάζονται σε μικρότερες ποσότητες μεθάνιο (CH_4), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), νερό υπό μορφή ατμού (H_2O) και ελαφροί υδρογονάνθρακες (C_xH_y). Το αέριο αυτό μπορεί να αξιοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος και θέρμανσης, ως πρώτη ύλη στην χημική βιομηχανία, αλλά και σε κυψέλες καυσίμου. Οι τεχνολογίες αεριοποίησης παρουσιάζουν το πλεονέκτημα του υψηλότερου βαθμού απόδοσης και των μειωμένων εκπομπών, σε σχέση με την καύση και αποτέφρωση των βιομαζικών υλικών.

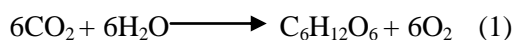
Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η μελέτη της απόδοσης της διεργασίας αεριοποίησης δύο σταδίων, σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας, για φυτικά και βιομηχανικά υπολείμματα σε διάταξη κλιβάνου σταθερής κλίνης. Πιο συγκεκριμένα έγινε χρήση δείγματος στέμφυλων - υπολειμμάτων οινοποίησης, ενεργειακής καλλιέργειας ηλίανθου και βιομηχανικού υπολείμματος πριονιδιού. Σκοπός ήταν η ανάλυση της σύστασης του παραγόμενου αέριου σύνθεσης (Syngas) που πραγματοποιήθηκε σε διάταξη θερμοζυγού – φασματογράφου μάζας (TG-MS), η συγκριτική μελέτη του βαθμού μετατροπής και της παραγόμενης θερμογόνου δύναμης, για διαφορετικές θερμοκρασίες αεριοποίησης, για διαφορετικά είδη δειγμάτων βιομάζας και για διαφορετικούς λόγους βιοεξανθρακώματος και νερού (H_2O), ή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2).

Κεφάλαιο 2- Θεωρητικό Υπόβαθρο

2.1. Η βιομάζα ως Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας

Με τον όρο βιομάζα περιγράφεται η οργανική ύλη στη βιόσφαιρα, δηλαδή οι φυτικοί και ζωικοί ζωντανοί οργανισμοί, το σύνολο των οργανικών προϊόντων, υποπροϊόντων, αποβλήτων, τα υπολείμματα που προέρχονται από τη γεωργία, τη κτηνοτροφία, τη δασοκομία, την αλιεία και τις συναφείς βιομηχανίες, καθώς και το στερεό οργανικό κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων που δημιουργεί ο άνθρωπος και από το οποίο μπορεί να ανακτηθεί ενέργεια. Συνεπώς βιομάζα αποτελεί κάθε υλικό που προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από ζωντανούς οργανισμούς [1,2].

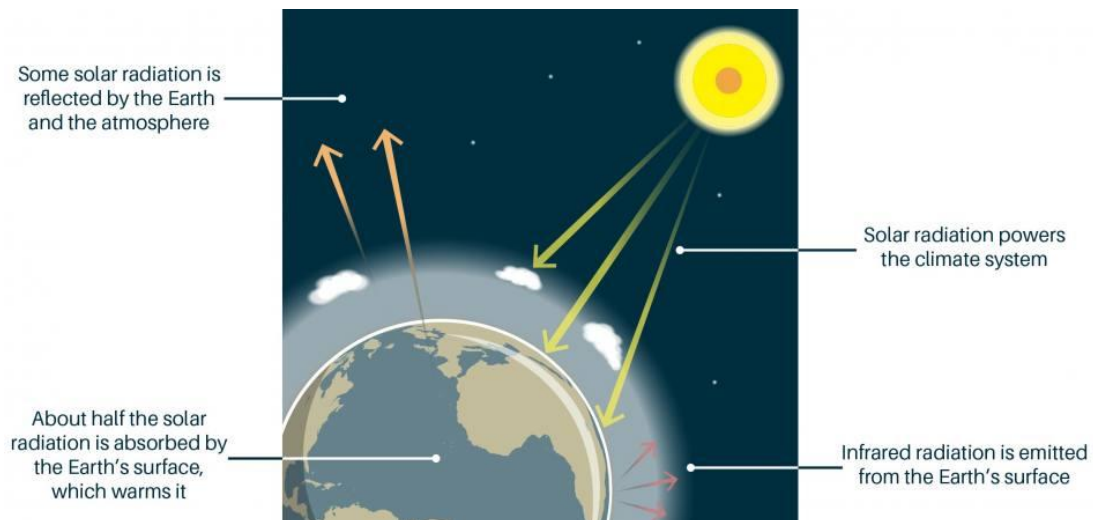
Η βιομάζα - όπως και οι περισσότερες μορφές ανανεώσιμης ενέργειας στον πλανήτη δημιουργείται με την αποκλειστική συμβολή της ενέργειας του Ήλιου, στον οποίο λαμβάνουν χώρα πυρηνικές αντιδράσεις με αποτέλεσμα την εκπομπή ασύλληπτων μεγεθών ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η ενέργεια αυτή, κατά κύριο λόγο, αποτελεί την κινητήρια δύναμη όλων των διαδικασιών και αντιδράσεων στην βιόσφαιρα και την τροπόσφαιρα, όπως τη δημιουργία των καιρικών φαινομένων, ενώ έχει καταλυτικό ρόλο στη διατήρηση της ζωής και της θερμοκρασίας του πλανήτη σε συνδυασμό με την ατμόσφαιρα, που είναι υπεύθυνη για την διατήρηση της μέσης θερμοκρασίας της Γής στους +15°C. Χάριν της ενέργειας αυτής, δημιουργείται και αναπτύσσεται πρωτογενώς η βιομάζα μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης, η οποία λαμβάνει χώρα στα πράσινα μέρη του φυτού και συγκεκριμένα στους χλωροπλάστες. Κατά την φωτοσύνθεση γίνεται δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) και νερού (H₂O) και παράγεται οργανικό προϊόν και οξυγόνο σύμφωνα με τον εξίσωση (1).



Αντίδραση της φωτοσύνθεσης όπου οι ανόργανες ενώσεις του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) που και του νερού (H₂O) αντιδρούν με την συνεισφορά της ενέργειας του φωτός. Προϊόντα της αντίδρασης αποτελούν το οξυγόνο (O₂) και η οργανική ένωση εξόζη ή γλυκόζη (C₆H₁₂O₆).

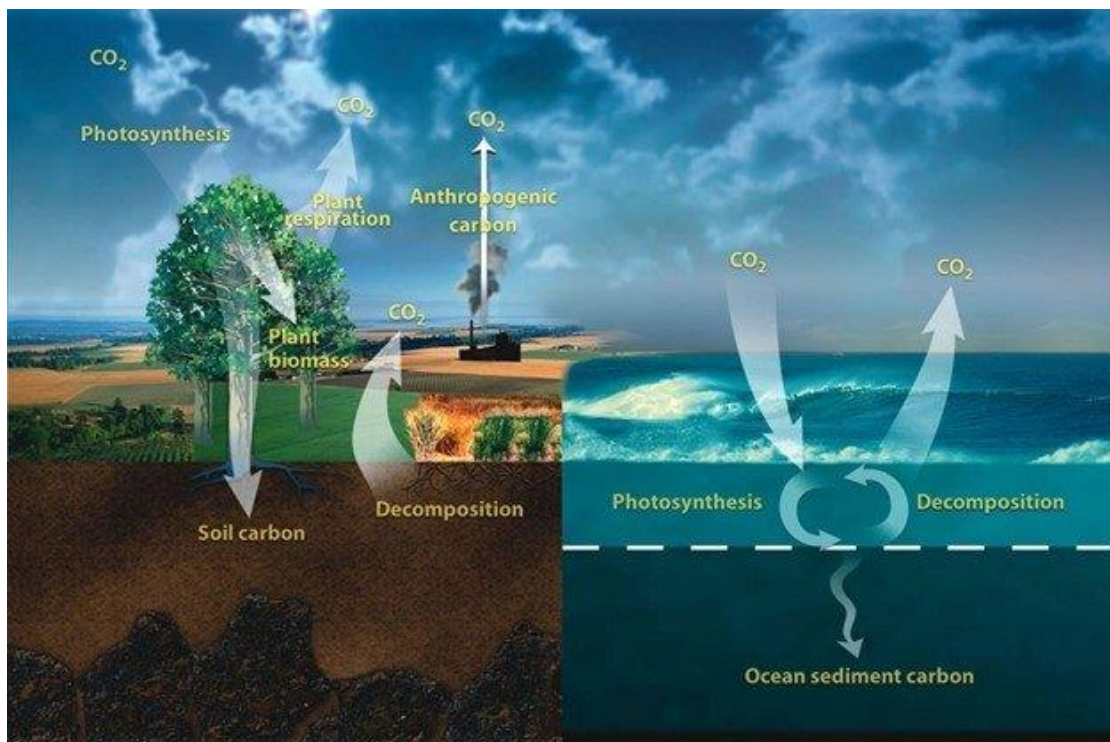
Τα κυριότερα συστατικά της βιομάζας αποτελούν οι κυτταρίνες (C₆H₁₀O₅), οι ημικυτταρίνες (C₅H₈O₄) και οι λιγνίνες. Οι κυτταρίνες αποτελούνται από β-γλυκοζιδικές μονάδες με την γλυκόζη να αποτελεί την πρόδρομο ουσία και στα περισσότερα είδη βιομάζας καταλαμβάνουν έως και 50% κ.β.. Οι ημικυτταρίνες συντίθενται από πεντόζες που αποτελούν ενδιάμεσα προϊόντα της διεργασίας της φωτοσύνθεσης. Οι λιγνίνες εμφανίζονται υπό μορφή αρωματικών πολυμερών μόνο στη ξυλώδη βιομάζα και καταλαμβάνουν περίπου το 25% κ.β. επί ξηρού ξύλου, με ελαφρώς μεγαλύτερες περιεκτικότητες στα μαλακά από ότι στα σκληρά ξύλα [3].

Η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας θεωρείται μια ουδέτερη ως προς το περιβαλλοντικό αποτύπωμα, λύση, που δεν συμβάλει στην επιβάρυνση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου δημιουργείται από τα αέρια του θερμοκηπίου, τα σημαντικότερα εκ των οποίων είναι: οι υδρατμοί (H₂O), το Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το Μεθάνιο (CH₄), τα οξείδια του Αζώτου (NO_x), οι υδροφθοράνθρακες (HFCs) και οι υπερφθοράνθρακες (PFCs). Τα αέρια αυτά, σε μεγάλες συγκεντρώσεις, παρεμποδίζουν και εγκλωβίζουν την ηλιακή ακτινοβολία της Γης στην ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα την υπερθέρμανση του πλανήτη (Εικόνα 2.1) [2,12].



Εικόνα 2.1. Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα της Γής. (Πηγή: British Geological Survey)

Η ελεγχόμενη αξιοποίηση της βιομάζας για ενεργειακούς σκοπούς παράγει αέρια προϊόντα όπως το H_2O και το CO_2 , ενώ η ποσότητα των εκπεμπόμενων αερίων θεωρείται αντίστοιχη με την ποσότητα που απορροφήθηκε κατά την διάρκεια δημιουργίας της βιομάζας στην βιόσφαιρα, σύμφωνα με τον κύκλο του άνθρακα (Εικόνα 2.2.) [12].



Εικόνα 2.2. Σχηματική αναπαράσταση του κύκλου του άνθρακα στην Γεώσφαιρα και στη Βιόσφαιρα της Γής. (Πηγή: US Department of Energy)

Απέναντι στις περιβαλλοντικές προκλήσεις, το 2015 θεσπιστήκαν οι 17 στόχοι βιώσιμης ανάπτυξης από Ενωμένα Έθνη, μεταξύ των οποίων είναι η περιβαλλοντικά φιλική παραγωγή ενέργειας μέσω ανανεώσιμων πηγών, συμπεριλαμβανομένης της βιομάζας.

Η βιομάζα αποτελεί μια υψηλής σημασίας ανανεώσιμη πηγή ενέργειας που αξιοποιεί οργανικές ύλες και συμβάλει στην διαφοροποίηση των πηγών του ενεργειακού μίγματος. Συνεισφέρει με τον τρόπο αυτό στην απεξάρτηση από εισαγόμενα ορυκτά καύσιμα και στην ενεργειακή αυτοδυναμία και ασφάλεια των κρατών. Με χρήση κατάλληλων τεχνολογιών ενεργειακής αξιοποίησης, επιτυγχάνεται η μείωση των εκπομπών των αέριων ρίπων και των μικροσωματιδίων στην ατμόσφαιρα σε σχέση με τις συμβατικές πηγές ενέργειας που αξιοποιούν ορυκτό άνθρακα (υδρογονάνθρακες & γαιάνθρακες). Η βιομάζα αποτελεί μια ουδέτερη περιβαλλοντικά πηγή ενέργειας, καθώς οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα από την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας αποτελούν κομμάτι του κύκλου του άνθρακα που λαμβάνει χώρα στη βιόσφαιρα.

Ωστόσο η εφοδιαστική δυναμική και η διαθεσιμότητα της, αντιπροσωπεύουν μερικά από τα κυριότερα προβλήματα της ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας, καθώς η συλλογή η μεταφορά και η αποθήκευση της, μπορεί να αποτελούν σημαντικό ζήτημα, λόγω της μεγάλης ανάγκης σε εκτάσεις γής, τη μεγάλη διασπορά της πρώτης ύλης, την εποχιακή διακύμανση της παραγωγής και του μεγάλου όγκου. Αξιοσημείωτη είναι επίσης η χαμηλή Θερμογόνος Δύναμη ανά μονάδα βάρους και κυρίως ανά μονάδα όγκου και το υψηλό κόστος της αρχικής επένδυσης για τη δημιουργία μονάδας αξιοποίησης βιομάζας, λόγω του εξειδικευμένου εξοπλισμού που απαιτείται.

Σε αντίθεση με άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως η αιολική, η βιομάζα δεν απαιτεί δαπανηρά δίκτυα μεταφοράς ενέργειας μεγάλων αποστάσεων, καθώς οι πρώτες ύλες παράγονται συνήθως κοντά σε αστικά κέντρα. Επίσης η πρώτη ύλη είναι αποθηκεύσιμη και η ενεργειακή παραγωγή ελεγχόμενη με τέτοιο τρόπο που μπορεί να ανταποκρίνεται στην ημερήσια διακύμανση της ζήτησης. Τα παραπάνω οδηγούν στην υψηλή ετήσια διαθεσιμότητα και προσαρμοστικότητα της, σε σχέση με τις υπόλοιπες πηγές ενέργειας που εξαρτώνται από κλιματικούς παράγοντες, όπως οι καιρικές συνθήκες (άνεμος, ηλιοφάνεια) που δεν είναι ελεγχόμενοι και αποκρίνονται με δυσκολία στην ημερήσια διακύμανση της ζήτησης ενέργειας.

Η βιομάζα για ενεργειακή αξιοποίηση διακρίνεται πρακτικά σε δύο κύριους τύπους, τις ενεργειακές καλλιέργειες και τις υπολειμματικές μορφές βιομάζας, οι οποίες θα αναπτυχθούν αναλυτικότερα στο Κεφάλαιο 2.2. Οι ενεργειακές καλλιέργειες ή ενεργειακές φυτείες διακρίνονται σε αυτοφυείς - δασικές και καλλιεργούμενες ή γεωργικές και αξιοποιούνται για την ηλεκτροπαραγωγή, την παραγωγή θερμότητας, αλλά και στερεών, υγρών ή αέριων βιοκαυσίμων. Οι γεωργικές ενεργειακές καλλιέργειες διακρίνονται σε μονοετείς και πολυετείς και χαρακτηρίζονται από υψηλή παραγωγικότητα ανά μονάδα επιφάνειας που καλλιεργείται, αλλά και από υψηλή ενεργειακή απόδοση ανά μονάδα βάρους ξηρής ύλης.

Τις κυριότερες μονοετείς καλλιεργούμενες ενεργειακές φυτείες αποτελούν η ελαιοκράμβη (*Cruciferae*), που λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε έλαιο (30-50%) αξιοποιείται για παραγωγή φυτικών ελαίων, αλλά και ζωοτροφών, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας της σε πρωτεΐνες (10-45%) (Εικόνα 2.3.). Ο Ηλίανθος (*Helianthus annuus* L.) αποτελεί ετήσιο παραδοσιακό καλλιεργήσιμο ελαιούχο φυτικό είδος της οικογένειας *Compositae* και αξιοποιείται κυρίως για την παραγωγή βρώσιμου φυτικού ελαίου (Εικόνα 2.4.). Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για παραγωγή βιοντίζελ (*biodiesel*), βιοαιθανόλης (*bioethanol*) και βιοελαίων (*bio-oil*). Από ένα στρέμμα παράγονται από 120 έως 210 κιλά σπόρου. Το Γλυκό Σόργο (*Sorghum bicolor*) χαρακτηρίζεται από μεγάλη φωτοσυνθετική ικανότητα και υψηλή απόδοση σε βιομάζα, ενώ λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε ζυμώσιμα σάκχαρα χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοαιθανόλης (*bioethanol*).

Το Σιτάρι και το Κριθάρι (*Triticum aestivum* – *Hordeum sativum*) αποτελούν δημητριακά και χρησιμοποιούνται στην παραγωγή ζωοτροφών, αλκοολούχων ποτών και στην παραγωγή βιοαιθανόλης. Τα Ζαχαρότευτλα (*Beta Vulgaris*) αποτελούν διητή φυτά με πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα (20% επί χλωρού βάρους) και τα τελευταία χρόνια αξιοποιούνται επίσης για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Ο Αραβόσιτος (*Zea mays*) πέραν των τροφικών χρήσεων του αξιοποιείται για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Τέλος, το Κενάφ (*Hibiscus Cannabinus*) είναι ένα φυτό ιδανικό για την παραγωγή χαρτοπολτού, ενέργειας, δομικών υλικών και βιομηχανικών προϊόντων.

Τις κυριότερες πολυετείς ενεργειακές καλλιέργειες αποτελούν: το Καλάμι (*Arundo donax*), που αποτελεί ένα αγρωστώδες φυτό και ευδοκίμει κοντά σε ποτάμια, λίμνες και περιοχές με υψηλή υγρασία, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή χάρτου, δομικών υλικών, ενέργειας και θερμότητας. Ο Μίσχανθος (*Miscanthus giganteus*) αποτελεί ανθεκτικό φυτό με μεγάλες αποδόσεις σε ξηρή ουσία και δύναται να αποτελέσει πρώτη ύλη για παραγωγή χάρτου και βιοκαυσίμων. Η Αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus*) είναι ένα ιδιαίτερα ανθεκτικό ακανθώδες φυτό με πιθανές χρήσεις την παραγωγή βιοελαίου και την ενεργειακή αξιοποίηση. Οι Μη Τροφικές Καλλιέργειες (MTK) βιομάζας αξιοποιούνται για μη τροφικά προϊόντα όπως δημιουργία πολυμερών, δομικών υλικών, υλικών με φαρμακευτικές ιδιότητες, λιπαντικών, βιοκαυσίμων, πρώτων υλών για την χημική βιομηχανία, αλλά και ενέργειας. Οι ΜTK ανάλογα με το παραγόμενο προϊόν διακρίνονται σε ελαιούχες, των οποίων ο καρπός παράγει έλαιο (ηλίανθος, ελαιοκράμβη, σόγια, φοίνικας, κράμβη), ινώδεις (κενάφ, λινάρι, κάνναβη) λιγνοκυτταρινούχες για παραγωγή θερμότητας και βιοκαυσίμου (καλάμι, μίσχανθος), αμυλούχες από τις οποίες μπορεί να παραχθεί βιοαιθανόλη αλλά και βιοαέριο (καλαμπόκι, σιτάρι, κριθάρι), ζαχαρούχων φυτών (ζαχαροκάλαμο, τεύτλα) και δασικών ειδών (ευκάλυπτος, ιτιά, ψευδακακία κτλ). Οι Τροφικές Καλλιέργειες (TK) αποτελούν καλλιεργούμενα είδη που αξιοποιούνται προς κάλυψη των διατροφικών αναγκών του ανθρώπου και την παραγωγή ζωοτροφών, ενώ τα υπολείμματα παραγωγής και επεξεργασίας τους δύναται να αξιοποιηθούν ενεργειακά [3,6].



Εικόνα 2.3. Μονοετής ενεργειακή καλλιέργεια Ελαιοκράμβης (πηγή:Wikipedia)



Εικόνα 2.4. Μονοετής καλλιέργεια ηλίανθου (πηγή: Wikipedia)

Η αποδοτικότητα των ενεργειακών καλλιεργειών είναι πολυπαραγοντική και εξαρτάται από τις καιρικές και κλιματικές συνθήκες (ηλιοφάνεια, θερμοκρασία, βροχοπτώσεις), την διαθεσιμότητα του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, την ποιότητα του εδάφους, την λίπανση (παροχή θρεπτικών ουσιών) και την άρδευση (παροχή νερού). Για τον λόγο αυτό τα είδη της βιομάζας πρέπει να ευδοκιμούν στο κλίμα της περιοχής καλλιέργειας τους.

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.) το τεχνικά διαθέσιμο δυναμικό ανέρχεται στα 8.4EJ ανά έτος το 2020, με σκοπό τον διπλασιασμό του δυναμικού στα 16.7EJ ετησίως έως το 2050. Η βιοενέργεια ή ενέργεια από βιομάζα (θερμότητα, ηλεκτρισμός και βιοκαύσιμα) αποτελεί την κύρια πηγή ανανεώσιμης ενέργειας στην Ε.Ε. με μερίδιο που ανέρχεται στο 60% μεταξύ των ΑΠΕ το 2016, συμβάλλοντας καθοριστικά στην ενεργειακή απεξάρτηση από εισαγόμενα καύσιμα (Eurostat 2018d) [8].

Στα πλεονεκτήματα της ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας μπορούν επιγραμματικά να αναφερθούν τα παρακάτω:

- Συμβολή στην διαχείριση των οργανικών υπολειμμάτων και αποβλήτων.
- Πολλαπλές πηγές πρώτης ύλης .
- Η αεριοποίηση επιτυγχάνει υψηλή μετατροπή της πρώτης ύλης σε αέριο προϊόν, ενώ ταυτόχρονα διαθέτει μεγάλη ενεργειακή απόδοση σε σχέση με άλλες μορφές ενεργειακής αξιοποίησης.
- Ανανεώσιμη πηγή ενέργειας με ουδέτερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα.
- Υψηλή διαθεσιμότητα σε όλο τον πλανήτη..
- Δεν παράγονται οξείδια S, N, Pb.

Κάποια από τα ζητήματα προς επίλυση που αφορούν την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας είναι τα παρακάτω:

- Η εφοδιαστική δυναμική αποτελεί ένα από τα κυριότερα προβλήματα της ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας, καθώς η συλλογή η μεταφορά και η αποθήκευση μπορεί να αποτελούν απαιτητικά στάδια της διαδικασίας αξιοποίησης της.

- Το υψηλό κόστος της αρχικής επένδυσης για τη δημιουργία μονάδας αξιοποίησης βιομάζας, λόγω του εξειδικευμένου εξοπλισμού που απαιτείται.
- Δημιουργία πισσοειδών επικαθήσεων κατά την διεργασία ενεργειακής αξιοποίησης.
- Δημιουργία υπολειμμάτων τέφρας μετά την διεργασία ενεργειακής αξιοποίησης.
- Χαμηλή Θερμογόνος δύναμη (ανά μονάδα όγκου).
- Μεγάλη ανάγκη σε εκτάσεις γής.
- Μεγάλη διασπορά πρώτης ύλης.
- Εποχιακή διακύμανση πρώτης ύλης.
- Μεγάλος όγκος πρώτων υλών
- Υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία ανά μονάδα όγκου.

Κάποιες προτάσεις που θα μπορούσαν να βοηθήσουν στις παραπάνω προκλήσεις είναι η αξιοποίηση της βιομάζας κοντά στον τόπο παραγωγής, καθώς και η μετατροπή της σε προϊόντα επιπρόσθετης αξίας (ξυλάνθρακας, μπρικέτες, πέλετ, έλαιο πυρόλυσης, αέριο σύνθεσης κτλ). Οι περιβαλλοντικοί κανονισμοί, οι κυβερνητικές πολιτικές, εσωτερικοί και εξωτερικοί οικονομικοί παράγοντες και το γεγονός της συνεχούς μείωσης των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων μπορούν να επηρεάσουν θετικά τον τρόπο διαχείρισης της βιομάζας και την ενεργειακή της αξιοποίηση.

Το κόστος παραγωγής, μεταφοράς και επεξεργασίας της πρώτης ύλης για δημιουργία θερμικής ή και ηλεκτρικής ισχύος, καυσίμων, χημικών και άλλων τελικών προϊόντων προστιθέμενης αξίας θα πρέπει να είναι ανταγωνιστικό σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα. Απαραίτητη κρίνεται η εξασφάλιση της διαθεσιμότητας της πρώτης ύλης της οποίας η καλλιέργεια πρέπει να είναι επικερδής και αποδοτική για τους καλλιεργητές.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι υπάρχει συγκριτικό οικονομικό όφελος της χρήσης βιομάζας για παραγωγή ενέργειας και θερμότητας σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα, καθώς δεν επιβαρύνεται με φόρους δικαιωμάτων εκπομπών άνθρακα σύμφωνα με τους περιβαλλοντικούς ευρωπαϊκούς κανονισμούς.

Στα πλεονεκτήματα της αεριοποίησης έναντι της καύσης προστίθενται οι υψηλότεροι ρυθμοί έκλυσης θερμότητας, η υψηλότερη αποδοτικότητα, τα μειωμένα προβλήματα σχετικά με την ύπαρξη τέφρας, η άμεση καύση του αερίου σε μηχανές εσωτερικής καύσης, η εφαρμογή σε συνδυασμένους κύκλους, καθώς και η εύκολη διανομή του παραγόμενου αερίου σε μικρές αποστάσεις .

Ως προς την αεριοποίηση με διαφορετικούς οξειδωτικούς παράγοντες ισχύει ότι:

Χρήση υδρατμών παράγει αέριο υψηλής θερμογόνου δύναμης, έως και 20MJ/m^3 με υψηλά ποσοστά υδρογόνου (H_2). Η αύξηση, ωστόσο, του λόγου νερού – βιοεξανθρακώματος, απαιτεί αύξηση των θερμικών απαιτήσεων, μειώνοντας έτσι την απόδοση της διεργασίας.

Η αεριοποίηση με οξυγόνο επιτυγχάνει μέση θερμογόνο δύναμη, της τάξης των 12MJ/m^3 , ωστόσο το κόστος διαχωρισμού του οξυγόνου αυξάνει το κόστος της συνολικής διεργασίας.

Η χρήση του αέρα ως οξειδωτικό παράγοντα αεριοποίησης, παρουσιάζει αραίωση του τελικού παραγόμενου βιο-αερίου, λόγω της παρουσίας του N_2 άρα και χαμηλή θερμογόνο δύναμη ωστόσο το κόστος του οξειδωτικού παράγοντα είναι μηδενικό.

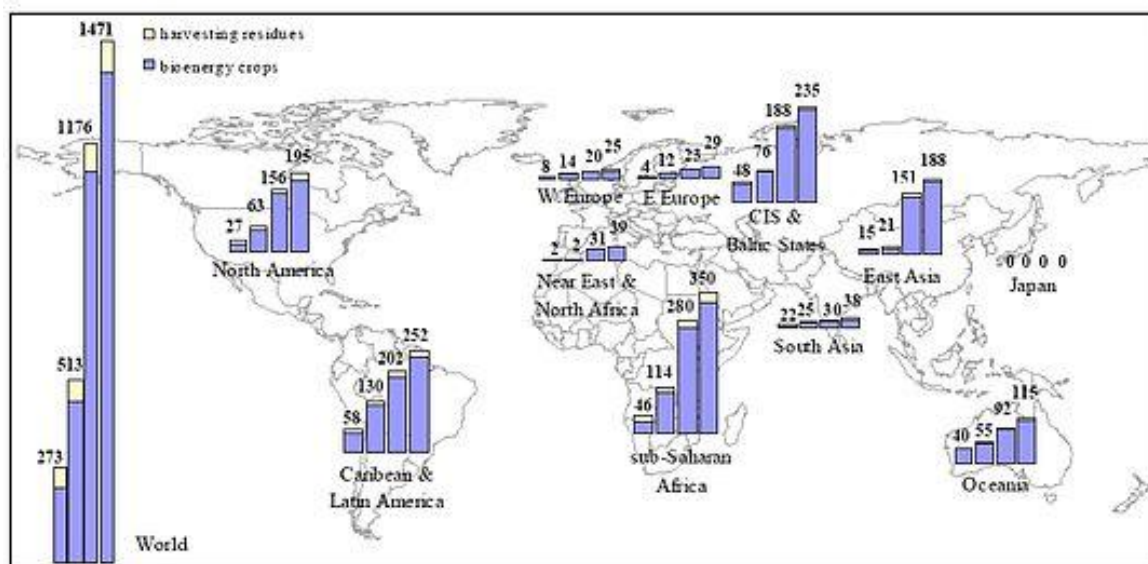
Τέλος, αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα μεγιστοποιεί το ενεργειακό περιεχόμενο του παραγόμενου αερίου και αποτελεί μια διεργασία με ουδέτερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

2.2. Υπολειμματικές Μορφές βιομάζας

2.2.1. Διαθεσιμότητα και ενεργειακό δυναμικό

Η υψηλή ζήτηση για ανανεώσιμες πηγές ενέργειας έχει οδηγήσει σε αυξημένο ενδιαφέρον ως προς την αξιοποίηση του ενεργειακού δυναμικού της υπολειμματικής βιομάζας. Ως δυναμικό βιομάζας ορίζεται η απολήψιμη ποσότητα εκφρασμένη σε μονάδες βάρους και όγκου που αφορά φυτικά, ζωικά και δασικά προϊόντα, υποπροϊόντα και υπολείμματα, παραπροϊόντα βιομηχανιών, δημοτικών στερεών απορριμμάτων και λυμάτων. Το δυναμικό διακρίνεται σε θεωρητικό, δηλαδή η μέγιστη παραγομένη ποσότητα σε ένα οικοσύστημα ή μια περιοχή, σε διαθέσιμο που συνιστά το απολήψιμο ποσοστό του θεωρητικού δυναμικού, το τεχνικά αξιοποιήσιμο δυναμικό με συγκεκριμένα τεχνικά μέσα, το δυναμικό που είναι οικονομικά εκμεταλλεύσιμο και το οικολογικά αποδεκτό το οποίο βασίζεται σε κριτήρια όπως την διάβρωση του εδάφους αλλά και τη βιοποικιλότητα [6, 7].

Το δυναμικό της βιομάζας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από βιολογικούς, τεχνικούς, οικονομικούς και κοινωνικούς παράγοντες αλλά και τυχόν φυσικές μεταβολές.

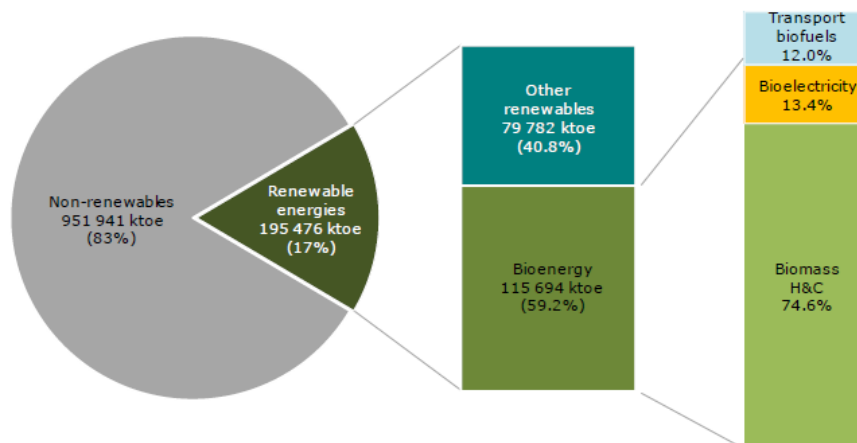


Total bioenergy production potential in 2050 in scenarios 1 to 4 (EJy⁻¹; the left bars is scenario 1, the right bar is scenario 4).

Εικόνα 2.5. Συνολικό δυναμικό παραγωγής βιοενέργειας – εκτίμηση για το έτος 2050.

(Πηγή: Copernicus Institute – Utrecht Universit. E. Smeets, A. Faaij, I. Lewandowski) [7]

Τη κυριότερη πηγή βιομάζας προς ενεργειακή αξιοποίηση αποτελούν τα υπολείμματα δασοκομίας (υπολείμματα υλοτομίας, υπολείμματα επεξεργασίας ξύλου κτλ.) σε μορφή pellets με κυριότερες εφαρμογές την θέρμανση και την ηλεκτροπαραγωγή. Η βιοενέργεια έχει καθοριστικό ρόλο για την επίτευξη των Ευρωπαϊκών στόχων ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές και απεξάρτησης από τα ορυκτά εισαγόμενα καύσιμα έως το 2030. Επιπλέον στην Ε.Ε. υπάρχουν μεγάλες μη αξιοποιημένες ποσότητες βιομάζας από υπολείμματα άχυρου δημητριακών προϊόντων σιταριού, κριθαριού, αραβοσίτου, σίκαλης και βρώμης με τις μεγαλύτερες ποσότητες να παρουσιάζονται στη Γαλλία, τη Γερμανία και την Ουκρανία. Ωστόσο το άχυρο χρησιμοποιείται κυρίως ως ζωοτροφή και δευτερευόντως ως καύσιμο και ως “pellet” [13].



Εικόνα 2.6. Κατανομή κατανάλωσης ενέργειας στην Ευρωπαϊκή Ένωση [8].

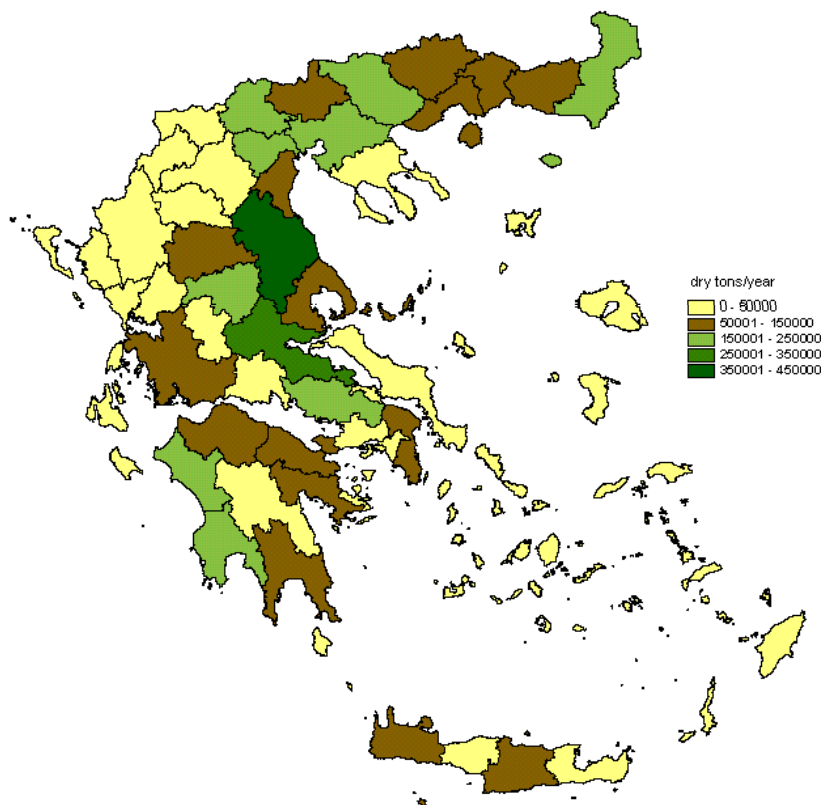
Στον Ελλαδικό χώρο η βιομάζα δύναται να αποτελέσει πρώτη ύλη για ηλεκτροπαραγωγή, για θέρμανση και για τον τομέα των μεταφορών. Η διαθέσιμη βιομάζα από φυτικά υπολείμματα στην Ελλάδα αποτελεί το 30 - 40% της κατανάλωσης σε πετρέλαιο. Αξιοσημείωτο είναι πως το 50% της έκτασης της χώρας καταλαμβάνεται για αγροτικές εφαρμογές. Ωστόσο μόνο το 3% της απαιτούμενης ενέργειας παρέχεται από βιομάζα, κυρίως για θέρμανση, ενώ μεγάλο ποσοστό καίγεται στους αγρούς από τους καλλιεργητές [11].

Υπολειμματικές μορφές βιομάζας αποτελούν οι -έως πρότινος- απορριπτόμενες βιομαζικές ύλες με υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο. Περιλαμβάνουν αγροτικά φυτικά και ζωικά απόβλητα, δασικά υπολείμματα, βιομηχανικά απόβλητα και στερεά δημοτικά απόβλητα.

Τα φυτικά υπολείμματα αγροτικής (συμβατικής, μη συμβατικής, τροφικής και μη τροφικής) δραστηριότητας είναι τα οργανικά βιοαποδομήσιμα μέρη που προκύπτουν μετά τη συγκομιδή και το κλάδεμα των φυτών όπως στελέχη, φύλλα, άχυρο, ριζώματα και καρποί ετήσιων ή πολυετών καλλιεργειών. Ένα τμήμα από τα υπολείμματα αυτά παραμένει στον αγρό για αποφυγή φαινομένων διάβρωσης του εδάφους και για την διατήρηση των χημικών στοιχείων στο έδαφος. Οι σημαντικότερες ετήσιες φυτείες αποτελούνται από τα δημητριακά, το βαμβάκι και τον καπνό, ενώ τις κυριότερες πολυετής καλλιέργειες απαρτίζουν αυτές της αμπέλου, της ελιάς, της πορτοκαλιάς και της αμυγδαλιάς.

Στην Ελλάδα οι ποσότητες σε φυτικά υπολείμματα που δημιουργούνται, συνδέονται άμεσα με τα καλλιεργούμενα είδη που ευδοκούν στο μεσογειακό κλίμα, την έκταση καλλιέργειας του εκάστοτε είδους, την συχνότητα συγκομιδής και κλαδέματος. Πιο συγκεκριμένα τα κλαδέματα ελιάς, τα υπολείμματα καλλιεργειών βάμβακος και τα στελέχη σιταριού αποτελούν τα κυριότερα αγροτικά υπολείμματα στην Ελλάδα με ποσότητες που υπερβαίνουν τους 1.000.000 τόνους ξηρού υλικού κάθε χρόνο [37].

Σύμφωνα με την ΕΛΣΤΑΤ, στην Ελλάδα το θεωρητικά διαθέσιμο δυναμικό γεωργικών υπολειμμάτων κυμαίνεται περίπου στους 8.700.000 τόνους ξηρής ουσίας ανά έτος, το διαθέσιμο δυναμικό κυμαίνεται μεταξύ 3.900.000 τόνων (2012) και 4.900.000 τόνων (2017) ξηρού προϊόντος ανά έτος και το ενεργειακό δυναμικό περί των 99 PJ ανά έτος που ισοδυναμεί με 27.7TWh ανά έτος (Εικόνα 2.5.). Τα Ευρωπαϊκά Κράτη παράγουν 2.150.000.000 τόνους γεωργικών αποβλήτων ετησίως, που αντιστοιχεί σε περίπου σε 2 EJ, μεγάλο τμήμα των οποίων προέρχεται από την βιομηχανία της οινοποιίας. Το ετήσιο παγκόσμιο δυναμικό εκτιμάται στα 4.500.000.000 τόνους που αντιστοιχεί σε 25 EJ, ενώ εκτιμάται πως θα έχει διπλασιαστεί μέχρι το 2050 [4, 9, 10, 31].



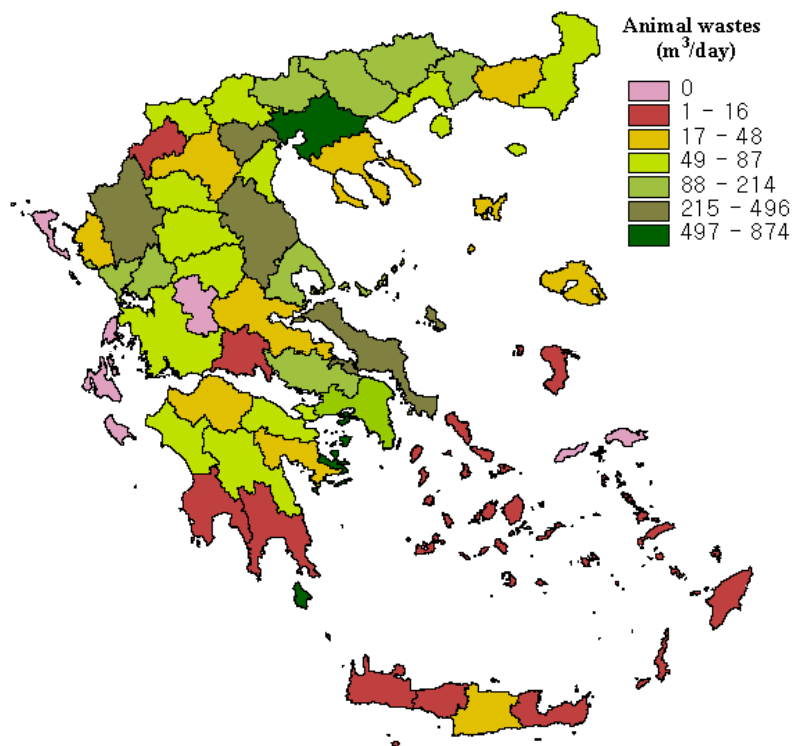
Εικόνα 2.7. Χάρτης ετήσιας παραγωγής γεωργικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα [9]

Τα ζωικά απόβλητα εντατικών εκτροφών αποτελούνται κυρίως από περιττώματα-κοπριά και στερεά μηχανικού διαχωρισμού, με μεγάλες συγκεντρώσεις να δημιουργούνται τοπικά σε εκτροφεία και σφαγεία πουλερικών, πτηνών, βοοειδών, αλόγων και χοίρων (Εικόνα 2.6.).

Το διαθέσιμο δυναμικό από ζωικά απόβλητα στην Ελλάδα υπολογίζεται σε 3.410.000 τόνους το χρόνο, που αντιστοιχεί σε 315 MW, με το μεγαλύτερο ποσοστό (55%) να αποτελούν τα απόβλητα βοοειδών, αιγοπροβάτων (42%) και χοίρων (3%) [9,10,37].

Η ενεργειακή αξιοποίηση και η δημιουργία προϊόντων προστιθέμενης αξίας με αυτού του είδους βιομάζα θα μπορούσε να μειώσει την ρύπανση του περιβάλλοντος και συνεπώς το περιβαλλοντικό αποτύπωμα των κτηνοτροφικών μονάδων. Οι μεγάλες παραγόμενες ποσότητες φυτικών και ζωικών υπολειμμάτων σε τοπικό επίπεδο, σε συνδυασμό με την διασπορά των σημείων δημιουργίας τους, καθιστούν ασύμφορη την μεταφορά τους σε μακρινές αποστάσεις, ενώ η αποθήκευση τους απαιτεί μεγάλης δυναμικότητας εγκαταστάσεις.

Τέλος, παρουσιάζεται ετήσια εποχικότητα ως προς την διαθεσιμότητα των παραγόμενων ποσοτήτων, εμφανίζοντας εξάρσεις ιδιαίτερα κατά την συγκομιδή της σοδειάς, ενώ αποτελούν ογκώδεις και δύσκολες στη διαχείριση ύλες [4].



Εικόνα 2.8. Χάρτης ετήσιας παραγωγής ζωικών αποβλήτων στην Ελλάδα [9]

Στα δασικά υπολείμματα εντάσσονται δασικής προέλευσης υλικά όπως παραπροϊόντα υλοτομίας και δασοκομικών εργασιών (κορμοί, φλοιοί, βλαστοί, κλαδιά, φύλλα, καρποί, κώνοι), υπολείμματα αραιώσεων, κλαδεμάτων και χλοοκοπτικών εργασιών, οργανικά προϊόντα διάνοιξης δασικών δρόμων, αντιτυρικών ζωνών, αλλά και φυσικώς απορριπτόμενα φυτικά υλικά όπως ξερά φύλλα, βελόνες και κώνοι κωνοφόρων, καρποί, πυρήνες και φλοιοί που συγκεντρώνονται στο έδαφος των δασών [4].

Η βιομάζα από τα δασικά υπολείμματα στην Ελλάδα υπολογίζεται σε 2.700.000 τόνους, ενώ το τεχνικά διαθέσιμο δυναμικό των καυσόξυλων ορίζεται σε 410.000 τόνους επί ξηρού ανά έτος και το ενεργειακό δυναμικό 7.7 PJ ή 2.1 TWh ανά έτος. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η κατανομή του δυναμικού και των αποθεμάτων δεν είναι ομοιόμορφη στον Ελλαδικό χώρο και χαρακτηρίζεται από μεγάλη διακύμανση, καθώς το μεγαλύτερο δυναμικό παρατηρείται στη βόρεια Ελλάδα [4, 9,10].

Τα βιομηχανικά οργανικά απόβλητα προέρχονται από βιομηχανίες που επεξεργάζονται πρωτογενή φυτική ή ζωική βιομάζα και η διαχείριση τους αποτελεί μια κοστοβόρα διαδικασία, λόγω των μεγάλων όγκων που παράγονται. Τα βιομαζικά αυτά απόβλητα μπορούν να προέρχονται από βιομηχανίες επεξεργασίας γεωργικών ή ζωικών προϊόντων, όπως ελαιοτριβεία, αλευροβιομηχανίες, οινοποιεία, βιομηχανίες επεξεργασίας και συσκευασίας καρπών, φρούτων και λαχανικών, μονάδες επεξεργασίας σιτηρών, πυρηνελαιουργεία, σπορελαιουργεία, την καπνοβιομηχανία, τη βιομηχανία βάμβακος και μονάδες επεξεργασίας κρέατος και ζωικών προϊόντων. Οι βιομηχανίες επεξεργασίας ξύλου και φελλού, όπως χαρτοβιομηχανίες, μονάδες επιπλοπαραγωγής και ξύλινων κατασκευών και η κατασκευαστική βιομηχανία, παράγουν επίσης μεγάλες ποσότητες υπολειμμάτων ξύλου υπό μορφή τριμμάτων-πριονιδιού, σκόνης και ξύλου από κατεδαφίσεις [4, 9,10].

Το θεωρητικό δυναμικό των αγροτοβιομηχανικών στον Ελλαδικό χώρο, υπολογίζεται στους 600.000 τόνους ξηρής ουσίας το χρόνο και το ενεργειακό δυναμικό σε 5 PJ. Το ενεργειακό δυναμικό αγροτικών βιομηχανικών υπολειμμάτων μπορεί να αποδώσει περί των 2.4 TWh ετησίως [4, 9].

Τα Στερεά Δημοτικά Απόβλητα (Σ.Δ.Α) είναι τα απορρίμματα που παράγονται καθημερινά σε οικίες καθώς και τα απόβλητα εμπορικών δραστηριοτήτων σε τοπικό επίπεδο. Τα Σ.Δ.Α χαρακτηρίζονται από έντονη ετερογένεια της σύστασης τους, ενώ μπορούν να περιέχουν και επικίνδυνα συστατικά όπως βαρέα μέταλλα. Διαχωρίζονται σε α) Μικτά Οικιακά Απόβλητα (Μ.Ο.Α), δηλαδή στερεά απόβλητα όπως το ξύλο, το μέταλλο, το χαρτί, τα πολυμερή, τα οργανικά υλικά, τα υπολείμματα τροφών, τα υφάσματα και υλικά συσκευασιών που παράγονται από κατοικίες και επιχειρήσεις. Μεγάλες ποσότητες δημοτικών βιοαποδομήσιμων αποβλήτων δημιουργούνται και απορρίπτονται από επιχειρήσεις παραγωγής, εμπορίας και διάθεσης τροφίμων (π.χ. αρτοποιεία, ζαχαροπλαστεία, καταστήματα διάθεσης φρούτων και λαχανικών, υπεραγορές, χώροι εστίασης) όταν τα προϊόντα είτε δεν πληρούν τις ποιοτικές προδιαγραφές, είτε ξεπερνούν τον οριζόμενο χρόνο ζωής τους και κρίνονται ακατάλληλα προς κατανάλωση. β) Απόβλητα Χώρων Πρασίνου (Α.Χ.Π) για παράδειγμα φυτικά υπολείμματα, όπως φύλλα και κλαδιά πάρκων, κήπων, αυλών, φυτεμένων δωματίων και διαζωμάτων. γ) Λοιπά Δημοτικά Απόβλητα (Λ.Δ.Α) όπως απόβλητα δημοτικών αγορών, απόβλητα καθαρισμών δρόμων, ελαστικά αυτοκινήτων και λυματολάσπη. Από τα προαναφερθέντα ιδιαίτερο ενδιαφέρον προς ενεργειακή αξιοποίηση παρουσιάζουν το χαρτί και το χαρτόνι, τα πολυμερή, τα λύματα, το ξύλο, τα απόβλητα τροφών και τα Α.Χ.Π. Μέχρι σήμερα μεγάλες ποσότητες βιο-απορριμμάτων ενταφιάζονται σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (Χ.Υ.Τ.Α), χρησιμοποιούνται ως εδαφοβελτιωτικά ή αποτεφρώνονται, ενώ μικρές πειραματικές μονάδες αεριοποίησης έχουν αρχίσει και αναπτύσσονται. Η ποιότητα των Σ.Δ.Α εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως οι καταναλωτικές συνήθειες του πληθυσμού μιας περιοχής, η οικονομική ανάπτυξη, και το ποσοστό των οργανικών υλικών. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός της μεγάλης ετήσιας διαθεσιμότητας των συγκεκριμένων αποβλήτων, για την περισυλλογή και διαχείριση των οποίων υπεύθυνες είναι οι τοπικές κοινότητες [4, 5].

Υπολογίζεται ότι παγκοσμίως παράγονται 1.300.000.000 τόνοι τροφικών υπολειμμάτων κάθε χρόνο. Η παραγόμενη ενέργεια των μονάδων βιοαερίου, από δημοτικά απόβλητα είναι της τάξης των 253 GWh, ενώ η ενέργεια για θέρμανση ανέρχεται σε 200 GWh [4, 5, 9, 27].

2.2.2. Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά

Η βιομάζα περιέχει οργανικές ενώσεις, ανόργανες ενώσεις και υγρασία. Το είδος της βιομάζας, τα φυσικά και χημικά της χαρακτηριστικά επηρεάζουν την συνολική διεργασία χρήσης και μετατροπής της σε ενέργεια, σε χημικά και σε στερεά, υγρά ή αέρια βιοκαύσιμα. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της βιομάζας προς ενεργειακή αξιοποίηση διαφέρουν ανάλογα τον τύπο της βιομάζας, το κλίμα της περιοχής καλλιέργειας και την λίπανση των φυτών. Το ποσοστό περιεχόμενης υγρασίας και ανόργανων συστατικών-τέφρας επηρεάζεται κυρίως κατά την καλλιέργεια των ενεργειακών φυτειών, ενώ σημαντικό ρόλο στην ποιότητα της βιομάζας κατέχει η επεξεργασία της όπως θραύση, λειοτρίβιση, αφύγρανση, ξήρανση, πυρόλυση κτλ. Από τα χαρακτηριστικά αυτά εξαρτάται η επιλογή του συστήματος αποθήκευσης, μετατροπής και επεξεργασίας της βιομάζας και η παροχή πρώτης ύλης στην διεργασία. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στα χημικά στοιχεία του χλωρίου (Cl), του θείου (S), του φθορίου (F), του καλίου (K), του νατρίου (Na) και των βαρέων μετάλλων που συμβάλλουν στην διάβρωση της διάταξης για την αποθήκευση, μεταφορά και ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας.

Σε γενικές γραμμές, η βιομάζα λόγω των υψηλών ποσοστών περιεκτικότητας σε υγρασία και πτητικά συστατικά έχει μεγαλύτερο κόστος μεταφοράς, αποθήκευσης αλλά και επεξεργασίας πριν την ενεργειακή της αξιοποίηση, ενώ εμπεριέχει χαμηλότερα ποσοστά τέφρας σε σχέση με τον γαιάνθρακα. Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός ότι η χημική σύσταση της βιομάζας μεταβάλλεται, τόσο στα στάδια ανάπτυξης της, όσο και μετά την συγκομιδή. Μια από τις σημαντικότερες προκλήσεις για την βιομάζα αποτελεί η προτυποποίηση, που απαιτεί την ομοιογένεια τόσο της πρώτης ύλης όσο και των ιδιοτήτων της. Με τον σκοπό αυτό εξασφαλίζεται η είσοδος των καυσίμων βιομάζας στην αγορά [4].

Η πρώτη ύλη ανάλογα την προετοιμασία της διακρίνεται σε τεμάχια και χύδην. Τεμάχια όπως δεμάτια άχρου, καυσόξυλα, κλαδοδέματα, αλλά και πρώτη ύλη καθόλου ή μερικώς τεμαχισμένη. Η χύδην πρώτη ύλη μπορεί να αποτελείται από κοκκομετρίες της τάξης των μερικών χιλιοστών του μέτρου (mm) έως και 50 εκατοστών (cm) με πυκνότητα μεταξύ 150 και 900 kg/m³, ανάλογα το είδος της πρώτης ύλης.

Οι παράμετροι της υγρασίας και της τέφρας προσδιορίζονται πειραματικά με αναλύσεις ξήρανσης σε θερμοκρασίες έως 110°C, σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και με καύση της βιομάζας αντίστοιχα. Τα πτητικά συστατικά διασπώνται και εξάγονται σε θερμοκρασίες της τάξης των 500°C, με την βιομάζα να χαρακτηρίζεται από μεγάλη περιεκτικότητα σε πτητικές ύλες (80% κ.β.), γεγονός που ευνοεί την καύση της.

Η περιεκτικότητα σε στοιχειακό C στην βιομάζα κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα της περιεκτικότητας σε κυτταρίνη, σε ποσοστό της τάξης του 40% έως 46%, το Υδρογόνο (H₂) από 5.5% έως και 6.7%, το Οξυγόνο (O₂) από 40% έως 50%, ενώ οι περιεκτικότητες σε Άζωτο (N₂) και Θείο (S) βρίσκονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Η τέφρα χαρακτηρίζεται από τα μη οργανικά χημικά στοιχεία της οργανικής ύλης. Η βιομάζα χαρακτηρίζεται από χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα η οποία ανέρχεται σε ποσοστά από 0.5% σε ξυλώδη βιομάζα, 10% σε ενεργειακές καλλιέργειες και έως 40% σε υπολείμματα ορυζώνων. Η χημική σύσταση της τέφρας χαρακτηρίζεται από μεγάλη ετερογένεια και διακύμανση σε σχέση με το εκάστοτε είδος βιομάζας, ενώ σχετίζεται άμεσα με τον τρόπο ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας, τα προβλήματα διαβρώσεων αλλά και επικαθήσεων λόγω του σημείου τήξης της τέφρας, ενώ εξίσου σημαντικοί είναι οι περιβαλλοντικοί κίνδυνοι που δημιουργούνται από την περιεκτικότητα της βιομάζας σε βαρέα μέταλλα. Συγκεκριμένα, η τέφρα με υψηλά ποσοστά σε κάλιο (K), πυρίτιο (Si), και χαμηλά σε ασβέστιο (Ca) τήκεται σε χαμηλές θερμοκρασίες δημιουργώντας προβλήματα επικαθήσεων. Αξιοσημείωτο είναι πως τα μεγαλύτερα ποσοστά της περιεκτικότητας σε S και Cl παραμένουν στην τέφρα, ενώ το υπόλοιπο οξειδώνεται σε SO₂, SO₃ και ανάγεται σε HCl, αντίστοιχα, έχοντας διαβρωτικές ιδιότητες. Σε σχέση με τον γαιάνθρακα, η βιομάζα περιέχει μικρότερες ποσότητες σε N και S, συμβάλλοντας έτσι στην μείωση των εκπομπών NO_x και SO₂ που παίζουν καταλυτικό ρόλο στο φαινόμενο της όξινης βροχής και της ρύπανσης του όζοντος [4].

Η θερμογόνος δύναμη (Θ.Δ), δηλαδή η περιεκτικότητα της βιομάζας σε ενέργεια (Joule) ανά ποσότητα ύλης σε μονάδες μάζας ή όγκου, εξαρτάται από τα εκάστοτε συστατικά που απαρτίζουν την βιομάζα. Συγκεκριμένα, οι Κυτταρίνες και οι Ημικυτταρίνες έχουν τιμές Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης της τάξης του 18.6 MJ/kg, ενώ οι Λιγνίνες 23 MJ/kg. Το ενεργειακό περιεχόμενο συσχετίζεται ανάλογα με τα ποσοστά άνθρακα, ενώ σημαντικές είναι οι παράμετροι της υγρασίας και της θερμοκρασίας. Η Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (ΚΘΔ ή LHV) ορίζεται η θερμογόνος δύναμη που προκύπτει αν από την Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη (ΑΘΔ ή HHV) αφαιρεθεί η ενδόθερμη διεργασία ατμοποίησης των υδρατμών. Η θερμογόνος δύναμη της βιομάζας κυμαίνεται μεταξύ 18 MJ/Kg σε αγρωστώδη και 21MJ/Kg σε ξυλώδη βιομάζα επί ξηρού. Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη (Κ.Θ.Δ) μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση (3), όπως φαίνεται παρακάτω.

$$Κ.Θ.Δ = Α.Θ.Δ \times (1 - \frac{W}{100}) - 2,447 \times \frac{W}{100} - 2,447 \times \frac{h}{100} \times 9,01 \times (1 - \frac{W}{100}) \quad (3)$$

όπου Κ.Θ.Δ: Κατώτερη θερμογόνος δύναμη, Α.Θ.Δ: Ανώτερη θερμογόνος δύναμη, w: η κατά βάρος περιεκτικότητα σε υγρασία και h: η κατά βάρος περιεκτικότητα σε υδρογόνο [4].

2.2.3. Τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης

Η βιομάζα περιέχει αποθηκευμένη χημική ενέργεια η οποία μπορεί να ανακτηθεί, αξιοποιηθεί αποτελεσματικά, αλλά και να μετατραπεί σε στερεά, υγρά ή αέρια καύσιμα, συμβάλλοντας σημαντικά στην οικονομία, αλλά και στο περιβάλλον.

Οι τεχνολογίες ενεργειακής μετατροπής και αξιοποίησης της βιομάζας μπορούν να διακριθούν σε βιοχημικές και θερμοχημικές. Οι βιοχημικές διακρίνονται σε αερόβιας, αναερόβιας και αλκοολικής ζύμωσης που βασίζονται στην μικροβιακή μετατροπή της βιομάζας, στην υδρόλυση και στη εστεροποίηση, με παραγόμενα προϊόντα βιοαέριο, αιθανόλη και βιοέλαια. Οι θερμοχημικές μέθοδοι διακρίνονται σε άμεσης καύσης, πυρόλυσης, αεριοποίησης και υδρογονοδιάσπασης και ενδείκνυνται για υλικά με χαμηλές περιεκτικότητες σε υγρασία (<50%), με παραγόμενα προϊόντα υγρής, αέριας και στερεάς μορφής. Στην εργασία αυτή θα αναπτυχθούν οι θερμοχημικές διεργασίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας.

Πιο συγκεκριμένα:

Ως καύση ορίζεται η εξώθερμη ταχεία αλυσιδωτή χημική αντίδραση της οργανικής καύσιμης ουσίας με το οξυγόνο και διακρίνεται σε *τέλεια καύση*, όπου πραγματοποιείται πλήρης ταχεία οξείδωση της ύλης και *ατελή καύση*, κατά την οποία ορισμένες παραγόμενες ουσίες επιδέχονται περαιτέρω οξείδωση. Η χημική ενέργεια απελευθερώνεται σε μορφή ακτινοβολίας και θερμότητας, η οποία είναι σε θετική συνάρτηση με την ενθαλπία. Τα θερμά παραγόμενα αέρια προϊόντα (CO₂, H₂O) αξιοποιούνται για παραγωγή έργου, θερμότητας, ατμού ή ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ από την διαδικασία αυτή παράγεται επίσης και τέφρα αποτελούμενη κυρίως από μη οργανικά υλικά. Η κατώτερη θερμοκρασία στην οποία αναφλέγεται το καύσιμο με παρουσία φλόγας, ονομάζεται *σημείο καύσης* και για τη βιομάζα κυμαίνεται μεταξύ 200°C και 300°C. Ευρέως διαδεδομένη πρώτη ύλη για καύση αποτελεί το ξύλο και τα υπολείμματα του και οι πελέτες [4,20].

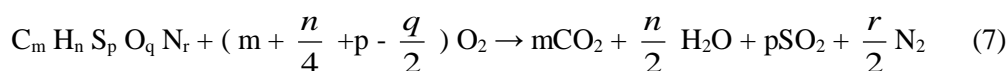
Η καύση μπορεί να αναλυθεί στα παρακάτω στάδια συνάρτηση της αύξησης της θερμοκρασίας:

- 1) Η φάση ξήρανσης και αποβολής των πτητικών υλών. Πραγματοποιείται με την αυξανόμενη θερμοκρασία, η οποία απομακρύνει την υγρασία της βιομάζας με μορφή ατμών, ενώ σε θερμοκρασίες 150°C - 250°C γίνεται η απομάκρυνση των πτητικών συστατικών (H₂CO, CH₄, C₂H₄).
- 2) Καύση στην αέρια φάση. Κατά το στάδιο αυτό γίνεται η οξείδωση της πτητικής ύλης που προϋπάρχει ή παράγεται δευτερογενώς. Η κυριότερη χημική αντίδραση που καθορίζει και τον ρυθμό της καύσης είναι η οξείδωση του CO σε CO₂.
- 3) Οξείδωση του εξανθρακώματος. Αποτελεί το τελικό στάδιο της διεργασίας της καύσης του στερεού τμήματος της βιομάζας. Στην φάση αυτή σε θερμοκρασίες από 400°C έως 800°C, το οξυγόνο αντιδρά με το εξανθράκωμα και σχηματίζει ακολούθως μονοξείδιο (CO) και διοξείδιο (CO₂) του άνθρακα. Η συνολική διεργασία σπάνια ξεπερνάει τους 1.500°C σε συνθήκες κλιβάνου, λόγω της χαμηλής ενεργειακής πυκνότητας της βιομάζας.

Οι κυριότερες εξώθερμες χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την τέλεια καύση είναι:



Αξιοσημείωτο στο σημείο αυτό είναι το γεγονός ότι οι απαιτήσεις σε ατμοσφαιρικό αέρα για την καύση βιομαζικών υλικών είναι σημαντικά μικρότερες σε σχέση με αυτές που απαιτούνται για την καύση ορυκτών καυσίμων, εξαιτίας της μικρότερης αναλογίας C/H και της προϋπάρχουσας μερικής οξείδωσης του άνθρακα της βιομάζας. Η αναλογία αέρα και βιομάζας είναι μια ιδιαίτερα σημαντική παράμετρος που καθορίζει τον ρυθμό καύσης, αλλά και τις θερμοκρασίες στις οποίες θα συντελεσθεί και θα φτάσουν τα αέρια προϊόντα. Σε περιπτώσεις μη επαρκούς ποσότητας αέρα πραγματοποιείται ατελής καύση, που συχνά συνοδεύεται με μεγάλες εκπομπές σωματιδίων και τοξικών παραγόντων [4].



Στοιχειομετρική καύση χημικής ένωσης

Οι πιο βασικές τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας μέσω της καύσης είναι:

Η *αμιγής καύση*, η οποία πραγματοποιείται α) σε εστίες με εσχάρες για πρώτη ύλη αποτελούμενη από υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, μεγάλης κοκκομετρίας τεμάχια και μεγάλο ποσοστό σε τέφρα, ενώ δεν απαιτείται ιδιαίτερη προετοιμασία καυσίμου. Η τεχνολογίες αμιγής καύσης ανάλογα τον τρόπο τροφοδοσίας διακρίνονται σε σταθερής εσχάρας, διαβαθμισμένων σταθερών, εσχάρων, κινούμενων εσχάρων, καθώς και διαβαθμισμένων κινούμενων εσχάρων. β) σε ρευστοποιημένες κλίνες είτε επανακυκλοφορίας, είτε φυσαλίδων, στις οποίες χρησιμοποιείται αδρανές υλικό.

Η ρευστοποιημένες κλίνες χαρακτηρίζονται από υψηλό βαθμό απόδοσης και μειωμένους ρύπους, ωστόσο υπάρχουν περιορισμοί ως προς το μέγεθος της κοκκομετρίας του καυσίμου.

Η *μικτή καύση* κατά την οποία πραγματοποιείται συν-καύση βιομάζας και γαιανθράκων σε συμβατικές δομές καύσης γαιανθράκων (καυστήρες, λέβητες), με αποτέλεσμα την μείωση των αέριων ρύπων οξειδίων του θείου (S) και του αζώτου (N). Η μικτή καύση διακρίνεται σε άμεση, έμμεση και παράλληλη [4, 5, 25].

Η Πυρόλυση είναι η ταχεία θερμική διάσπαση, απουσία οξυγόνου των βιομαζικών πρώτων υλών σε υψηλές θερμοκρασίες από 400°C έως 800°C και σε πίεση 0.1-0.5 Mpa. Τα παραγόμενα προϊόντα μπορούν να ταξινομηθούν σε στερεά – εξανθράκωμα, υγρά – βιοέλαια υψηλής ενεργειακής πυκνότητας, πίσσα και αέρια, όπως ελαφρείς υδρογονάνθρακες και οξείδια του άνθρακα. Η πυρόλυση διακρίνεται ανάλογα με τον ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας σε βραδεία ή συμβατική που χρησιμοποιείται διαχρονικά για την παραγωγή ξυλάνθρακα, μέτριου ρυθμού θέρμανσης για παραγωγή κυρίως υγρών προϊόντων και τέλος σε ταχείας θέρμανσης και άμεσης ψύξης των προϊόντων, προκειμένου να μην πραγματοποιηθεί δευτερεύουσα μετατροπή τους, η οποία χρησιμοποιείται να για παραγωγή υγρών και αέριων προϊόντων [4, 25].

Κατά την διεργασία της πυρόλυσης λαμβάνουν χώρα πολλαπλές αντιδράσεις, όπως η απομάκρυνση της υγρασίας, η διάσπαση σε ισομερή και ο σχηματισμός υδρογονανθράκων. Σε θερμοκρασία 250°C οι κυτταρίνες διασπώνται παράγοντας οξείδια του άνθρακα (CO, CO₂), μικρές ποσότητες υδρογόνου και υδρογονανθράκων, ενώ κατά την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας η ποσότητα του υδρογόνου αυξάνεται. Η διεργασία είναι μια σειρά περίπλοκων αντιδράσεων δύο ή/και τριών διαδρομών των τριών κυριότερων συστατικών της βιομάζας, δηλαδή της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης, που συντελούνται παράλληλα ή σε σειρά. Κατά τις διεργασίες αυτές η κυτταρίνη αφυδατώνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες και παράγει εξανθράκωμα, πίσσες, αέρια οξείδια του άνθρακα και υδρατμούς, ενώ σε πιο υψηλές θερμοκρασίες αποπολυμερίζεται και δημιουργεί εξανθράκωμα και καύσιμα αέρια, τα οποία αν δεν απομακρυνθούν σχηματίζουν ατμό και εξανθρακώματα. Ομοίως, η πυρόλυση της ημικυτταρίνης οδηγεί σε αντίστοιχα προϊόντα, ενώ η λιγνίνη διασπάται σε ένα ευρύ θερμοκρασιακό προφίλ.

Η απόδοση σε προϊόντα συσχετίζεται άμεσα με τον ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας, την πίεση, τον χρόνο παραμονής και την ποιότητα της πρώτης ύλης.



Τα υγρά που παράγονται αποτελούν ένα μίγμα από οργανικά χημικά, όπως οξυγονομένες αρωματικές και αλειφατικές ενώσεις, ρητίνες, φαινόλες και πίσσες, αλλά και νερό που φτάνει σε ποσοστό έως και 35% κατά βάρος του παραγόμενου υγρού. Το παραγόμενο βιο-έλαιο είναι χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (S) λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας της βιομάζας σε θείο, ενώ η περιεκτικότητα σε άζωτο (N₂) εξαρτάται από τις πρωτεΐνες που εμπεριέχονται στα πράσινα σημεία της πρώτης ύλης. Η θερμογόνος δύναμη των βιοελαίων αυξάνεται αντιστρόφως ανάλογα με την περιεκτικότητα του βιοελαίου σε οξυγόνο και νερό. Τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, λόγω της υψηλής ενεργειακής τους πυκνότητας σε σχέση με τα στερεά και τα αέρια καύσιμα. Ακόμα, παρουσιάζουν πολλαπλά πλεονεκτήματα στην μεταφορά, την αποθήκευσή τους, αλλά μπορούν επιπλέον να αξιοποιηθούν από τα ήδη υφιστάμενα συστήματα καύσης όπως λέβητες, κινητήρες και στροβίλους. [4, 25]

Το εξανθράκωμα αποτελεί το στερεό κλάσμα των προϊόντων της πυρόλυσης και αποτελείται από οργανικά (ανθρακικά υπολείμματα) και ανόργανα (τέφρα) υλικά.

Η περιεκτικότητα σε άνθρακα στο εξανθράκωμα ευννοείται όταν το δείγμα βιομάζας είναι πλούσιο σε λιγνίνη. Το μέγεθος σωματιδίων του εξανθρακώματος εξαρτάται άμεσα από το μέγεθος των σωματιδίων της τροφοδοσίας, ενώ δεν παρατηρείται σχηματισμός συσσωματωμάτων. Η θερμοκρασία αυτανάφλεξης του εξανθρακώματος κυμαίνεται μεταξύ 200°C και 250°C, άρα απαιτείται προσεκτικός χειρισμός και αποθήκευση του. Η πυρόλυση υπό υψηλές πιέσεις ευνοεί την παραγωγή εξανθρακώματος και την θερμογόνο δύναμη του. Η θερμογόνο δύναμη του εξανθρακώματος μπορεί να φτάσει και τα 30 MJ/ kg. Η συγκέντρωση των ανόργανων υλικών της βιομάζας στο εξανθράκωμα κυμαίνεται από 1 έως 15% και μπορεί να δημιουργήσει αλκαλικές αποθέσεις, διαβρώσεις και τήξη της τέφρας. Το παραγόμενο βιο-εξανθράκωμα μπορεί να αξιοποιηθεί περεταίρω ενεργειακά, είτε να αξιοποιηθεί ως κωκ σε βιομηχανικές εφαρμογές, είτε να αξιοποιηθεί για τον εμπλουτισμό των εδαφών ως λίπασμα [4].

Τέλος, αξιοσημείωτο είναι πως κατά την πυρόλυση δημιουργείται και ένα μικρό ποσοστό παραγόμενου αερίου, της τάξης του 10-15%, που αποτελείται κυρίως από διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), μονοξείδιο του άνθρακα (CO), υδρογόνο (H₂) και ελαφριούς υδρογονάνθρακες όπως μεθάνιο (CH₄). Η ανώτερη θερμογόνο δύναμη του αερίου κυμαίνεται από 10 έως και 20MJ/Nm³. Στα συστήματα πυρόλυσης το παραγόμενο αέριο χρησιμοποιείται κυρίως για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της ίδιας της διεργασίας, καθώς σε διαφορετική περίπτωση απαιτείται μια κοστοβόρα και εκτεταμένη διαδικασία επεξεργασίας του αερίου. [4,35,36].

Η πυρόλυση πραγματοποιείται σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, αιωρούμενης κλίνης, ρευστοποιημένης κλίνης, σε καμίνους και σε αντιδραστήρες με εσχάρες με τις βέλτιστες θερμοκρασίες να κυμαίνονται μεταξύ 400°C και 600°C για μεγέθη σωματιδίων κοκκομετρίας κάτω από 5mm.

Η Αεριοποίηση αποτελεί διαδικασία αποσύνθεσης των στερεών βιομαζικών υλών και την μετατροπή τους σε αέρια προϊόντα προστιθέμενης αξίας, σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, με παρουσία ενός μέσου οξειδωσης. Το παραγόμενο αέριο σύνθεσης (Syngas) αποτελείται κυρίως από CO, H₂, CO₂, CH₄, C_xH_y και H₂O. Η αεριοποίηση αποτελεί μια εξαιρετικά σημαντική τεχνολογία που μειώνει δραστικά τους περιβαλλοντικούς κινδύνους σε σχέση με άλλες τεχνικές για την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας, συμβάλει στην ευκολότερη διαχείριση των αποβλήτων, ενώ παράλληλα τα αέρια προϊόντα της βρίσκουν πολλαπλές χρήσεις στην βιομηχανία χημικών και ενέργειας. Η διεργασία αυτή θα αναλυθεί εκτενέστερα στο κεφάλαιο 2.3.

2.3. Αεριοποίηση Βιομαζικών Υλικών.

2.3.1. Βασικές αρχές.

Η αεριοποίηση ανακαλύφθηκε το 1798 στην Αγγλία, ενώ από το 1850 γινόταν χρήση του παραγόμενου αερίου για τον φωτισμό των πόλεων, παραμελήθηκε ωστόσο λόγω της εμφάνισης οικονομικότερων καυσίμων. Εξαιτίας της ενεργειακής και κλιματικής κρίσης, η διεργασία έχει επανέλθει στο προσκήνιο ως μια πολλά υποσχόμενη λύση, φιλική προς το περιβάλλον, με υψηλές αποδόσεις, αλλά και μέθοδο παραγωγής υδρογόνου (H₂) [30].

Η αεριοποίηση αποτελεί μια θερμοχημική διεργασία αποσύνθεσης της βιομάζας και μετατροπής της οργανικής στερεάς πρώτης ύλης σε καύσιμο αέριο ή αέριο σύνθεσης.

Η διεργασία λαμβάνει χώρα σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες, με παρουσία ενός μέσου οξειδωσης (υδρατμών H_2O , διοξειδίου του άνθρακα CO_2 , ατμοσφαιρικού αέρα).

Η παραγωγή του αερίου σύνθεσης με χρήση ατμού κατά την αεριοποίηση, χαρακτηρίζεται από μικρότερη περιεκτικότητα σε πίσσες, σε σύγκριση με άλλα μέσα οξειδωσης, όπως ο αέρας. Η χρήση του ατμού ευνοεί την απόδοση παραγωγής υδρογόνου, έως και τρεις φορές παραπάνω, ενώ το αέριο σύνθεσης που προκύπτει δεν περιέχει άζωτο. Σε σύγκριση με τη ταχεία πυρόλυση, έχει καλύτερη απόδοση παραγωγής υδρογόνου. Πολλά είδη βιομάζας έχουν υψηλή φυσική υγρασία και όταν χρησιμοποιείται οξυγόνο ή αέρας ως μέσο οξειδωσης, γίνεται μερική οξείδωση της πρώτης ύλης, συνεπώς η ξήρανση κρίνεται απαραίτητη. Όταν ωστόσο χρησιμοποιηθεί ατμός, μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατευθείαν πράσινη βιομάζα. Οι θερμοκρασίες που απαιτούνται κατά την αεριοποίηση κυμαίνονται από $650^{\circ}C$ έως $1400^{\circ}C$ και το παραγόμενο αέριο αποτελείται από CO , H_2 , CO_2 , CH_4 , C_xH_y , H_2O και N_2 σε περίπτωση που ως μέσο αεριοποίησης χρησιμοποιείται ατμοσφαιρικός αέρας. Οι περιεκτικότητες σε κάθε αέριο είναι της τάξης του: H_2 40%, CO 25%, CO_2 25%, CH_4 8% και λοιπά αέρια 2%. Η διεργασία αφήνει ένα στερεό ή υπο μορφή πίσσας υπόλειμμα που αντιστοιχεί σε 5 – 15% κ.β. του αρχικού δείγματος. Η αεριοποίηση αποτελεί μια τεχνολογία που μειώνει δραστικά τους περιβαλλοντικούς ρύπους, συμβάλει στην ευκολότερη διαχείριση των αποβλήτων, ενώ παράλληλα τα αέρια προϊόντα της βρίσκουν πολλαπλές εφαρμογές στην χημική βιομηχανία και για την παραγωγή ενέργειας ή βιοκαυσίμων. Η αεριοποίηση της βιομάζας χαρακτηρίζεται από υψηλή απόδοση, μπορεί να εφαρμοστεί σε πολλαπλές και διαφορετικές καύσιμες ύλες όπως βιομάζα, οικιακά υπολείμματα, βιομηχανικά απόβλητα και ορυκτό άνθρακα, ενώ ταυτόχρονα θεωρείται ουδέτερου ανθρακικού αποτυπώματος, καθώς τα υλικά που χρησιμοποιούνται αναπληρώνονται σταδιακά με φυσικό τρόπο αξιοποιώντας και απορροφώντας το ήδη υπάρχον διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) στην ατμόσφαιρα για την ανάπτυξη τους [4,36].

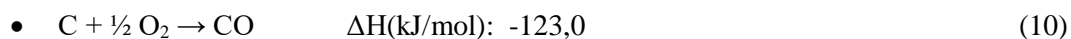
Η αεριοποίηση σε διατάξεις σταθερής κλίνης απαρτίζεται από μια σειρά διαδοχικών διεργασιών: α) της ξήρανσης, για την απομάκρυνση της υγρασίας και την προ-θέρμανση της πρώτης ύλης σε εύρος θερμοκρασιών από $100^{\circ}C$ έως και $200^{\circ}C$, β) της πυρόλυσης σε θερμοκρασίες έως $600^{\circ}C$, για την διάσπαση των υγρών υλικών, την απομάκρυνση των πτητικών παραγόντων και την παραγωγή του εξανθρακώματος και γ) της τελικής φάσης της αεριοποίησης για την παραγωγή του αερίου σύνθεσης. Η βιομάζα σε θερμοκρασίες από $300^{\circ}C$ έως $600^{\circ}C$ ξεκινά να διασπάται παράγοντας αέρια, εξανθράκωμα, έλαια και πίσσες. Για θερμοκρασίες άνω των $700^{\circ}C$ πραγματοποιείται η αεριοποίηση του εξανθρακώματος με παρουσία οξειδωτικού μέσου. Αρχικά συντελείται η μερική οξείδωση του υλικού, ακολούθως η πλήρης οξείδωση και η αντίδραση ατμού - άνθρακα με παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου, ενώ τελικά λαμβάνει χώρα η αντίδραση Boudouard που συνοδεύεται από παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα. Το τελικό αέριο προϊόν διαφέρει ποιοτικά ανάλογα την πρώτη ύλη και τις παραμέτρους της διεργασίας, όπως τον ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας και τον οξειδωτικό παράγοντα [4, 29, 30,36].

Οι κυριότερες χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη διεργασία της αεριοποίησης συνοψίζονται παρακάτω με βάση τα στάδια που προαναφέρθηκαν:

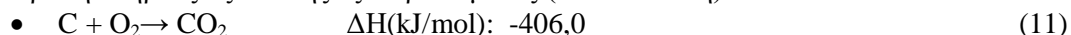
Πιο συγκεκριμένα, κατά την πυρόλυση:



Αντίδραση μερικής οξείδωσης εξανθρακώματος (ατελούς καύσης)

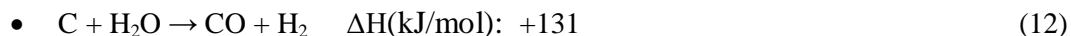


Αντίδραση πλήρους οξείδωσης εξανθρακώματος (τέλεια καύση)

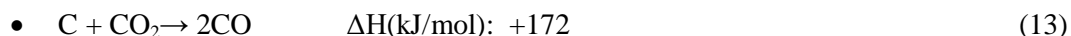


Κατά την αεριοποίηση εξανθρακώματος

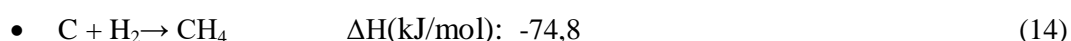
Αντίδραση άνθρακα-ατμού



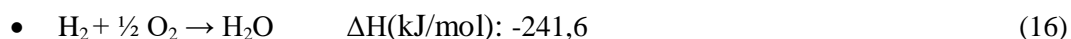
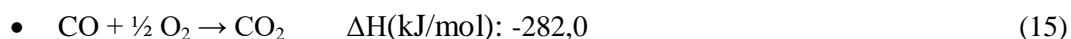
Αντίδραση Boudouard.



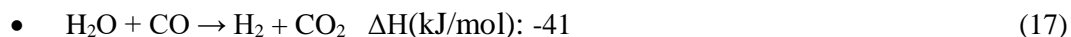
Αντίδραση Μεθανοποίησης



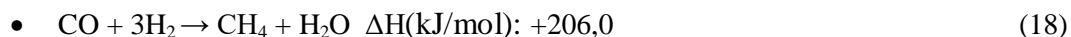
Κατά τις αντιδράσεις της αέριας φάσης



Αντίδραση μετάπτωσης αερίου - ατμού



Αντίδραση αναμόρφωσης Μεθανίου

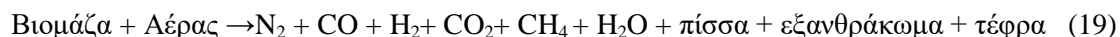


Ο σχηματισμός μεθανίου (CH_4) ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ η δημιουργία μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και υδρογόνου (H_2) ευνοείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Ως οξειδωτικό μέσον μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ευρύ φάσμα αερίων όπως ατμοσφαιρικός αέρας, οξυγόνο, ατμός και διοξείδιο του άνθρακα.

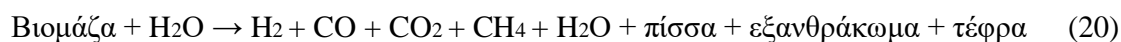
Πιο συγκεκριμένα:

Κατά την αεριοποίηση βιομάζας με αέρα, σχηματίζονται αέρια χαμηλής ενεργειακής πυκνότητας, αποτελούμενα κυρίως από υδρογόνο (H_2), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και μονοξείδιο του άνθρακα (CO), ενώ η ποιότητα του αερίου θα ήταν χαμηλή λόγω της ύπαρξης αζώτου στον αέρα. Όταν γίνεται χρήση καθαρού οξυγόνου παράγονται, αέρια υψηλότερης ενεργειακής αξίας.



Αεριοποίηση Βιομάζας με χρήση ατμοσφαιρικού αέρα.

Η αεριοποίηση με χρήση ατμού ως οξειδωτικό μέσο, μπορεί να αυξήσει σημαντικά την απόδοση του αερίου σε υδρογόνο (H_2), λόγω της αντίδρασης με το υπολειμματικό εξανθράκωμα, ενώ μπορεί μέσω των ενδοθερμικών αντιδράσεων ατμού με άνθρακα να ωφεληθεί το σύνολο της διεργασίας με παραγωγή υδρογόνου (H_2) και μονοξειδίου του άνθρακα (CO) με ταυτόχρονη μείωση της πίσσας.



Αντίδραση αεριοποίησης με χρήση ατμού.

Στην αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα, το εξανθράκωμα αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) παράγοντας κυρίως μονοξείδιο του άνθρακα (CO) όπως φαίνεται στην αντίδραση Boudouard (13).

Η αεριοποίηση με ατμοσφαιρικό αέρα παράγει αέριο σύνθεσης μικρής θερμογόνου δύναμης της τάξης των 4 έως 11.8 MJ/m^3 . Η αεριοποίηση με οξυγόνο μπορεί να παράξει αέριο μέσης θερμογόνου δύναμης από 11.8 έως και 27.5 MJ/m^3 . Η αεριοποίηση, με αέριο σύνθεσης με μεγάλη περιεκτικότητα σε μεθάνιο και υδρογονάνθρακες, μπορεί να αξιοποιηθεί ως υποκατάστατο του Φυσικού Αερίου.

Τα συστήματα αεριοποίησης βιομάζας μπορούν να διακριθούν ανάλογα με τον σχεδιασμό τους σε: α) συστήματα σταθερής κλίνης ανοδικής καθοδικής, διασταυρωμένης ροής και ανοικτού πυρήνα, στα οποία η τροφοδοσία του υλικού γίνεται επί το πλείστον από την κορυφή του αντιδραστήρα και διέρχεται διαδοχικά από τις ζώνες ξήρανσης, πυρόλυσης, και οξείδωσης αντίστοιχα, ενώ η τέφρα διέρχεται από τις εσχάρες και απομακρύνεται β) συστήματα ρευστοποιημένης κλίνης επανακυκλοφορίας και φυσαλίδων σε ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσεων ή επαυξημένης πίεσης, όπου το καύσιμο εισέρχεται σε ρευστή κλίνη θερμής άμμου με αποτέλεσμα την αύξηση των ρυθμών απόδοσης και την μείωση των ρύπων γ) συστήματα αεριοποίησης παρασυρόμενης κλίνης, τύπου κυκλώνα, περιστρεφόμενης καμίνου και τύπου δίνης.

Η αεριοποίηση αν και μια σχετικά νέα αναπτυσσόμενη τεχνολογία, πλεονεκτεί σε σχέση με άλλες, καθώς εξασφαλίζει υψηλότερο βαθμό απόδοσης, μεγαλύτερους ρυθμούς έκκλησης θερμότητας, ευελιξία στην πρώτη ύλη αφού μπορεί να δεχθεί πληθώρα υπολειμματικών και μη, πρώτων υλών, ενώ ταυτόχρονα το παραγόμενο αέριο σύνθεσης μπορεί να αξιοποιηθεί σε πολλαπλούς τομείς και να μεταφερθεί με ευκολία μέσω αγωγών.

2.3.2. Επίδραση της τροφοδοσίας στην απόδοση της διεργασίας.

Η απόδοση της διεργασίας, καθώς και η ποιότητα των παραγόμενων αερίων, εξαρτάται πρωτίστως από την τροφοδοσία. Παράμετροι της τροφοδοσίας όπως η χημική σύνθεση της πρώτης ύλης, τα ποσοστά υγρασίας, τα ανόργανα υλικά και το μέγεθος των σωματιδίων είναι καθοριστικά για τις μετέπειτα διαδικασίες.

Μια πρώτη ύλη είναι σημαντικό να χαρακτηρίζεται από χαμηλές συγκεντρώσεις σε στοιχεία όπως το άζωτο (N_2), το θείο (S) και το χλώριο (Cl), καθώς συμβάλουν στην δημιουργία αερίων επιβαρυντικών προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο και προκαλούν διαβρώσεις. Τα υλικά πλούσια σε αλκαλικά στοιχεία (Na , K , Ca , Mg) έχουν καταλυτικό ρόλο και προωθούν την αεριοποίηση, σε αντίθεση με το Si , P και το Al που έχουν επιβραδυντικό ρόλο. Επιπλέον, η πρώτη ύλη πρέπει να αποφεύγεται να περιέχει συγκεντρώσεις ανόργανων υλικών, καθώς αυτά συμβάλλουν στον σχηματισμό τέφρας και σωματιδίων. Η βιομάζα με υψηλό κυτταρινικό και λιγνινικό περιεχόμενο τείνει να αυξάνει τα αέρια προϊόντα και να αεριοποιείται με ευκολία και σε μικρούς χρόνους παραμονής.

Η περιεχόμενη υγρασία της πρώτης ύλης μπορεί να αποτελέσει έως και το 60% σε περιεκτικότητα στην φρέσκια βιομάζα. Για επίπεδα υγρασίας άνω του 20% επηρεάζεται άμεσα η θερμογόνος δύναμη και η απόδοση σε αέρια προϊόντα, καθώς η υγρασία συμβάλει στην μείωση τους, αλλά και στην πτώση της θερμοκρασίας λειτουργίας του αεριοποιητή και στην αυξημένη κατανάλωση ενέργειας. Για τον λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητη μια σειρά διεργασιών όπως η προ-ξήρανση της βιομάζας για την διαμόρφωση των ποσοστών υγρασίας σε χαμηλά επίπεδα.

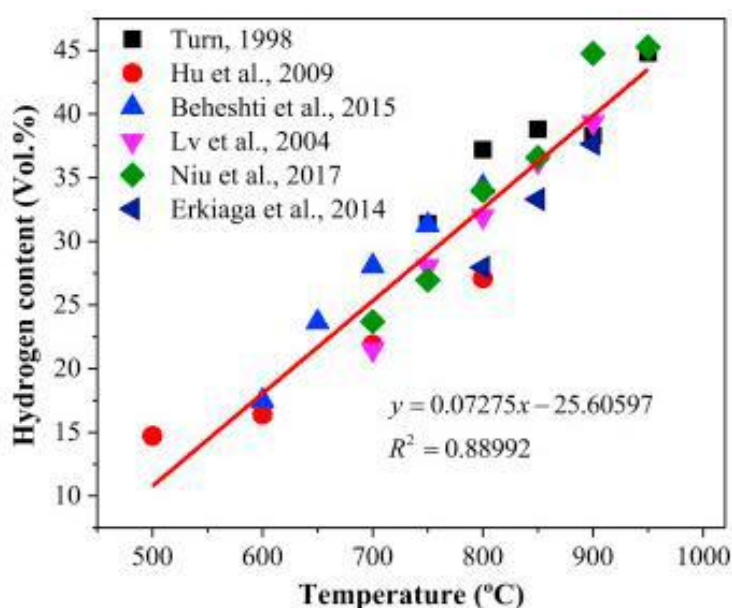
Το περιεχόμενο σε τέφρα χαρακτηρίζεται σχετικά χαμηλό σε σχέση με συμβατικά στερεά καύσιμα. Σε γενικές γραμμές η ξυλώδης βιομάζα εμπεριέχει χαμηλότερα ποσοστά τέφρας σε σχέση με την βιομάζα που προέρχεται από αγροστώδη υλικά, για τον λόγο αυτό προτιμάται σε συστήματα ενεργειακής αξιοποίησης, καθώς μειώνονται με τον τρόπο αυτό οι επικαθίσεις και οι διαβρώσεις. Ωστόσο, ιδιαίτερη βαρύτητα πρέπει να δοθεί στην περιεκτικότητα σε τέφρα, καθώς η παρουσία της μπορεί να δημιουργήσει συσσωματώματα και να δημιουργήσει σωματίδια τα οποία πρέπει να αφαιρούνται τακτικά.

Η κοκκομετρία του υλικού τροφοδοσίας εξαρτάται από τον εκάστοτε αντιδραστήρα και κυμαίνεται συνήθως κάτω από 80mm. Μεγάλα τεμαχίδια τείνουν να ενώνονται και να δημιουργούν συσσωματώσεις, ενώ μικρότερα τεμαχίδια κάτω από 1mm, φράζουν την τροφοδοσία. Η μικρή κοκκομετρία εξασφαλίζει μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια αντίδρασης και μεγαλύτερη ανταλλαγή θερμότητας και μάζας, συμβάλλοντας στην ομοιόμορφη αντίδραση του υλικού και στην μεγαλύτερη απόδοση σε υδρογόνο (H_2), με ταυτόχρονη μείωση της πίσσας και του εξανθρακώματος, ευνοούνται δηλαδή οι αντιδράσεις άνθρακα-ατμού, αεριοποίησης εξανθρακώματος και αντίδρασης Boudouard [4, 5, 26, 27, 29, 30].

2.3.3. Επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στην απόδοση της διεργασίας.

Οι παράμετροι λειτουργίας που επηρεάζουν την διεργασία της αεριοποίησης, τον βαθμό απόδοσης, την ποιότητα και την ποσότητα των προϊόντων είναι:

α) ο ρυθμός θέρμανσης του υλικού, καθώς και η μέγιστη θερμοκρασία αντίδρασης της αεριοποίησης, αυξάνουν την απόδοση σε αέριο υδρογόνο (H_2) και μειώνει την ποσότητα εναπομένουσας πίσσας και εξανθρακώματος, καθώς ευνοείται η διάσπαση και αντιδραστικότητα τους. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες αεριοποίησης συνεπάγονται υψηλότερη απόδοση σε αέριο σύνθεσης, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.7, καθώς ευνοούνται οι αντιδράσεις της αεριοποίησης. Ωστόσο, οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες συνεπάγονται αυξημένα κόστη λειτουργίας και ανάγκη εξειδικευμένου εξοπλισμού [27, 29].



Εικόνα 2.9. Η απόδοση σε H_2 σε συνάρτηση με την θερμοκρασία [29]

β) Με την αύξηση της πίεσης, μειώνεται η δυσδιαλυτότητα της οργανικής ύλης και ενθαρρύνονται οι ιονικές αντιδράσεις, λόγω της αύξησης πυκνότητας του ατμού. Η αύξηση της πίεσης της διεργασίας συνεπάγεται μείωση του ρυθμού αεριοποίησης.

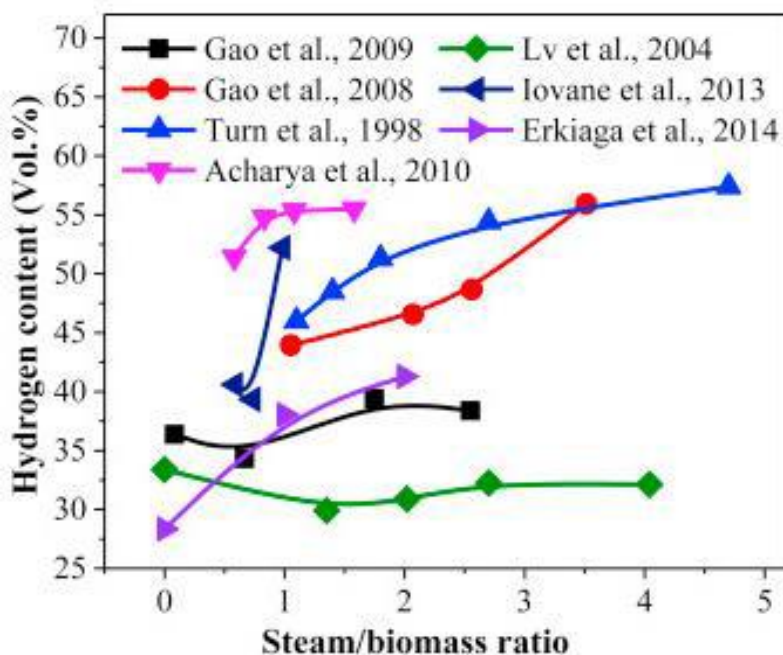
γ) το μέσο αεριοποίησης, καθώς ο οξειδωτικός παράγοντας μπορεί να είναι ατμοσφαιρικός αέρας, καθαρό οξυγόνο, ατμός ή διοξείδιου το άνθρακα όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.1.

Η αεριοποίηση με χρήση ατμού ενισχύει την αντίδραση αναδιαμόρφωσης ατμών κατά την οποία διασπάται η πίσσα και το εξανθράκωμα και παράγεται μεθάνιο (CH_4), οξείδια του άνθρακα (CO και CO_2) και αυξάνεται η απόδοση σε αέριο υδρογόνο (H_2) σε σύγκριση με την αεριοποίηση με ατμοσφαιρικό αέρα, κατά την οποία υπερισχύει η μερική οξείδωση της βιομάζας, μια εξώθερμη διεργασία κατά την οποία το H_2O διασπάται από το O_2 .

Πίνακας 2.1. Διαφορές στην χημική σύσταση του αερίου σύνθεσης με βάση τον οξειδωτικό παράγοντα. [27]

Οξειδωτικό Μέσον	Σύνθεση αερίου Σύνθεσης	Συγκέντρωση Υδρογόνου (H_2)
Ατμοσφαιρικός Αέρας	CO , H_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , H_2O , N_2	15%
Καθαρό Οξυγόνο	CO , H_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_4	40%
Υδρατμοί	CO , H_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_4	40%

δ) ο λόγος παροχής ατμού – βιομάζας (S/B) όσο αυξάνεται, αυξάνει και η απόδοση σε υδρογόνο (H_2) (Εικόνα 2.8) ενώ όταν μειώνεται αυξάνεται η παραγωγή σε μεθάνιο (CH_4). Η μεγαλύτερη παροχή ατμού αυξάνει και την απαιτούμενη ενέργεια λειτουργίας που απαιτείται για την αεριοποίηση, ενώ αυξάνεται ταυτόχρονα και το CO_2 που συνεπάγεται την ποιοτική μείωση του τελικού αερίου προϊόντος.



Εικόνα 2.10. Επίδραση του λόγου S/B στην παραγωγή υδρογόνου [29]

ε) ο χρόνος παραμονής του υλικού στον αντιδραστήρα, αυξάνει την συνολική μετατροπή σε αέριο με ταυτόχρονη μείωση της τέφρας και του εξανθρακώματος.

στ) Ο τύπος της βιομάζας καθορίζει την απόδοση σε υδρογόνο, καθώς υλικά πλούσια σε κυτταρίνη και λιγνίνη έχουν την τάση να παράγουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αέρια προϊόντα πλούσια σε υδρογόνο [26, 27, 29].

2.3.4. Προϊόντα και ενεργειακή αξιοποίηση.

Η βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας, θερμότητας ή μέσω της κατάλληλης επεξεργασίας, για παραγωγή βιο-καυσίμων (π.χ. βιο-εξανθράκωμα, βιο-έλαια, βιο-ντίζελ, αέριο σύνθεσης) και πρώτων υλών για την χημική βιομηχανία.

Το προϊόν της αεριοποίησης της βιομάζας είναι το αέριο σύνθεσης (Syngas), που αποτελεί ένα μίγμα καύσιμων αερίων CO , H_2 , CO_2 , CH_4 , C_xH_y και H_2O όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.2.. Το αέριο σύνθεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για θέρμανση, ηλεκτροπαραγωγή και παραγωγή χημικών όπως μεθανόλη και αμμωνία. Η χρήση ατμού ως μέσον οξείδωσης της βιομάζας συμβάλλει στην δημιουργία αερίου σύνθεσης πλούσιου σε υδρογόνο.

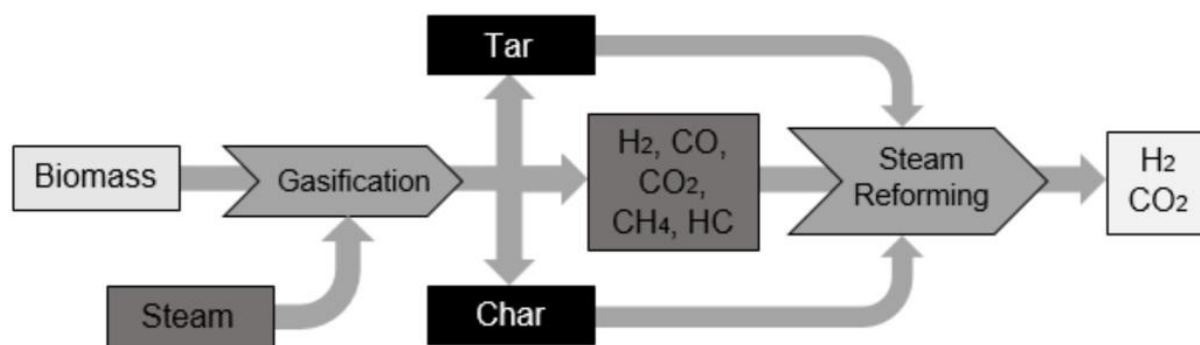
Ένα από τα κυριότερα προϊόντα της αεριοποίησης, σε ότι αφορά το ενεργειακό τους περιεχόμενο, αποτελεί το υδρογόνο (H_2). Το υδρογόνο παράγεται κυρίως από ορυκτά καύσιμα μέσω της διεργασίας αναδιαμόρφωσης ατμού, της αεριοποίησης άνθρακα και από την ηλεκτρόλυση του νερού, διεργασία που απαιτεί υπέρογκες ποσότητες ενέργειας και κόστους (Εικόνα 2.9.). Η παραγωγή του από λιγνοκυτταρική βιομάζα αποτελεί μια περιβαλλοντικά φιλική εναλλακτική πηγή ενέργειας, σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα στον τομέα των μεταφορών και στην ηλεκτροπαραγωγή, ενώ βρίσκει πολλαπλές εφαρμογές στην χημική βιομηχανία για παραγωγή αμμωνίας και μεθανόλης. Οι εκτιμήσεις των αγορών κάνουν λόγο για αύξηση της παραγωγής υδρογόνου της τάξης του 5-10% ετησίως μέχρι το έτος 2050. Το κόστος παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα θεωρείται υψηλό, καθώς μέσω αεριοποίησης ανέρχεται έως και τα 2.42 \$/kg, ενώ η ανώτερη θερμογόνο δύναμη του είναι 142.3 MJ/kg [26, 27].

Κατά την συμβατική αεριοποίηση σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με οξειδωτικό παράγοντα τον αέρα για την μερική οξείδωση της βιομάζας, παράγονται μικρές ποσότητες υδρογόνου (H_2), λόγω του υψηλού ποσοστού σε άζωτο (N_2) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), τα οποία μειώνουν την θερμογόνο δύναμη στο παραγόμενο αέριο, λόγω της αραίωσης του.

Εναλλακτικές του ατμοσφαιρικού αέρα αποτελούν το οξυγόνο και οι υδρατμοί, για την αποφυγή του παραπάνω φαινομένου. Η χρήση καθαρού οξυγόνου βελτιώνει την παραγωγή πιο καθαρού αερίου πλούσιου σε υδρογόνο (H_2), χωρίς άζωτο και με μικρές ποσότητες πισσών και εξανθρακώματος. Η αεριοποίηση με υδρατμούς εξασφαλίζει την υψηλή παραγωγή σε υδρογόνο (H_2), με μικρές ποσότητες σε άζωτο (N_2), πίσσες και εξανθράκωμα. Οι υδρατμοί προάγουν την απόδοση σε παραγωγή υδρογόνου (H_2) και τον λόγο H_2/CO . Η αναμόρφωση ατμού εμπλουτίζει την σύνθεση του αερίου σύνθεσης μειώνοντας τον λόγο άνθρακα προς υδρογόνο C/H [26,36].

Πίνακας 2.2. Περιεκτικότητα χημικών στοιχείων στο παραγόμενο αέριο σύνθεσης [25, 27].

Χημική Ένωση	Περιεκτικότητα (%)
Υδρογόνο (H_2)	30-50
Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)	25-40
Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)	8-20
Μεθάνιο (CH_4)	6-15
Αιθάνιο (C_2H_6)	0,2-0,25
Πίσσα	0,15-0,25
Τέφρα	<0,1



Εικόνα 2.11. Διάγραμμα διεργασίας αεριοποίησης και των προϊόντων της [26].

Το υδρογόνο μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά σε μηχανές εσωτερικής καύσης, καθώς και σε κυψέλες καυσίμου για ηλεκτροπαραγωγή και ως καύσιμο στις μεταφορές. Στις κυψέλες καυσίμου (ΚΚ) ενέργεια παράγεται λόγω της αντίδρασης μεταξύ οξυγόνου και υδρογόνου, με αποτέλεσμα την παραγωγή νερού και ενέργειας. Στις μηχανές εσωτερικής καύσης (ΜΕΚ) μπορεί να αξιοποιηθεί ως μίγμα στο ήδη υπάρχον καύσιμο κίνησης. Πλεονέκτημα των κινητήρων υδρογόνου αποτελεί η ελαχιστοποίηση της ενέργειας ανάφλεξης, άρα και η άμεση εκκίνηση του κινητήρα ενώ εξίσου σημαντικό είναι το γεγονός ότι σε περίπτωση διαρροής, το υδρογόνο θα διαφύγει στην ατμόσφαιρα χωρίς να βλάψει το περιβάλλον [25, 26].

Κεφάλαιο 3 - Πειραματικό μέρος

3.1. Δείγματα Βιομάζας

3.1.1. Προέλευση και προεπεξεργασία

Τα δείγματα που ερευνήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία ήταν αγροτικά φυτικά απόβλητα οινοποιίας (στέμφυλα), υπολείμματα ενεργειακής καλλιέργειας ηλίανθου, βιομηχανικά υπολείμματα πριονιδιού από επεξεργασία ξύλου. Το δείγμα στέμφυλων παραχωρήθηκε από μονάδα παραγωγής οίνου και απόσταξης ρακής (τσικουδιάς), στην περιοχή του Καλαμιτσίου στον Αποκόρωνα Χανίων της Κρήτης, ενώ τα υπολείμματα ηλίανθου συλλέχθηκαν από την εταιρεία Ν. Πέττας ΑΕΒΕ που δραστηριοποιείται στην Πάτρα στον τομέα παραγωγής ενέργειας, χημικών, ελαίων και βιοκαυσίμων. Το δείγμα από πριονίδι προήλθε από την εταιρεία VARXIL ΑΒΕΕ που βρίσκεται στην Κίσσαμο Χανίων.

Από τις παραπάνω πρώτες ύλες συλλέχθηκε αντιπροσωπευτικό δείγμα μέσω της τεχνικής διαχωρισμού σε δειγματολήπτη τύπου Jones, ενώ ακολούθησε η ξήρανση των δειγμάτων για την απομάκρυνση της υγρασίας. Η προεπεξεργασία των δειγμάτων περιελάμβανε την αρχική θραύση του υλικού με χρήση του μαχαιρόμυλου Pulverisette 15 (Εικόνα 3.1.), της εταιρίας Fritsch που διαθέτει το εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Κausίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και ακολούθησε η κοσκίνηση και ο διαχωρισμός του πρωτογενούς υλικού στο κόσκινο του 1 mm στα επιμέρους κλάσματα των +1 mm και των -1 mm αντίστοιχα. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε εκ νέου λεπτομερέστερη θραύση και κοσκίνηση, με συλλογή του διερχόμενου κλάσματος των -0.5 mm του αλεσμένου υλικού (Εικόνα 3.2.).

Τα δείγματα που προέκυψαν αφού ζυγίστηκαν, τοποθετήθηκαν σε διάταξη αντιδραστήρα σταθερής κλίνης και πυρολύθηκαν, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, σε ατμόσφαιρα αέριου Αζώτου (N₂) με ρυθμό παροχής 150 mL/min και παραμονή στους 600°C για 30min. Αφού ολοκληρώθηκε η διεργασία της πυρόλυσης, τα δείγματα απαλλαγμένα από υγρασία και πτητικά συστατικά, λειοτριβήθηκαν χειρονακτικά σε γουδί, κοσκινίστηκαν και το διεργόμενο κλάσμα -250μm τοποθετήθηκε σε ξηραντήριο. Η παραπάνω διαδικασία προεπεξεργασίας επαναλήφθηκε για κάθε δείγμα υλικού που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 3.1. Μαχαιρόμυλος Fritsch - Pulverisette 15



Εικόνα 3.2. Κόσκινα για την κοκκομετρική διαβάθμιση του υλικού

3.1.2. Χαρακτηρισμός δειγμάτων

Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων έγινε χρήση προσεγγιστικών και στοιχειακών αναλύσεων.

Κατά την προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός της υγρασίας και της τέφρας, με χρήση του εργαστηριακού κλιβάνου, ενώ για τον υπολογισμό των πτητικών στοιχείων έγινε χρήση θερμοζυγού TGA/DTG.

Πιο συγκεκριμένα:

Για τον υπολογισμό της υγρασίας ισχύει:

$$\text{Υγρασία (\%)} = \frac{W_0 - W_{110}}{W_0} \times 100 \quad (21)$$

όπου W_0 το αρχικό βάρος δείγματος και W_{110} το τελικό βάρος στους 110 °C σε g.

Για τον υπολογισμό της τέφρας ισχύει:

$$\text{Τέφρα (\%)} = \frac{W_{550}}{W_{110}} \times 100 \quad (22)$$

όπου W_{110} : αρχικό βάρος δείγματος (g) και W_{550} : βάρος δείγματος στους 550 °C σε g.

Για τον υπολογισμό των πτητικών συστατικών σε θερμοζυγό ισχύει:

$$\text{Πτητικά (\%)} = \frac{W_{110} - W_{950}}{W_{110}} \times 100 \quad (23)$$

Όπου W_{110} το βάρος του δείγματος στους 110 °C και W_{950} το βάρος δείγματος στους 950 °C αντίστοιχα. (σε g)

Για τον υπολογισμό του μόνιμου άνθρακα (TOC) ισχύει:

$$\text{TOC (\% επί ξηρού βάρους)} = 100 - \text{Πτητικά} - \text{Τέφρα} \quad (24)$$

Για την στοιχειακή ανάλυση υπολογίστηκε στο αρχικό δείγμα η ποσοστιαία σύσταση σε Άνθρακα, Υδρογόνο, Άζωτο, Θείο και Οξυγόνο (C,H,N,S,O). Ο προσδιορισμός της σύστασης έγινε σύμφωνα με τα πρότυπα EN15104 και EN15289 χρησιμοποιώντας τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή τύπου Flash 2000 series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific (Εικόνα 3.3.), που βρίσκεται στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων στο Πολυτεχνείο Κρήτης. Η περιεκτικότητα σε οξυγόνο (O) προέκυψε με την αφαίρεση των περιεκτικοτήτων σε άνθρακα (C), υδρογόνο (H), άζωτο (N), θείο (S) και τέφρα από το 100.

$$O (\%) = 100 - C (\%) - H (\%) - N (\%) - S (\%) - \text{τέφρα} (\%) \quad (25)$$

Για τον προσδιορισμό της θερμογόνου δύναμης χρησιμοποιείται η συνάρτηση [38]:

$$HHV(MJ/kg) = \frac{33.5 \times C (\%) + 142.3 \times H (\%) - 15.4 \times O (\%) - 14.5 N (\%)}{100} \quad (26)$$



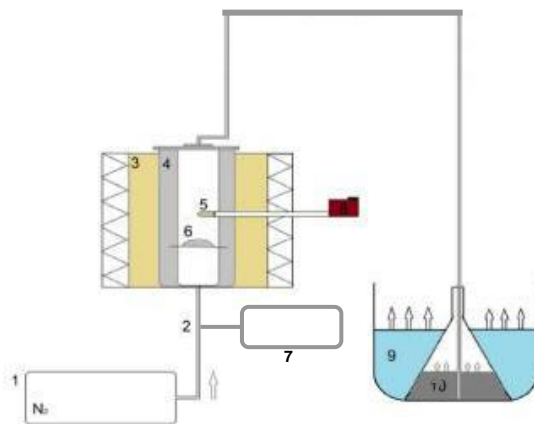
Εικόνα 3.3. Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής Flash 2000 (Πηγή: Thermo Fisher Scientific)

3.2. Περιγραφή Εξοπλισμού

3.2.1. Σύστημα αντιδραστήρα σταθερής κλίνης

Για την πραγματοποίηση της διεργασίας της πυρόλυσης και εν συνεχεία της αεριοποίησης, για την δημιουργία των βιοεξανθρακωμάτων (biochar) και του αερίου σύνθεσης (Syngas) από τα αρχικά δείγματα βιομάζας, χρησιμοποιήθηκε η διάταξη αντιδραστήρα σταθερής κλίνης εντός κλιβάνου του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων (Εικόνα 3.3.). Η διάταξη αυτή απαρτίζεται από αντιδραστήρα διαμέτρου $\Phi=7\text{cm}$ και ύψους $H=14\text{cm}$ μέσα στον οποίο τοποθετήθηκε πυράντοχη διάτρητη σήτα με το δείγμα. Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα που συνδέεται στο εσωτερικό του με σωλήνα σε φιάλη του αζώτου προκειμένου να επιτευχθούν ανοξικές συνθήκες. Ταυτόχρονα συνδέεται και με θερμοστοιχείο για την παρακολούθηση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό της κλίνης. Το άνω (καπάκι) με το κάτω τμήμα (σώμα) συνδέονται και σφραγίζουν μεταξύ τους, με χρήση κεραμικής πυρίμαχης φλάντζας και με χρήση μπουλονιών. Στο άνω άκρο της διάταξης του αντιδραστήρα υπάρχει σύνδεση με μεταλλικό σωλήνα, για την απομάκρυνση των πτητικών συστατικών που εκλύονται κατά την εκάστοτε πειραματική διαδικασία θερμικής αποσύνθεσης των δειγμάτων.

Στο άκρο του σωλήνα τοποθετείται ειδική φιάλη, που επιτρέπει την έξοδο των παραγόμενων αερίων, τοποθετημένη εντός παγόλουτρου για την συμπύκνωση των πτητικών συστατικών. Ακόμα έγινε χρήση του κλιβάνου της εταιρείας Nabertherm μοντέλο L9/5, φιάλης αζώτου της εταιρείας MOBIAC, καθώς και αντλία παροχής νερού για τα πειράματα της αεριοποίησης.

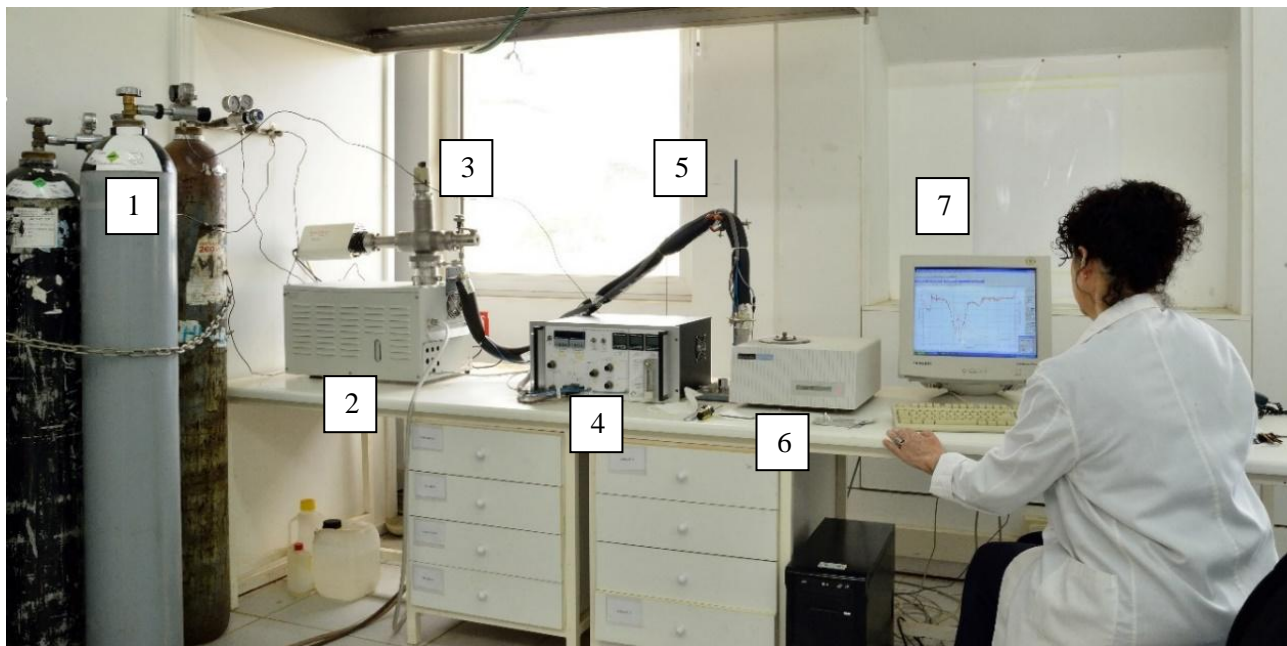


Εικόνα 3.4. Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης αντιδραστήρα σταθερής κλίνης στην οποία διακρίνεται: 1) Παροχή αερίου N_2 , 2) Σωλήνας εισόδου αερίου στον αντιδραστήρα, 3) Κλίβανος, 4) Αντιδραστήρας, 5) Θερμοστοιχείο, 6) Διάτρητη εσχάρα, 7) Αντλία παροχής νερού για την αεριοποίηση, 8) Ρυθμιστής θερμοκρασίας, 9) Φιάλη με παγόλουτρο, 10) Ισοπροπανόλη.

3.2.2. Σύστημα θερμοζυγού φασματογράφου μάζας

Η διάταξη του Θερμοζυγού (TG) – Φασματογράφου μάζας (MS) αποτελεί αναλυτική τεχνική για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών ενός δείγματος με την ταυτόχρονη παρακολούθηση της μάζας του σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, παρουσία αδρανούς αερίου αζώτου (N_2) ή Ηλίου (He) ή αργού (Ar) και τη σταθερή αύξηση της θερμοκρασίας σε συνάρτηση με τον χρόνο. Μέσω της διαδικασίας αυτής γίνεται καθορισμός της περιεκτικότητας σε υγρασία και των πτητικών ουσιών. Τα πειράματα της πυρόλυσης και αεριοποίησης πραγματοποιήθηκαν στο σύστημα Θερμοζυγού (TG) – Φασματογράφου μάζας (MS), του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης (Εικόνα 3.5.).

Ο θερμοζυγός που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μοντέλο TGA Pyris 6, της εταιρείας Perkin Elmer, καθώς και ειδική διάταξη με βαλβίδες για την εισαγωγή των αέριων δειγμάτων μέσω της σύριγγας αερίων. Ο φασματογράφος μάζας μοντέλο Quadstar™ QMS 422, της εταιρείας Balzers διαθέτει τετραπλό ανιχνευτή για τη καταγραφή των σημάτων ιονισμού στο φασματογράφημα και σύστημα κρούσης ηλεκτρονίων. Ο φασματογράφος στην είσοδο του διαθέτει βαλβίδα για τη ρύθμιση της παροχής στο χώρο ιονισμού, ενώ ως φέρον αέριο επιλέχθηκε το αέριο αργό (Ar), για την αποφυγή μεταβολών στα τελικά φασματογραφήματα, καθώς η εναλλακτική επιλογή του αζώτου (N_2) με $m/z=28$ θα δημιουργούσε θόρυβο σε ενώσεις όπως CO και CO_2 . Η διάταξη συνδέεται με στεγανοποιημένο θερμαινόμενο σύστημα (στους $200^\circ C$) τριχοειδούς στήλης διαμέτρου $0.32 mm$ με θερμομονωτική επένδυση για την μεταφορά των αέριων προϊόντων από τον θερμοζυγό στον φασματογράφο μάζας για ανάλυση. Η ρύθμιση των παραμέτρων αεριοποίησης καθώς και η απεικόνιση των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή.



Εικόνα 3.5 Διάταξη θερμοζυγού-φασματογράφου μάζας (TG-MS) : 1) Φιάλες αερίων, 2) Φασματογράφος 3) Σύστημα εισόδου 4) Όργανο θέρμανσης, 5) Γραμμή μεταφοράς και θερμαινόμενη πλάκα, 6) Θερμοζυγός 7) Ηλεκτρονικός Υπολογιστής

3.3 Πειραματική Διαδικασία

3.3.1. Πειράματα πυρόλυσης

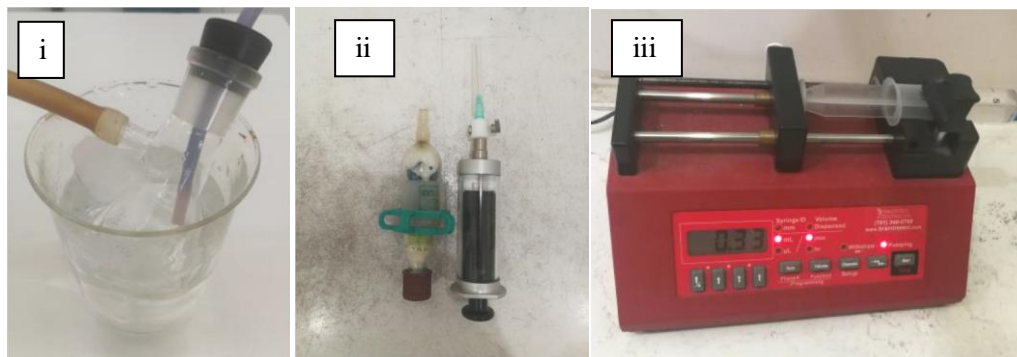
Κατά την διεργασία της πυρόλυσης για τη δημιουργία του βιοεξανθρακώματος, αφού πραγματοποιήθηκε η κοσκίνηση στο κόσκινο του 1mm, έγινε ζύγιση 10-20g δείγματος από κάθε υλικό σε ζυγαριά ακριβείας και έγινε τοποθέτηση σε τρίποδη μεταλλική βάση με διάτρητο πλέγμα, για την ομοιόμορφη αντίδραση του συνόλου της ποσότητας του κάθε δείγματος. Ακολούθως η βάση με το εκάστοτε υλικό τοποθετήθηκε στο εσωτερικό του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης και σφραγίστηκε το καπάκι στο κυρίως σώμα, με κοχλίες και κεραμική πυρίμαχη φλάντζα. Ο αντιδραστήρας τοποθετήθηκε στο εσωτερικό του κλιβάνου, συνδέθηκε ο σωλήνας εξόδου των αερίων με την φιάλη και ο σωλήνας εισόδου του αερίου πυρόλυσης και ξεκίνησε η παροχή αερίου αζώτου (N_2) με χρήση της βαλβίδας στραγγαλισμού, με ροή 200 mL/min για 30 λεπτά πριν την έναρξη του πειράματος, προκειμένου να δημιουργηθούν ανοξικές συνθήκες με την απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα. Στη συνέχεια, με την χρήση του ρυθμιστή θερμοκρασίας του θερμοστοιχείου η θερμοκρασία του κλιβάνου ανήλθε στους 600°C με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min (Εικόνα 3.6). Κατά την διάρκεια της θέρμανσης γινόταν η συλλογή των πτητικών συστατικών, πίσσας και ελαίων στην ειδικά διαμορφωμένη φιάλη με ισοπροπανόλη, που βρισκόταν εντός παγόλουτρου (Εικόνα 3.7.iii). Αφού το κάθε δείγμα παρέμεινε για 30 min στην ανώτερη θερμοκρασία πυρόλυσης, έγινε ψύξη του αντιδραστήρα με παροχή αερίου αζώτου (N_2) και το βιο-εξανθράκωμα που προέκυψε από την διαδικασία αφαιρέθηκε, ζυγίστηκε και αφού υπολογίστηκε η μάζα του, τοποθετήθηκε σε ξηραντήριο για περαιτέρω χρήση στα πειράματα αεριοποίησης, ενώ ο εξοπλισμός και τα παρελκόμενα του αντιδραστήρα καθαρίστηκαν επιμελώς με πεπιεσμένο αέρα και ακετόνη.

3.3.2.Πειράματα αεριοποίησης με ατμό (H₂O)

Αφότου ολοκληρώθηκε η πρώτη φάση της πυρόλυσης για τη δημιουργία του βιοεξανθρακώματος, ακολούθησε η διαδικασία της αεριοποίησης με παροχή ατμού. Αφού έγινε με ακρίβεια 0,0001 g ο υπολογισμός της μάζας του πυρολυμένου δείγματος βιομάζας, αυτό αλέστηκε ξανά χειροκίνητα σε γουδί και κοσκινίστηκε.

Μετά τον προσεκτικό καθαρισμό του αντιδραστήρα και της φιάλης από τυχόν υπολείμματα από την διεργασία της πυρόλυσης, έγινε η τοποθέτηση του βιοεξανθρακώματος εκ νέου στον αντιδραστήρα και αφότου σφραγίστηκε με χρήση πυράντοχης κεραμικής φλάτζας, τοποθετήθηκε εντός του κλιβάνου, με ταυτόχρονη σύνδεση των σωλήνων εξαγωγής με την φιάλη και εισαγωγής αερίων με την παροχή αερίου αζώτου (N₂) και την εμβολοφόρο αντλία απιονισμένου νερού. Η θερμοκρασία ρυθμίστηκε με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και από 200°C έως 600°C έγινε παροχή αερίου Αζώτου (N₂) και στη συνέχεια από 600°C έως 850°C με αλλαγή ροής, παροχή απιονισμένου νερού με χρήση της αντλίας (Εικόνα 3.6.i) προκειμένου ο λόγος H₂O/biochar να αναλογεί από 1 έως 3 ανάλογα το πείραμα, με παραμονή 60 min στην ανώτερη θερμοκρασία.

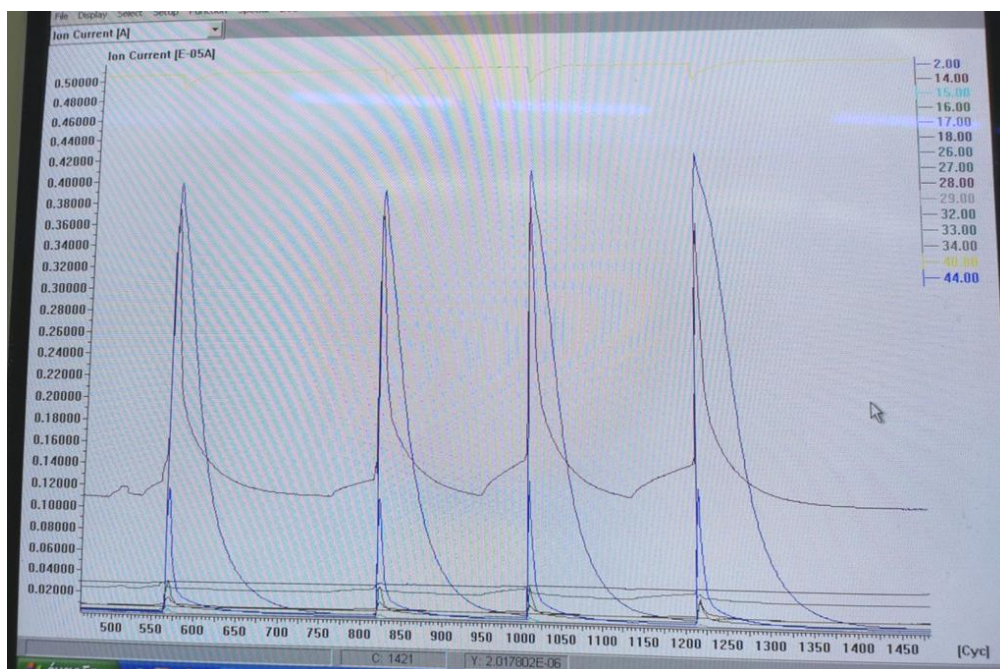
Πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές δειγματοληψίες του παραγόμενου αερίου σύνθεσης (Syngas) σε διάφορες θερμοκρασίες (650°C, 700°C, 800°C, 850°C), το οποίο εξερχόταν του αντιδραστήρα, διερχόταν μέσα από παγόλουτρο και στη συνέχεια μέσα από φίλτρο ξήρανσης Silica Gel, με χρήση σύριγγας αερίων Hamilton PTFE Luer Lock (Εικόνα 3.7.ii), ενώ μετά το πέρας της διεργασίας ακολούθησε ψύξη του αντιδραστήρα με παροχή αζώτου, αφαίρεση του εναπομείναντος υλικού και ζύγιση της μάζας του για τον υπολογισμό του βαθμού μετατροπής.



Εικόνα 3.6 i) Παγόλουτρο, ii) Σύριγγα αερίων & φίλτρο silica-gel ,iii) Αντλία παροχής νερού

Η ανάλυση των αερίων που συλλέχθηκαν με την σύριγγα αερίων από τον αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε στην διάταξη του θερμοζυγού- φασματογράφου μάζας (TG-MS). Αφού προηγήθηκε η βαθμονόμηση και η εισαγωγή αερίου αργού (Ar) με σταθερή παροχή, με την βοήθεια του προγράμματος Quadstar 422 ρυθμίστηκε η πίεση στην τιμή των 3×10^{-6} mbar, η θερμοκρασία της στήλης στους 200°C και αφού σταθεροποιήθηκε η ένταση των αερίων ενώσεων, έγινε σταδιακά η εισαγωγή των αερίων αεριοποίησης για εκάστοτε θερμοκρασία στην οποία συλλέχθηκαν. Τελικά προέκυψε το φασματογράφημα καμπυλών έντασης σήματος-χρόνου (Εικόνα 3.8), των οποίων οι κορυφές υποδηλώνουν τους λόγους ατομικών και μαζικών αριθμών (m/z) για τα επιμέρους στοιχεία που περιέχει το αέριο της αεριοποίησης. Αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία, το σύστημα έμεινε σε αναμονή για 60 min προκειμένου να σταθεροποιηθούν εκ νέου οι εντάσεις και να απομακρυνθούν τυχόν εναπομείναντα στοιχεία.

Τα αποτελέσματα του φασματογραφήματος αναλύθηκαν περαιτέρω για τον υπολογισμό των ποσοστών mole των εκάστοτε αερίων αεριοποίησης (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_xH_y) στις αντίστοιχες θερμοκρασίες που συλλέχθηκαν, για τον υπολογισμό της ποσοστιαίας σύστασης και της θερμογόνου δύναμης.



Εικόνα 3.7. Φασματογράφημα έντασης σήματος-χρόνου αερίων προϊόντων αεριοποίησης.

3.3.3. Πειράματα αεριοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)

Το πείραμα της αεριοποίησης με παροχή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), πραγματοποιήθηκε στον θερμοζυγό-φασματογράφο μάζας (TG-MS). Τα αέρια προϊόντα αναλύθηκαν μέσω της διάταξης θερμοζυγού (TG) φασματογράφου μάζας (MS) TGA6 της εταιρείας Perkin Elmer, που διαθέτει το Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Ως φέρον αέριο επιλέχθηκε το αέριο αργό (Ar), για την αποφυγή μεταβολών στα τελικά φασματογραφήματα.

Κατά την πειραματική διαδικασία, αφού πραγματοποιήθηκε η βαθμονόμηση του συστήματος για την ορθή διεξαγωγή του πειράματος, ξεκίνησε η παροχή αργού στις εισόδους του θερμοζυγού και μέσω του συστήματος διασύνδεσης προς τον χώρο ιονισμού του φασματογράφου μάζας μέσω του προγράμματος Pyris σε μονάδα Ηλεκτρονικού Υπολογιστή. Για την πλήρη απομάκρυνση του οξυγόνου και την σταθεροποίηση του συστήματος από την διάταξη, πραγματοποιήθηκε σταθερή ροή αερίου Αργού (Ar) για 90 min με παροχή 35mL/min. Η θέρμανση του δείγματος επιτυγχάνεται μέσω της ακτινοβολίας που δέχεται το δείγμα. Η πίεση ρυθμίστηκε σε επίπεδα κενού και ξεκίνησε η θέρμανση με σκοπό την αεριοποίηση του δείγματος.

Στο σύστημα, ένας βραχίονας στηρίζεται σε ηλεκτρικό πηνίο που βρίσκεται εντός μαγνητικού πεδίου. Η θέση του βραχίονα υπολογίζεται από έναν αισθητήρα και η κάθε μεταβολή προκαλεί παροχή ρεύματος προς το πηνίο. Η μετατόπιση του βραχίονα, σε σχέση με την αρχική του θέση, υπολογίζει τη μέτρηση της μάζας του δείγματος.

Από την παραπάνω διαδικασία γίνεται ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των εκλυόμενων αερίων, με την αξιολόγηση των δεδομένων του φασματογραφήματος έντασης σήματος σε συνάρτηση με τον χρόνο. Στο φασματογράφημα διακρίνονται καμπύλες των οποίων οι κορυφές υποδηλώνουν το m/z κάθε στοιχείου ή ένωσης που εκλύεται κατά την πυρόλυση/αεριοποίηση.

Για την εκτέλεση των πειραμάτων έγινε χρήση δειγμάτων κοκκομετρίας $-250\mu m$, ενώ η ποσότητα που εισήχθη στον δειγματοφορέα του θερμοζυγού ήταν της τάξης των 10 mg. Τα δείγματα υπέστησαν αρχικά ξήρανση, στη συνέχεια πυρόλυση και τέλος αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα. Το εκάστοτε δείγμα παρέμεινε σε θερμοκρασία $30^{\circ}C$ για 1 λεπτό και στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξήθηκε στους $110^{\circ}C$, όπου και παρέμεινε για 15 min, προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία. Αμέσως μετά, η θερμοκρασία αυξήθηκε έως τους $350^{\circ}C$, ενώ σε αυτές τις συνθήκες χρησιμοποιήθηκε Αργού (Ar) ως φέρον αέριο, με ρυθμό ροής 35 mL/min. Η θερμοκρασία παρέμεινε στους $350^{\circ}C$ για 30 min. Ακολούθησε η αεριοποίηση του βιοεξανθρακώματος, με αντιδρών αέριο το διοξείδιο του άνθρακα, κατά την οποία η θερμοκρασία από $600^{\circ}C$ αυξήθηκε έως και τους $1000^{\circ}C$ με ρυθμό $10^{\circ}C/min$, όπου και διατηρήθηκε για 15 min.

Μετά την ολοκλήρωση του κάθε πειράματος έγινε επαναφορά του κάθε δείγματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μέσω της διακοπής στη ροή του διοξειδίου του άνθρακα και επαναφοράς της ροής του Αργού (Ar).

3.4. Επεξεργασία Πειραματικών Δεδομένων

3.4.1. Απόδοση πυρόλυσης και χημικές αναλύσεις προϊόντων

Η απόδοση της πυρόλυσης πραγματοποιήθηκε με βάση την μετρούμενη ποσότητα εξανθρακώματος μετά την πυρόλυση και την μετρούμενη ποσότητα του αρχικού δείγματος.

$$\alpha(\%) = \frac{m_o - m_f}{m_o} \times 100 \quad (27)$$

όπου m_f η μάζα του εξανθρακώματος μετά την πυρόλυση και m_o η αρχική μάζα του δείγματος.

Οι χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν, έγιναν στα στερεά (βιοεξανθράκωμα), υγρά (βιοέλαια) και αέρια (βιο-αέρια). Πιο συγκεκριμένα για τα στερεά προϊόντα πραγματοποιήθηκαν:

Μετρήσεις Ειδικής Επιφάνειας

Ως ειδική επιφάνεια ενός υλικού ορίζεται ο λόγος της συνολικής εξωτερικής επιφάνειας όλων των κόκκων του προς τη μάζα του, ενώ ως μικροπόροι ορίζονται αυτοί με διάμετρο χαμηλότερη των 20\AA (0.2nm). Η παραπάνω σχέση είναι αντιστρόφως ανάλογη της διαμέτρου του κόκκου. Για τον λόγο αυτό, όταν ένα υλικό απαρτίζεται από πληθώρα κόκκων διαφορετικών μεγεθών, η ειδική του επιφάνεια ορίζεται ως το κλάσμα της συνολικής του εξωτερικής επιφάνειας προς τη μάζα του. Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των μικροπόρων στα παραγόμενα εξανθρακώματα των εξεταζόμενων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε αυτόματη ογκομετρική συσκευή BET τύπου NOVA 2200 της εταιρείας Quantachrome, στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. [35]

Η εξίσωση που συνδέει την πίεση και τον όγκο του αερίου που απορροφάται, είναι η παρακάτω:

$$\frac{P}{V \times (P - P_0)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C - 1}{V_m \times C} \times \frac{P}{P_0} \quad (28)$$

όπου V είναι ο απορροφούμενος όγκος του αερίου σε πίεση P, P₀ είναι η τάση ατμών αερίου και C είναι σταθερά. Τα V_m και C υπολογίζονται από το διάγραμμα P/[V· (P- P₀)] συναρτήσεως του P/P₀ με κλίση (C-1)/(V_m ·C) και τέμνει τον άξονα των y στο 1/(V_m·C). Η ειδική επιφάνεια S_{sw} υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$S_{sw} = \frac{N \times \sigma \times V_m}{M_v \times W} \quad (29)$$

όπου N είναι ο αριθμός Avogadro (6.023·10²³ mol⁻¹), σ το εμβαδόν επιφανείας που καταλαμβάνει ένα μόριο απορροφούμενου αερίου (σ = 16.2· 10⁻²⁰ m² για το άζωτο), V_m ο όγκος μονού στρώματος (mL), M_v ο γραμμομοριακός όγκος (22.41 mL) και W το βάρος του δείγματος (g).

Στην περίπτωση όπου το απορροφούμενο αέριο είναι άζωτο η εξίσωση (29):

$$S_{sw} = 4.35 \times \frac{V_m}{W} \quad (30)$$

Όσο πιο μεγάλη είναι η επιφάνεια BET, τόσο γρηγορότερη γίνεται η αεριοποίηση των βιοεξανθρακωμάτων.

Για τα υγρά προϊόντα πραγματοποιήθηκε:

Υπολογισμός Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης Βιοελαίου

Τα εξαγόμενα συμπυκνώματα της πυρόλυσης διαχωρίστηκαν με χρήση της μεθόδου της φυγοκέντρισης, για 20 min στα 6.000 rpm, με σκοπό τη συλλογή του βιο-ελαίου. Στη συνέχεια, μέσω αναλυτή CHNOS πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση για τον υπολογισμό της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης (HHV) του βιοελαίου σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση.

$$HHV_{biooil} = 0.338 \times C + 1.422 \left(H - \frac{O}{8} \right) \quad (31)$$

Η ανάλυση με διάταξη θερμοζυγού με φασματογράφο μάζας (TG-MS) εφαρμόστηκε για τον υπολογισμό της σύστασης στα αέρια προϊόντα.

Ο συνδυασμός του θερμοζυγού και του φασματογράφου μάζας (TG-MS) εξασφαλίζει τη συλλογή ακόμα περισσότερων πληροφοριών για τις ενώσεις που εξάγονται κατά την πυρόλυση και την αεριοποίηση των δειγμάτων. Ως αέριο πυρόλυσης για όλα τα πειράματα TG-MS επιλέχθηκε το αργό (Ar), διότι σε αντίθεση με το άζωτο (N₂) δεν προκαλεί επιδράσεις στα θερμογραφήματα. Ξεκινώντας, και αφού πραγματοποιήθηκαν οι απαραίτητες παραμετροποιήσεις για την σωστή διεξαγωγή των πειραμάτων, ξεκίνησε η παροχή αργού στις εισόδους του θερμοζυγού και μέσω του συστήματος διασύνδεσης προς τον χώρο ιονισμού του φασματογράφου μάζας (MS).

Για την πειραματική διαδικασία ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα:

- 1) Στον θερμοζυγό τοποθετήθηκε ποσότητα δείγματος 8-15 mg και ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας επιλέχθηκε μέσω του προγράμματος να είναι 10 °C/min.
- 2) Μέσω του φασματογραφήματος επιβεβαιώθηκε η ροή των αερίων, οι θερμοκρασίες στην θερμαινόμενη πλάκα και στο σύστημα διασύνδεσης προγραμματίστηκαν στους 200 °C.
- 3) Μετά από 30 min συνεχόμενης ροής, για την πλήρη απομάκρυνση του οξυγόνου από την διάταξη καθώς και την σταθεροποίηση των σημάτων έντασης στο φασματογράφημα, ζυγίστηκε ξανά το δείγμα στον θερμοζυγό.
- 4) Η πίεση ρυθμίστηκε σε επίπεδα κενού, και ξεκίνησε η άνοδος του ρυθμού θέρμανσης και ξεκίνησε η διαδικασία της πυρόλυσης της βιομάζας.
- 5) Το αργό (Ar) έμεινε για περίπου 30 min στη διάταξη μετά το πέρας της πυρόλυσης, προκειμένου να απομακρυνθούν πιθανά υπολείμματα από την τριχοειδή στήλη.

Από τη διαδικασία αυτή, χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του φασματογραφήματος έντασης – χρόνου, γίνεται ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των εκλυόμενων αερίων. Στο φασματογράφημα διαγράφονται καμπύλες των οποίων οι κορυφές υποδηλώνουν τον λόγο του ατομικού προς τον μαζικό αριθμό (m/z) για κάθε στοιχείο ή ένωση κατά την πυρόλυση. Η διαδικασία περιγράφεται λεπτομερώς στη συνέχεια.

3.4.2. Απόδοση αεριοποίησης με ατμό και ανάλυση αέριων προϊόντων.

Η απόδοση εκφρασμένη σε % επί ξηρού για τα προϊόντα της αεριοποίησης υπολογίστηκε ως η ποσότητα βιο-εξανθρακώματος στους 850°C μετά την αεριοποίηση με ατμό σε διαφορά με την αρχική μάζα του πυρολυμένου βιο-εξανθρακώματος των 600°C με αναγωγή επί τοις %.

Στα πειράματα αεριοποίησης λήφθηκαν πολλαπλά δείγματα αερίων προϊόντων για το εκάστοτε δείγμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες, με χρήση ειδικής γυάλινης σύριγγας κατάλληλης για λήψη αερίων. Αφού πραγματοποιήθηκε η λήψη των αέριων προϊόντων (αέριο σύνθεσης), πραγματοποιήθηκε εισαγωγή των αερίων στον φασματογράφο μάζας μέσω του θερμοζυγού στις με χρήση φέροντος αερίου Αργού (Ar). Για την ανάλυση των αερίων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος TG-MS.

Ο υπολογισμός της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης (ΑΘΔ) στο αερίου σύνθεσης προέκυψε από την % mol περιεκτικότητα της εκάστοτε ένωσης του αερίου, καθώς και της θερμαντικής ικανότητας του κάθε στοιχείου κατά την οξείδωση του.

Από την ανάλυση του αερίου στον θερμοζυγό-φασματογράφο μάζας (TG-MS) προέκυψε, όπως ήδη προαναφέρθηκε, το φασματογράφημα καμπυλών έντασης σήματος θραυσμάτων σε συνάρτηση με τον χρόνο. Οι κορυφές της κάθε καμπύλης αντιστοιχούν στον λόγο m/z για εκάστοτε χημική ένωση. Η τιμή με την μέγιστη ένταση ισούται με το 100, ενώ οι άλλες τιμές προκύπτουν σε σχέση με αυτή. Για τον σκοπό αυτό ορίζεται ο συντελεστής βαθμονόμησης CF που αντιστοιχεί την ένταση του ρεύματος για το εκάστοτε m/z με τη συχνότητα εισροής των αντίστοιχων θραυσμάτων στο χώρο ιονισμού του φασματογράφου.

Ο συντελεστής αυτός, είναι διαφορετικός για κάθε ένωση και κάθε m/z και εξαρτάται από τη διαδικασία ιονισμού της ένωσης και την καταγραφή από τους ανιχνευτές έντασης του σήματος.

Ο συντελεστής βαθμονόμησης ορίζεται ως:

$$CF = \frac{dn}{dt} \times I^{-1} \quad (32)$$

Όπου CF ο συντελεστής βαθμονόμησης, $\frac{dn}{dt}$ ο ρυθμός μεταβολής των mole της εκάστοτε χημικής ένωσης και I η ένταση του ρεύματος.

Ο συντελεστής βαθμονόμησης των αερίων φαίνεται στον παρακάτω πίνακα [35].

Πίνακας 3.1. Πίνακας συντελεστών βαθμονόμησης σε συνάρτηση του λόγου m/z για κάθε χημική ένωση του αερίου σύνθεσης [35].

Χημική Ένωση	Λόγος m/z	Συντελεστής βαθμονόμησης CF ($\frac{mg}{A \times s}$)
H ₂	2	149
CO	28	704
CO ₂	44	1042
CH ₄	15	719
C _x H _y	27	2000
H ₂ O	18	1389

Αρχικά, έγινε μετατροπή του πρωτογενούς αρχείου δεδομένων του φασματογραφήματος σε μορφή ASCII και εν συνεχεία σε XML προκειμένου να εισαχθεί στην συνέχεια σε φύλλο εργασίας excel για τον υπολογισμό των ποσοστών μαζών, τα moles (με χρήση των συντελεστών βαθμονόμησης των αερίων), οι περιεκτικότητες και τελικά η θερμογόνος δύναμη του αερίου που παράχθηκε από το κάθε δείγμα.

Κατά την επεξεργασία των δεδομένων έντασης-χρόνου των φασματογραφημάτων, οι καμπύλες διακρίθηκαν σε επιμέρους επεισόδια και επιλέχθηκε το χρονικό εύρος μετά το μέγιστο έως και την μέση της καμπύλης που η κλήση από το σήμα έντασης είναι ακόμα ομαλή.

Με βάση τον μέσο όρο των τιμών έντασης, υπολογίστηκε η μάζα για το κάθε αέριο καθώς και η συνολική μάζα του αερίου με βάση τα επιμέρους αέρια που το απαρτίζουν κάθε χρονική στιγμή. Ταυτόχρονα έγινε υπολογισμός των mole για το εκάστοτε αέριο αλλά και για το συνολικό μίγμα αερίων για κάθε χρονική στιγμή στο επιλεγμένο εύρος. Και τελικά υπολογίστηκε η θερμογόνος δύναμη του κάθε επεισοδίου, αλλά και η μέση συνολική θερμογόνος δύναμη του δείγματος αερίου σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$HHV \text{ (MJ/m}^3\text{)} = nH_2 \times HHV_{H_2} + nCO \times HHV_{CO} + nCH_4 \times HHV_{CH_4} + nC_xH_y \times HHV_{C_xH_y}$$

Όπου HHV: η ανώτερη θερμογόνος δύναμη, n: τα mole κάθε αερίου και HHVi ο συντελεστής θερμογόνου δύναμης κάθε αερίου.

Πίνακας 3.2. Πίνακας χημικών ενώσεων και συντελεστών Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης.

Χημική Ένωση	Συντελεστής HHV(MJ/nm ³)
H ₂	12.81
CO	12.68
CH ₄	39.78
C _x H _y	70

Τα στοιχεία CO₂ και H₂O δεν συνεισφέρουν ενεργειακά στην θερμογόνο δύναμη και ο συντελεστής τους θεωρείται μηδενικός.

3.4.3.Απόδοση αεριοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα και ανάλυση αερίων

Η αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες άνω των 700°C, μέσω της ενδόθερμης αντίδρασης Boudouard (14) σύμφωνα με την οποία ο στερεός άνθρακας αντιδρά με το αέριο οξειδωτικό μέσον που είναι το διοξείδιο του άνθρακα και παράγει μονοξείδιο του άνθρακα που αποτελεί ένα καύσιμο αέριο του οποίου η οξείδωση απελευθερώνει ενέργεια. Η διεργασία αυτή μπορεί να συμβάλει στην μείωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα με την μετατροπή του σε καύσιμο αέριο (CO). Το CO μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή θερμότητας και ενέργειας, καθώς και για την παραγωγή χημικών.

Η αεριοποίηση των βιοεξανθρακωμάτων των δειγμάτων της εργασίας αυτής πραγματοποιήθηκε σε θερμοβαρυτομετρικό ζυγό TGA-6 Perkin Elmer κατακόρυφης στήριξης με την ροή των αερίων να γίνεται από κάτω προς τα πάνω και τον δειγματοφορέα να τοποθετείται πάνω από τον ζυγό.

Ο θερμοζυγός είναι ένα σύστημα θέρμανσης με εύρος λειτουργίας από 0°C έως 1000°C και ρυθμό θέρμανσης 0.1 - 100°C/min και επικοινωνεί με ηλεκτρονικό υπολογιστή με χρήση του λογισμικού PYRIS για την ρύθμιση των παραμέτρων λειτουργίας και καταγραφή των αποτελεσμάτων της αεριοποίησης. Τα αποτελέσματα εξάγονται υπό μορφή διαγραμμάτων μεταβολής της μάζας του εκάστοτε δείγματος σε συνάρτηση με τον χρόνο (θερμογραφήματα), καθώς και του ρυθμού μεταβολής της μάζας.

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων περιλαμβάνει την εξαγωγή πληροφοριών, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στον υπολογισμό των παραμέτρων της αεριοποίησης.

Πιο συγκεκριμένα προσδιορίστηκαν:

T_i: η θερμοκρασία στην οποία ξεκινά η αεριοποίηση

T_f: η τελική θερμοκρασία αεριοποίησης

T_{max}: η μέγιστη θερμοκρασία

R_{max}: ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης επί ξηρού που αντιστοιχεί στην θερμοκρασία T_{max}.

m_{600°C}: η μάζα του δείγματος στους 600°C.

Έχοντας τα παραπάνω δεδομένα υπολογίστηκε:

Ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης R_{max} :

$$R_{max} = \frac{R_{max} (mg/min)}{m_{600} (mg)} \times 10^2 \quad (33)$$

Η αντιδραστικότητα R_f :

$$R_f = \frac{R_{max} (min^{-1})}{T_{max} (^{\circ}C)} \quad (34)$$

Για την ανάλυση των αέριων προϊόντων της αεριοποίησης με CO_2 και τις απόδοσης της, χρησιμοποιήθηκε η διάταξη θερμοζυγού–φασματογράφου μάζας TG-MS, όπως έγινε και στην περίπτωση της αεριοποίησης με χρήση ατμού.

Αρχικά λοιπόν, αφού έγινε η απαραίτητη βαθμονόμηση της διάταξης, πραγματοποιήθηκε η εισαγωγή του Αέριου Άργου (Ar), στο σύστημα, με σταθερή ροή. Μέσω του λογισμικού Quadstar 422, και με την βελονοειδή βάνα στραγκαλισμού, έγινε ρύθμιση της πίεσης στον φασματογράφο μάζας, ίση με 3×10^{-6} mbar. Η θερμοκρασία της θερμαινόμενης πλάκας και της τριχοειδούς στήλης τέθηκε στους $200^{\circ}C$. Πραγματοποιήθηκε έλεγχος του συστήματος ως προς την υγρασία και του αέρα και ακολουθεί η ομαλοποίηση της έντασης από τα θραύσματα των ενώσεων.

Στη συνέχεια ακολούθησε η καταγραφή των εντάσεων με την εισαγωγή του παραγόμενου αέριου σύνθεσης. Έτσι προέκυψε το φασματογράφημα έντασης θραυσμάτων των χημικών στοιχείων και ενώσεων, σε συνάρτηση με τον χρόνο, υπό την μορφή διαγράμματος καμπυλών, των οποίων οι κορυφές, δηλώνουν τους λόγους m/z των εκάστοτε ενώσεων.

Η χρήση CO_2 προερχόμενου από καυσάεριο ή ως παραπροϊόν από άλλες βιομηχανικές χρήσεις, ως μέσο οξείδωσης στην αεριοποίηση βιομάζας, αποτελεί μια φιλική προς το περιβάλλον λύση βοηθώντας στην άμβλυνση των επιβαρυντικών παραγόντων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, καθώς επίσης είναι πιο οικονομική επιλογή σε σχέση με την χρήση καθαρού οξυγόνου ή νερού, αφού δεν απαιτεί κάποια ιδιαίτερη προεπεξεργασία ή αυξημένες ανάγκες σε υποδομές και σε ενέργεια για την συλλογή και μεταφορά του.

Κεφάλαιο 4 - Αποτελέσματα και Σχολιασμός

4.1. Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων

Στον παρακάτω πίνακα εμφανίζονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής και προσεγγιστικής ανάλυσης των αρχικών δειγμάτων.

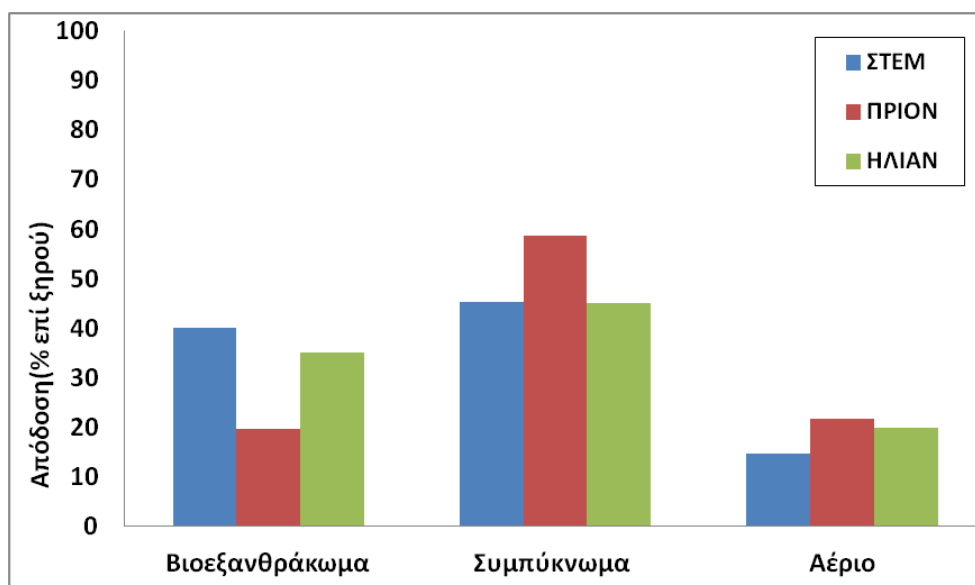
Πίνακας 4.1. Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση αρχικών δειγμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	Πτητικά Συστατικά	Μόνιμος Άνθρακας	Τέφρα	C	H	N	O	S	ΑΘΔ (MJ/kg)
Στέμφυλα (STEM)	71.9	15.4	12.7	49.8	6.6	2.5	27.9	0.5	22
Πριονίδι (PRION)	85.0	14.5	0.5	46.5	6.4	-	46.6	-	17.6
Ηλίανθος (HLIAN)	69.2	23.8	7	43.5	6.3	2.6	40.4	0.2	17.4

Στον Πίνακα 4.1. παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν έχουν υψηλά ποσοστά πτητικών συστατικών, με το πριονίδι να έχει το υψηλότερο ποσοστό επί ξηρού δείγματος, ενώ ακολουθούν τα στέμφυλα και τέλος ο ηλίανθος με το χαμηλότερο ποσοστό. Το ποσοστό του μόνιμου άνθρακα είναι μέτριο στα δείγματα των στέμφυλων και του πριονιδιού, ενώ είναι υψηλότερο στο δείγμα ηλίανθου. Η τέφρα στο δείγμα των στέμφυλων είναι σε μέτρια επίπεδα, σχετικά χαμηλό είναι το ποσοστό στον ηλίανθο, ενώ ιδιαίτερα χαμηλό είναι το ποσοστό περιεχόμενης τέφρας στο πριονίδι. Η περιεκτικότητα σε θείο και στα τρία δείγματα θεωρείται αμελητέα, κάτι αναμενόμενο για την φυτική βιομάζα, άρα δεν αναμένονται αέριες εκπομπές θειούχων ενώσεων. Τέλος η ανώτερη θερμογόνο δύναμη παρουσιάζεται στα στέμφυλα και θεωρείται υψηλή (22 MJ/kg).

4.2. Χαρακτηρισμός Προϊόντων Πυρόλυσης

Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζεται το διάγραμμα της απόδοσης (% επί ξηρού δείγματος) του βιοεξανθρακώματος, του συμπυκνώματος και του αερίου αντίστοιχα, ύστερα από την διεργασία της πυρόλυσης για τα αντίστοιχα δείγματα στέμφυλων, πριονιδιού και ηλίανθου στους 600°C.



Σχήμα 4.1. Απόδοση προϊόντων πυρόλυσης στους 600°C

Διακρίνεται ότι το πριονίδι έδωσε τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε βιοεξανθράκωμα (19.7%) και τη μεγαλύτερη απόδοση σε συμπύκνωμα (58.6%) και σε αέριο (21.7%).

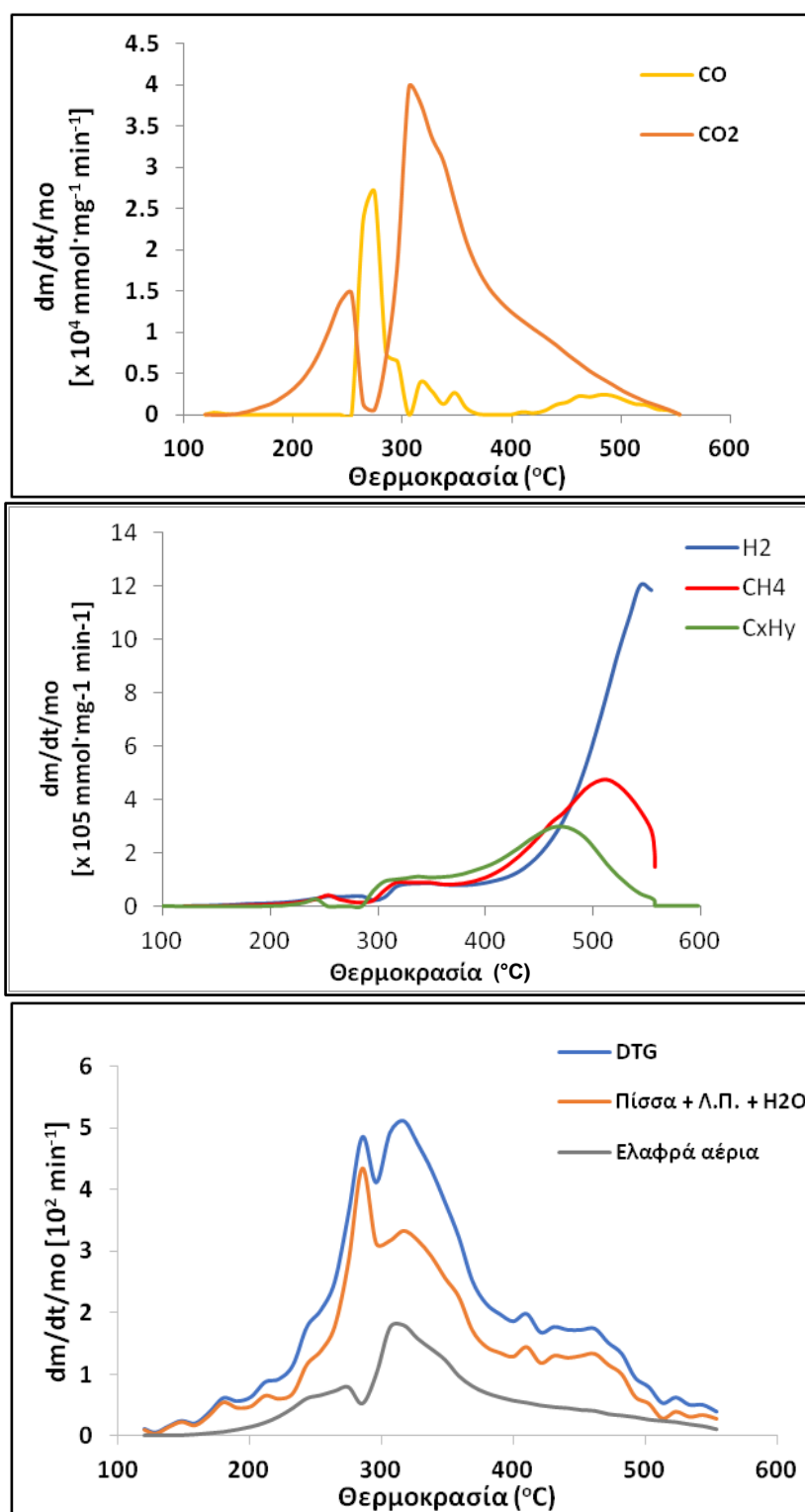
Στον Πίνακα 4.2, παρουσιάζεται η προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων των δειγμάτων στέμφυλων (STEM), του πριονιδιού (PRION) και του ηλίανθου (HLIAN) που διερευνήθηκαν.

Πίνακας 4.2. Αναλύσεις βιοεξανθρακωμάτων (% επί ξηρού).

Δείγμα	Μόνιμος Άνθρακας (%)	Τέφρα (%)	C	H	N	O	S	ΑΘΔ (MJ/kg)	Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)	Όγκος Πόρων (cm ³ /g)
Στέμφυλα (STEM)	70	30	55.0	1.6	2.2	11.2	-	18.7	5.0	1.5
Πριονίδι (PRION)	97.8	2.2	56.6	2.0	-	39.2	-	15.8	315.0	20.4
Ηλίανθος (HLIAN)	80.5	19.5	45.1	1.5	1.4	32.5	-	13	99.5	10.3

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.2, τα ποσοστά τέφρας και μόνιμου άνθρακα σε όλα τα δείγματα αυξήθηκαν σε σύγκριση με τα ποσοστά στα αρχικά δείγματα. Αύξηση επίσης παρατηρείται στην περιεκτικότητα σε στοιχειακό άνθρακα. Τα ίχνη θείου εξαλείφθηκαν, ενώ μείωση παρατηρήθηκε στο υδρογόνο και στο οξυγόνο εξαιτίας της θερμικής επεξεργασίας, γεγονός που σχετίζεται με τις διεργασίες αφυδάτωσης, αφυδροξυλίωσης και αποκαρβοξυλίωσης. Η ΑΘΔ μειώθηκε σε όλα τα δείγματα λόγω της αποβολής στοιχείων που συμβάλουν σε αυτή και της ταυτόχρονης αύξησης της τέφρας. Η χαμηλή τιμή της ειδικής επιφάνειας των στέμφυλων, οφείλεται στο υψηλό ποσοστό τέφρας (30%) που δρα ανασταλτικά στην αύξηση του μεγέθους των πόρων, λόγω πλήρωσής τους από ανόργανα συστατικά και πίσσα. Την υψηλότερη ειδική επιφάνεια μεταξύ των δειγμάτων την εμφάνισε το πριονίδι (315 m²/g), κάτι που πιθανόν να εξασφαλίσει υψηλή αντιδραστικότητα κατά την αεριοποίηση.

Στο Σχήμα 4.2. απεικονίζονται τα διαγράμματα TG-MS για το δείγμα των στέμφυλων

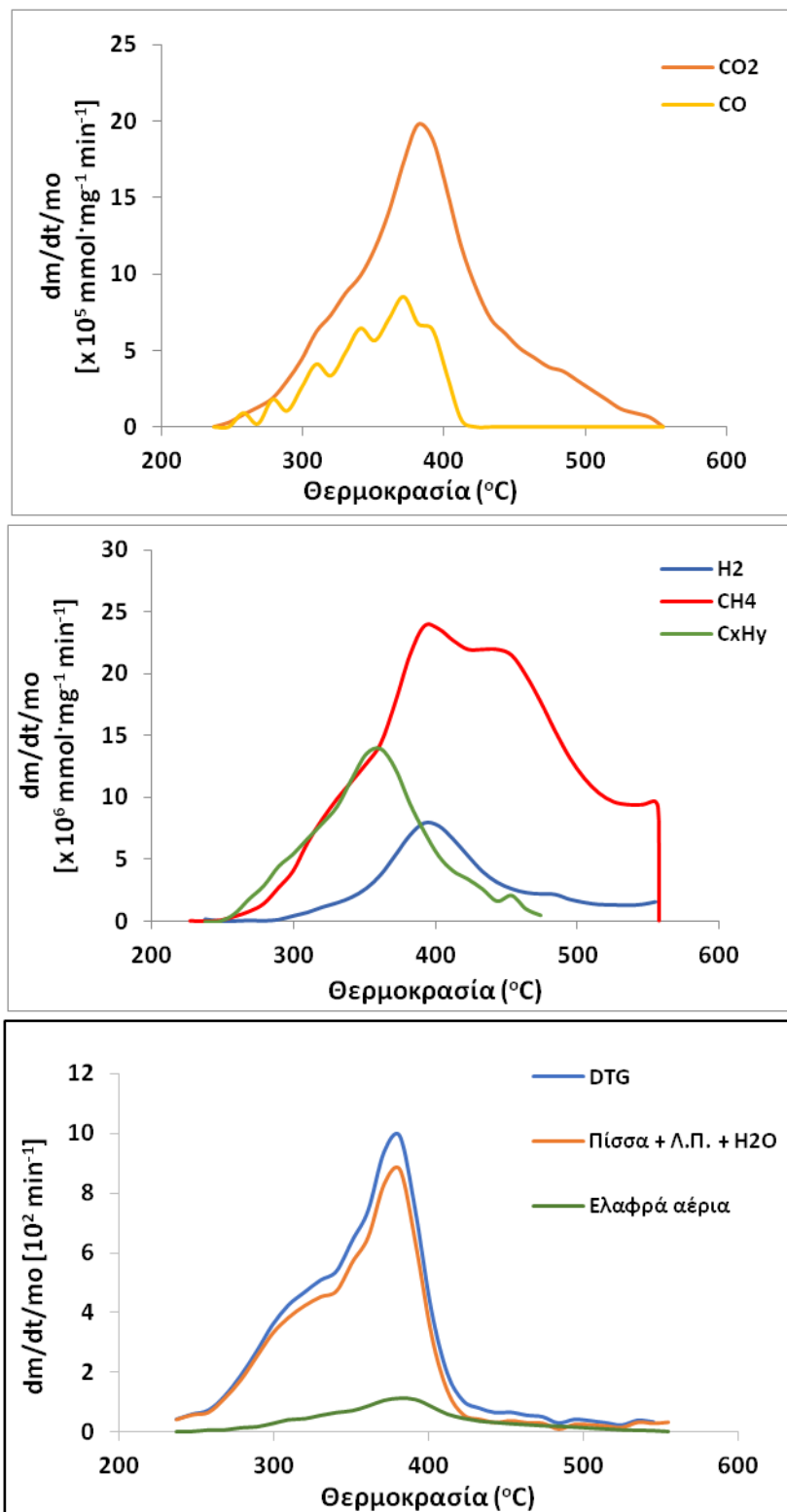


Σχήμα 4.2: Διαγράμματα TG-MS στέμφυλων κατά την πυρόλυση

Στο Σχήμα 4.2. διακρίνεται ότι τα αέρια που σχηματίζονται κατά την πυρόλυση έως τους 600°C, είναι αρχικά μετά τους 150°C το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) με μέγιστο ρυθμό έκκλησης στους 350°C, μετά τους 250°C το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), μετά τους 200°C η πίσσα και το νερό.

Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 400°C σχηματίζεται το υδρογόνο (H_2), το μεθάνιο (CH_4) και οι ελαφροί υδρογονάνθρακες (C_xH_y). Τα κυριότερα ελαφρά αέρια που σχηματίστηκαν ήταν το διοξείδιο του άνθρακα και το μονοξείδιο του άνθρακα.

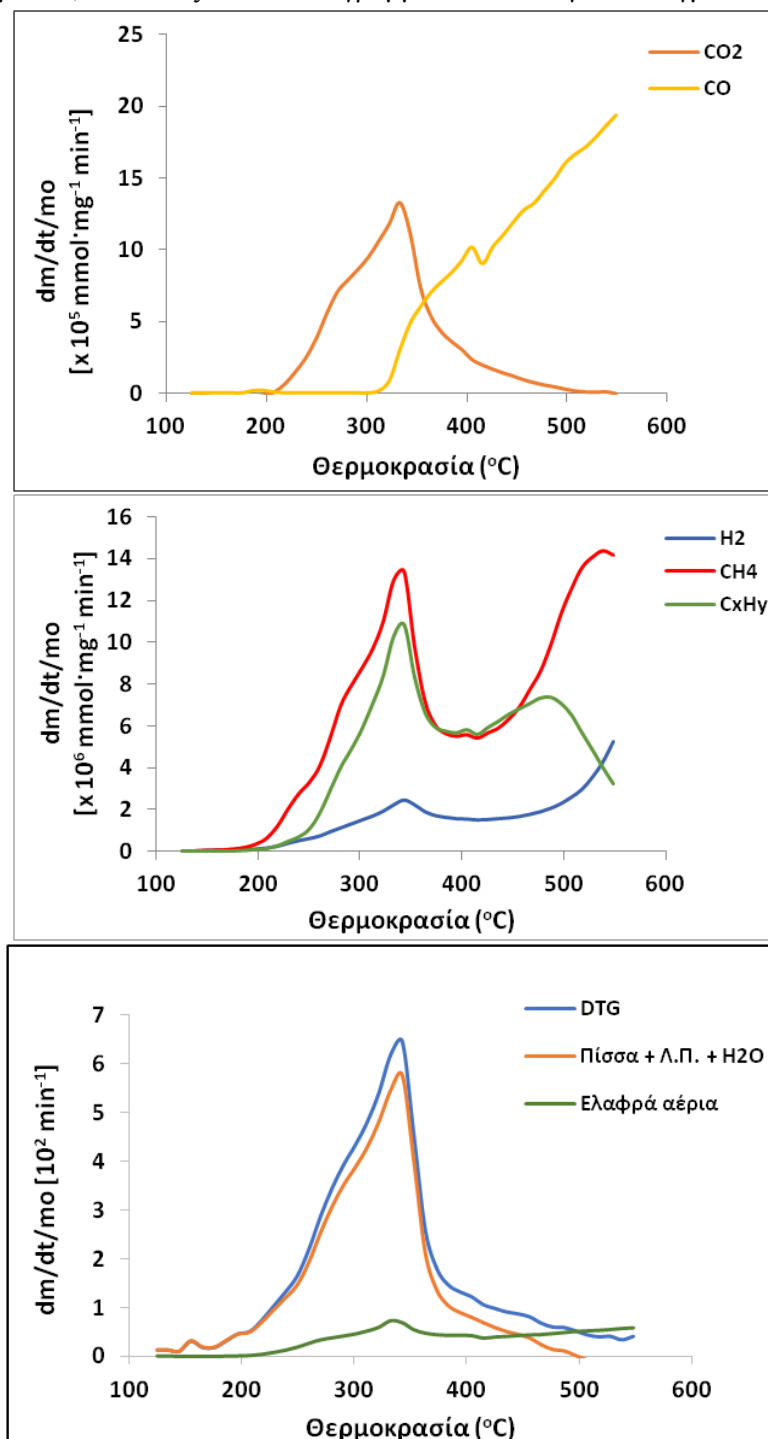
Στο Σχήμα 4.3, απεικονίζονται τα διαγράμματα TG-MS για το δείγμα των πριονιδιού



Σχήμα 4.3. Διαγράμματα TG-MS πριονιδιού κατά την πυρόλυση

Στο Σχήμα 4.3. κατά την πυρόλυση παρατηρείται σχηματισμός αερίων μετά την θερμοκρασία των 250°C. Τα κυριότερα αέρια που σχηματίζονται είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και το μεθάνιο (CH₄) με τη μέγιστη τιμή του ρυθμού έκκλησης τους να εμφανίζεται στους 380°C. Οι ελαφροί υδρογονάνθρακες (C_xH_y) εμφάνισαν μέγιστη τιμή στην θερμοκρασία των 350°C, ενώ το υδρογόνο (H₂) σχηματίζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300°C με μέγιστη τιμή στους 400°C.

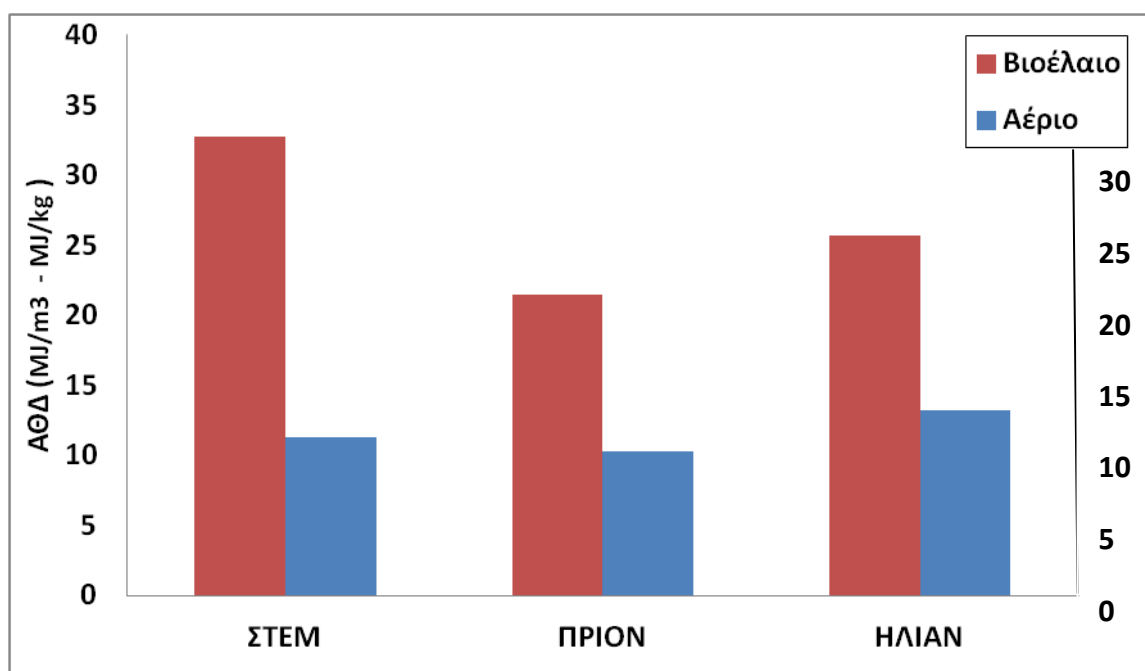
Στο Σχήμα 4.4, απεικονίζονται τα διαγράμματα TG-MS για το δείγμα του ηλίανθου



Σχήμα 4.4. Διαγράμματα TG-MS Ηλίανθου κατά την πυρόλυση

Στο Σχήμα 4.4. πυρόλυσης του ηλίανθου, είναι εμφανές ότι ο σχηματισμός νερού και πιστών ξεκινάει μετά τους 250°C με την μέγιστη τιμή να είναι στους 350°C. Παρατηρείται κατά κύριο λόγο σχηματισμός μεθανίου (CH_4), ελαφριών υδρογονανθράκων (C_xH_y) και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) μετά τους 200°C με τις μέγιστες τιμές σχηματισμού να εμφανίζονται στους 320°C. Τα επίπεδα σχηματισμού του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) παραμένουν μηδενικά έως του 300°C, ενώ στη συνέχεια αυξάνονται σταθερά. Το υδρογόνο (H_2) τείνει να σχηματίζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300°C.

Στο Σχήμα 4.5 που ακολουθεί παρουσιάζεται η Ανώτερη θερμογόνος Δύναμη (ΑΘΔ) των βιοελαίων και του αερίου από πυρόλυση των δειγμάτων των Στέμφυλων, του Πριονιδιού και του Ηλίανθου αντίστοιχα.



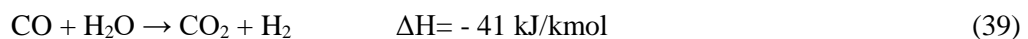
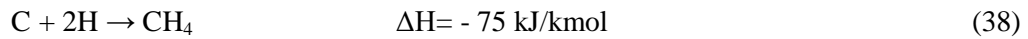
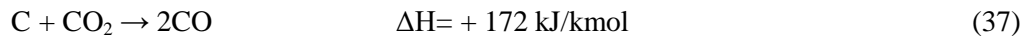
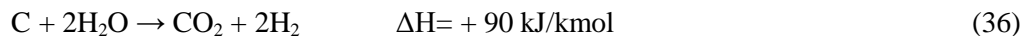
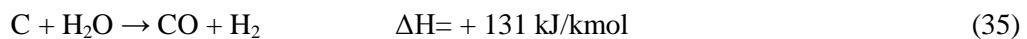
Σχήμα 4.5. Ανώτερη θερμογόνος δύναμη βιοελαίων και αερίου από πυρόλυση των δειγμάτων στους 600°C

Στο Σχήμα 4.5. διακρίνεται ότι το βιοέλαιο που δημιουργήθηκε από την πυρόλυση του δείγματος στέμφυλων παρουσιάζει τη μέγιστη Ανώτερη θερμογόνο Δύναμη (32.7 MJ/kg), στη συνέχεια το δείγμα ηλίανθου (25.7 MJ/kg) και τέλος το πριονίδι (21.5 MJ/kg). Τη μεγαλύτερη Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη στο παραγόμενο αέριο την παρουσίασε το δείγμα του ηλίανθου (13.2 MJ/m³), την αμέσως μικρότερη το δείγμα των στέμφυλων (11.3 MJ/m³) και τέλος την μικρότερη τιμή εμφάνισε το δείγμα του πριονιδιού (10.3 MJ/m³).

4.3. Αεριοποίηση με Ατμό

4.3.1. Επίδραση της θερμοκρασίας

Κατά την αεριοποίηση με ατμό, λαμβάνουν μέρος κατά σειρά οι παρακάτω αντιδράσεις:



Στον Πίνακα 4.3. παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στα προϊόντα της αεριοποίησης με ατμό στα βιοεξανθρακώματα των δειγμάτων στέμφυλων (ΣΤΕΜ), του πριονιδιού (ΠΡΙΟΝ) και του ηλίανθου (ΗΛΙΑΝ) που μελετήθηκαν, για λόγο νερού προς βιοεξανθράκωμα $\text{H}_2\text{O}/\text{βιοεξ}=2$.

Πίνακας 4.3. Προϊόντα και ΑΘΔ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για $\text{H}_2\text{O}/\text{βιοεξ}=2$

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	Σύσταση αερίου (% mol)					ΑΘΔ (MJ/m ³)
		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C _x H _y	
ΣΤΕΜ	650	0.3	6.4	93.2	0.03	0.06	11.9
	700	9.3	25.7	64.3	0.6	0.05	9.6
	800	27.5	20.5	51.2	0.7	0.03	10.3
	850	49.2	11.0	39.7	0.1	0.01	11.4
ΠΡΙΟΝ	650	0.1	3.2	96.6	0.06	0.09	12.3
	700	8	22.1	66	3.8	0.08	11
	800	33.5	28.6	33.8	4	0.06	10.2
	850	36.1	21.1	41.5	1.3	0.05	10.4
ΗΛΙΑΝ	650	0.4	2.5	97	0.05	0.06	12.4
	700	10.4	19	69.5	1.1	0.05	10.6
	800	34.8	28.4	35.4	1.3	0.05	9.5
	850	37.7	18.5	43.1	0.6	0.04	10.6

Στον Πίνακα 4.3. αρχικά παρατηρείται ότι στο εξανθράκωμα στέμφυλων (ΣΤΕΜ) καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, η σύσταση του αερίου εμπλουτίστηκε σε υδρογόνο (H₂) (από 0.3% mol στους 650°C σε 49.2% mol στους 850°C), αύξηση που οφείλεται στην πραγματοποίηση των ενδόθερμων αντιδράσεων 35, 36 και πιθανόν στην περιεκτικότητα της τέφρας σε κάλιο (K) και ασβέστιο (Ca) που παρουσιάζουν καταλυτική δράση [4]. Η περιεκτικότητα σε μονοξείδιο του άνθρακα (CO) μειώθηκε (από 93.2% mol στους 650°C σε 39.7% mol στους 850°C). Η αντίδραση Boudouard λαμβάνει χώρα μετά τους 700°C, μειώνοντας το ποσοστό του CO₂ στα αέρια προϊόντα (17). Το ποσοστό σε ελαφρούς υδρογονάνθρακες (C_xH_y) μειώθηκε περαιτέρω με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Το υδρογόνο (H₂) σε συνδυασμό με το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) αποτελούν τα κύρια συστατικά στα οποία οφείλονται οι μέγιστες τιμές ανώτερης θερμογόνου δύναμης στους 650°C (11.9 MJ/m³ με 93.2% CO) και στους 850°C (11.4 MJ/m³ με 49.2% mol H₂ και 39.7% mol CO) αντίστοιχα.

Στην περίπτωση του πριονιδιού, αυξάνεται η σύσταση σε υδρογόνο (H_2) λόγω της διεξαγωγής των ενδόθερμων αντιδράσεων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία (από 0.1% mol στους 650°C σε 36.1% mol στους 850°C). Η σύσταση σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και σε μεθάνιο (CH_4) αυξάνεται σταδιακά μέχρι την θερμοκρασία των 800°C όπου και παρουσιάζονται οι μέγιστες τιμές (28.6% mol και 4% mol αντίστοιχα). Ταυτόχρονα έως τη θερμοκρασία αυτή των 800°C παρατηρείται η μείωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και αμέσως μετά η αύξηση του (από 33.8% mol στους 800°C, σε 41.5% mol στους 850°C), κάτι που φανερώνει την διεξαγωγή της αντίδρασης (39) και στη συνέχεια της αντίδρασης Boudouard (37) και πιθανόν της μεθανοποίησης. Το ποσοστό σε ελαφρούς υδρογονάνθρακες (C_xH_y) μειώθηκε σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Τέλος, στην περίπτωση του ηλίανθου, αυξάνεται η σύσταση σε υδρογόνο (H_2) σε συνάρτηση με την θερμοκρασία (από 0.4% mol στους 650°C σε 37.7% mol στους 850°C). Η σύσταση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) αυξάνεται σταδιακά μέχρι την θερμοκρασία των 800°C, όπου παρουσιάζεται η μέγιστη τιμή (28.4% mol) και στη συνέχεια μειώνεται (18.5% mol). Το μεθάνιο (CH_4) επίσης αυξάνεται έως τη θερμοκρασία αυτή των 800°C (1.3% mol) όπου ακολούθως παρατηρείται απότομη μείωση του στην μισή (0.65% mol). Το ποσοστό του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) μειώνεται έως τους 800°C (35.4% mol) και αμέσως μετά ακολουθεί η αύξηση του (43.1% mol) στους 850°C. Οι παραπάνω μεταβολές δηλώνουν την διεξαγωγή της αντίδρασης (39) και στη συνέχεια της αντίδρασης Boudouard (37). Το ποσοστό σε ελαφρούς υδρογονάνθρακες (C_xH_y) αν και πολύ μικρό, μειώθηκε περαιτέρω με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στο δείγμα βιοεξανθρακώματος ενεργειακής καλλιέργειας ηλίανθου παρατηρείται η μέγιστη τιμή Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης ($12.4 MJ/m^3$) στη θερμοκρασία των 650°C λόγω του πολύ υψηλού ποσοστού μονοξειδίου του άνθρακα (CO) (97% mol).

4.3.2. Επίδραση του Λόγου Νερού/Βιοεξανθρακώματος

Στον Πίνακα 4.4. παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την συγκριτική μελέτη των προϊόντων αερίων της διεργασίας της αεριοποίησης για διαφορετικούς λόγους νερού και βιοεξανθρακώματος (H_2O /βιοεξ) για τα δείγματα βιομάζας από στέμφυλα, πριονίδι και ηλίανθο.

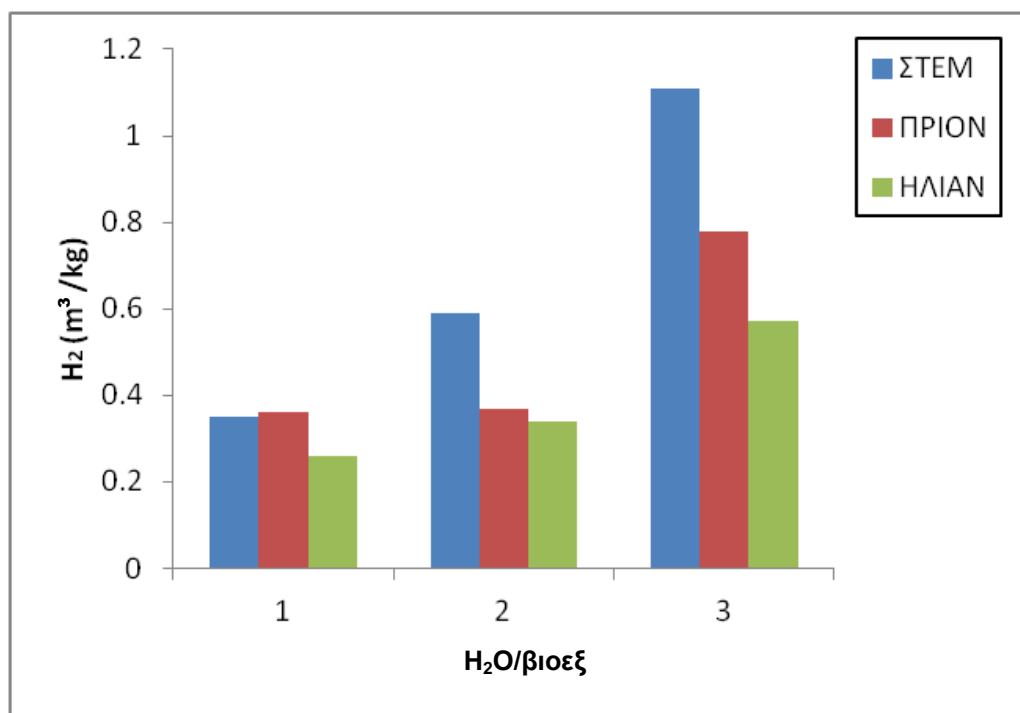
Πίνακας 4.4. Προϊόντα και ΑΘΔ συνάρτηση του λόγου H_2O /βιοεξ στους 850°C.

Δείγμα	H_2O /βιοεξ	Σύσταση αερίου (% mol)					ΑΘΔ (MJ/m^3)
		H_2	CO_2	CO	CH_4	C_xH_y	
ΣΤΕΜ	1	35.7	11.1	52.9	0.3	0.05	11.4
	2	49.2	11	39.7	0.08	0.01	11.4
	3	74	25.9	-	0.08	-	9.5
ΠΡΙΟΝ	1	35.3	16	47.3	1.3	0.03	11.1
	2	36.1	21.1	41.5	1.2	0.05	10.4
	3	60.4	30.7	6	2.8	0.04	10.4
ΗΛΙΑΝ	1	32.5	17.1	49.7	0.6	0.06	10.8
	2	37.7	18.5	43.1	0.6	0.04	10.6
	3	52.2	19.6	26.7	1.5	0.03	10.7

Στον παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι στο βιοεξανθράκωμα του δείγματος στέμφυλων, όσο αυξάνεται ο λόγος νερού – βιοεξανθρακώματος, τόσο αυξάνεται το ποσοστό των mole υδρογόνου (για $H_2O/βιοεξ=1$ 35.7% mol, $H_2O/βιοεξ=2$ 49.2% mol και για $H_2O/βιοεξ=3$ 74% mol). Η αύξηση του λόγου του νερού – βιοεξανθρακώματος τείνει να μειώνει (από 52.9% mol για $H_2O/βιοεξ=1$ σε 39.7% mol για $H_2O/βιοεξ=2$) και τελικώς να εκμηδενίζει (για $H_2O/βιοεξ=3$) το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) στο μίγμα προϊόντων αερίων. Αύξηση παρατηρείται στο ποσοστό διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) καθώς ευνοούνται οι αντιδράσεις (36) και (39) για $H_2O/βιοεξ=3$, ενώ η περιεκτικότητα ελαφρών υδρογονανθράκων μειώνεται. Τέλος, η αύξηση του λόγου $H_2O/βιοεξ$ τείνει να μειώνει την Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη (από $11.4MJ/m^3$ για $H_2O/βιοεξ=1$ και 2 σε $9.5MJ/m^3$ για $H_2O/βιοεξ=3$), λόγω της αντίδρασης μεταξύ CO και H_2O .

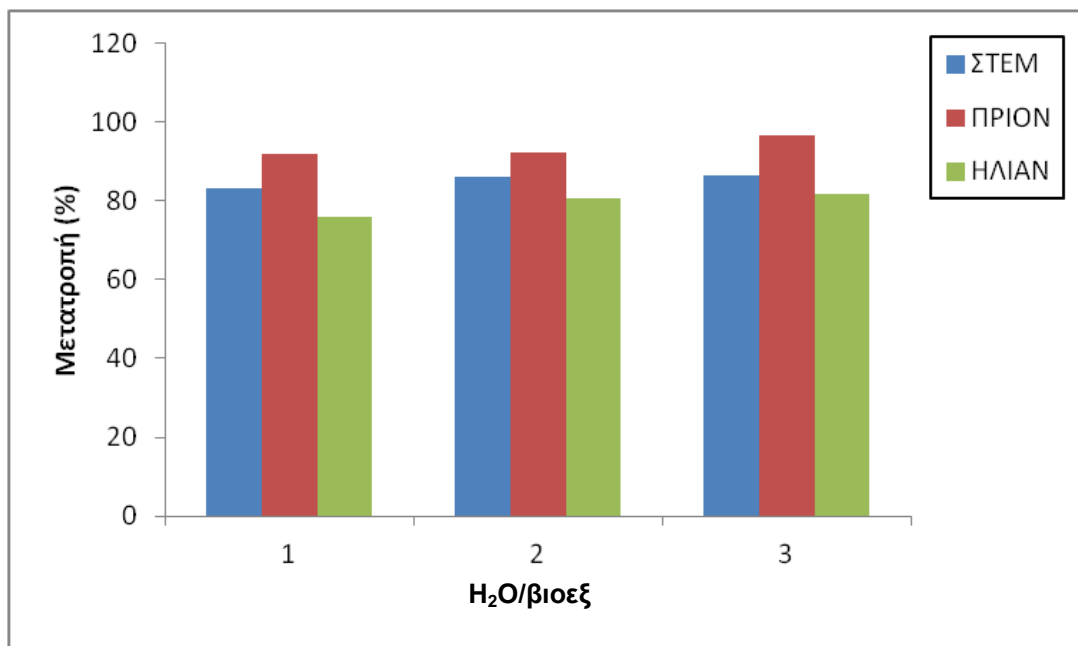
Στο εξανθράκωμα του πριονιδιού ισχύει ότι όσο αυξάνεται ο λόγος νερού – βιοεξανθρακώματος, τόσο αυξάνεται το ποσοστό των mole υδρογόνου (για $H_2O/βιοεξ=1$ 35.3% mol, $H_2O/βιοεξ=2$ 36.1% mol και για $H_2O/βιοεξ=3$ 60.4% mol), και το ποσοστό διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), καθώς ευνοούνται οι αντιδράσεις (35), (36) και (39). Η αύξηση του λόγου του νερού – βιοεξανθρακώματος τείνει να μειώνει το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), ενώ μειώνεται και η Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη (από $11.1MJ/m^3$ για $H_2O/βιοεξ=1$, σε $10.4MJ/m^3$ για $H_2O/βιοεξ=2$ και 3).

Κατά την αεριοποίηση του εξανθρακώματος ηλίανθου υπάρχει αύξηση στα ποσοστά υδρογόνου (H_2), διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) και μεθανίου (CH_4), ευνοούνται οι αντιδράσεις (35), (36) και (39). Μείωση παρατηρείται στην περίπτωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και στο ποσοστό των ελαφρών υδρογονανθράκων (C_xH_y) σε συνάρτηση με την αύξηση του λόγου νερού – εξανθρακώματος. Αμελητέες είναι οι μεταβολές στην ανώτερη θερμογόνο δύναμη του παραγόμενου αερίου για διαφορετικούς λόγους νερού εξανθρακώματος, λόγω της ταυτόχρονης αύξησης του ποσοστού H_2 και μείωσης του παραγόμενου CO.



Σχήμα 4.6. Επίδραση του λόγου $H_2O/βιοεξ$ στην απόδοση σε υδρογόνο στους $850^\circ C$.

Στο παραπάνω σχήμα διακρίνεται ότι για μεγαλύτερους λόγους νερού – βιοεξανθρακώματος, για την ίδια θερμοκρασία αεριοποίησης, η απόδοση σε υδρογόνο (H_2) αυξάνει. Η μέγιστη απόδοση εμφανίζεται για λόγο $H_2O/βιοεξ=3$ για το βιοεξανθράκωμα των στέμφυλων στα $1.11m^3/kg$.



Σχήμα 4.7. Επίδραση του λόγου $H_2O/βιοεξ$ στην μετατροπή στους $850^\circ C$.

Στο Σχήμα 4.7. παρουσιάζεται η μετατροπή (%) του δείγματος βιοεξανθρακώματος σε αέρια προϊόντα μετά την διεργασία της αεριοποίησης στους $850^\circ C$. Όσο ο λόγος $H_2O/βιοεξ$ αυξάνεται τόσο αυξάνεται το ποσοστό μετατροπής.

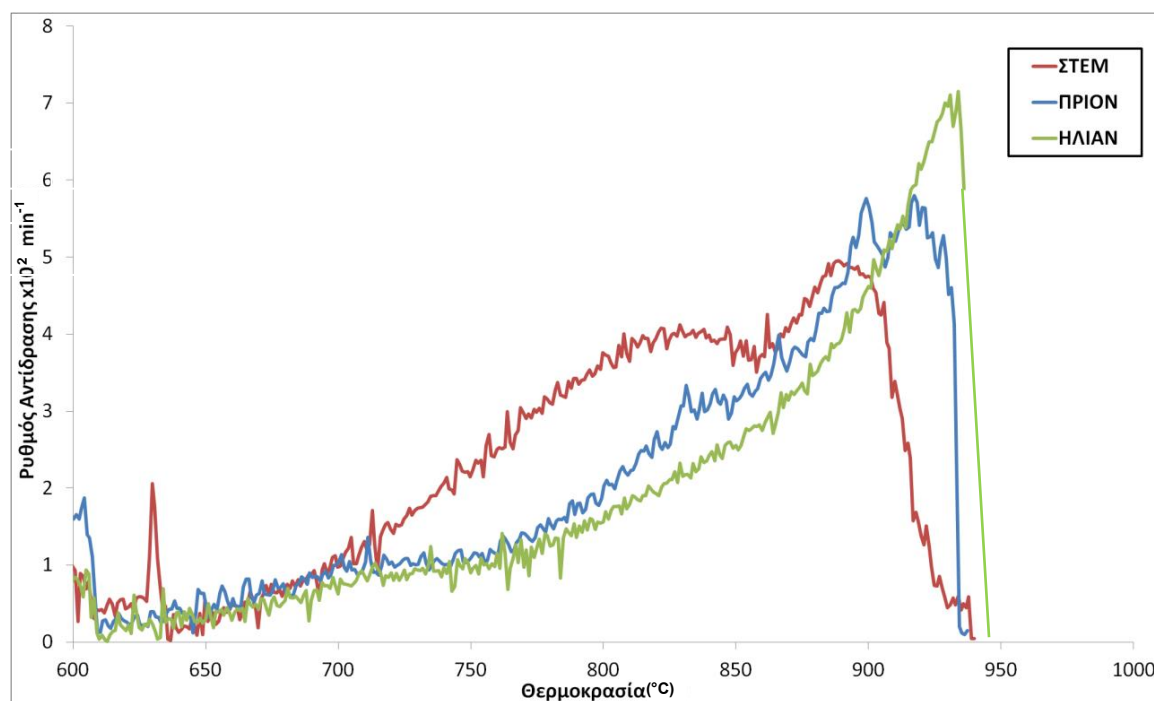
Πιο συγκεκριμένα το βιοεξανθράκωμα στέμφυλων, για λόγο $H_2O/βιοεξ=1$ παρουσίασε 83.3% μετατροπή, για λόγο $H_2O/βιοεξ=2$ παρουσίασε 86% μετατροπή και για λόγο $H_2O/βιοεξ=3$ παρουσίασε 86.6% μετατροπή.

Το βιοεξανθράκωμα πριονιδιού, για λόγο $H_2O/βιοεξ=1$ παρουσίασε 91.8% μετατροπή, για λόγο $H_2O/βιοεξ=2$ παρουσίασε 92.2% μετατροπή και για λόγο $H_2O/βιοεξ=3$ παρουσίασε το μέγιστο ποσοστό μετατροπής 96.7%.

Όμοια, στην περίπτωση του ηλίανθου, για $H_2O/βιοεξ=1$ παρουσιάστηκε 76% μετατροπή, για λόγο $H_2O/βιοεξ=2$ παρουσίασε 80.6% μετατροπή, ενώ για $H_2O/βιοεξ=3$ ποσοστό μετατροπής 81.7%.

4.4. Αεριοποίηση με Διοξείδιο του Άνθρακα

4.4.1. Θερμική συμπεριφορά δειγμάτων



Σχήμα 4.8. Καμπύλες ρυθμού αεριοποίησης σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.

Στο Σχήμα 4.8. διακρίνεται ο ρυθμός αντίδρασης των δειγμάτων στέμφυλων (ΣΤΕΜ), πριονιδιού (ΠΡΙΟΝ) και Ηλίανθου (ΗΛΙΑΝ), σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας, κατά την αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα. Παρατηρείται ότι η τα δείγματα στέμφυλων και ηλίανθου αρχίζουν να αντιδρούν σε παραπλήσιες θερμοκρασίες 650 $^{\circ}\text{C}$ και 675 $^{\circ}\text{C}$ αντίστοιχα, ενώ το δείγμα πριονιδιού στους 750 $^{\circ}\text{C}$. Οι μέγιστες θερμοκρασίες αντίδρασης ήταν: 880 $^{\circ}\text{C}$ για τα στέμφυλα, 905 $^{\circ}\text{C}$ για το πριονίδι και 929 $^{\circ}\text{C}$ για τον ηλίανθο. Ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης παρουσιάστηκε στο δείγμα του ηλίανθου. Τέλος παρατηρείται ότι τα στέμφυλα και το πριονίδι είναι πιο ετερογενή υλικά, παρουσιάζοντας δύο κορυφές, ενώ το δείγμα ηλίανθου παρουσίασε πιο ομοιογενή αντίδραση με μία κορυφή.

4.4.2. Χαρακτηριστικές παράμετροι

Πίνακας 4.5. Χαρακτηρίστηκες παράμετροι δειγμάτων κατά την αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα.

Δείγμα		ΣΤΕΜ	ΠΡΙΟΝ	ΗΛΙΑΝ
T_i (°C)		650	750	675
T_{max} (°C)		880	905	929
R_{max} ($\times 10^2/\text{min}$)		4.9	5.9	7
R_{max}/T_{max} ($\times 10^4/\text{min}^\circ\text{C}$)		0.55	0.65	0.75
Αέριο (% mol)	H ₂	1.6	1.5	2.1
	CH ₄	0.05	0.15	0.09
	CO	98.2	98.2	97.7
	C _x H _y	0.15	0.19	0.18
ΑΘΔ (MJ/m ³)		12.8	12.8	12.8
Μετατροπή (% επι ξηρού)		72.5	100	80.2

Όπου:

- T_i (°C): η θερμοκρασία εκκίνησης της αεριοποίησης του κάθε δείγματος
- T_{max} (°C): η μέγιστη θερμοκρασία αεριοποίησης
- R_{max} : ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης
- R_{max}/T_{max} : ο λόγος μέγιστου ρυθμού αντίδρασης προς την μέγιστη θερμοκρασία αντίδρασης
- ΑΘΔ (MJ/m³): η ανώτερη θερμογόνος δύναμη του παραγόμενου αερίου

Από τον Πίνακα 4.5 παρατηρείται ότι η αντίδραση Boudouard έλαβε χώρα μετά τους 600°C, η μέγιστη θερμοκρασία αεριοποίησης δεν ξεπέρασε τους 949°C και ο μέγιστος ρυθμός μετατροπής καταγράφηκε μεταξύ του εύρους 870°C και 950°C. Το δείγμα των στέμφυλων (ΣΤΕΜ) άρχισε να αποσυντίθεται στην χαμηλότερη θερμοκρασία των 650°C, ενώ η μέγιστη θερμοκρασία αποσύνθεσης ήταν αυτή των 880°C. Για το δείγμα του πριονιδιού (ΠΡΙΟΝ) απαιτήθηκε υψηλότερη θερμοκρασία αντίδρασης με το CO₂, καθώς επίσης παρουσίασε 100% μετατροπή πιθανότατα λόγω του μεγάλου όγκου των πόρων και της ειδικής επιφάνειας του δείγματος και της υψηλής θερμοκρασίας. Συνεπώς αεριοποιήθηκε πλήρως, παρουσιάζοντας την μέγιστη θερμοκρασία αεριοποίησης. Το δείγμα του ηλιάνθου (ΗΛΙΑΝ) παρουσίασε ενδιάμεσες τιμές ως προς την θερμοκρασία αεριοποίησης 675°C, την μέγιστη θερμοκρασία αεριοποίησης και τον ρυθμό αντίδρασης, ενώ παρουσίασε την μέγιστη τιμή σε αέριο. Άρα συνοψίζοντας, η σειρά ως προς την μετατροπή των δειγμάτων σε αέριο ήταν: ΠΡΙΟΝ>ΗΛΙΑΝ>ΣΤΕΜ με 100%, 80.2% και 72.5% ποσοστό μετατροπής αντίστοιχα. Η σειρά αντιδραστικότητας ήταν ΗΛΙΑΝ>ΠΡΙΟΝ>ΣΤΕΜ. Παρόλο που ο ηλιάνθος έχει μικρότερη ειδική επιφάνεια από το πριονίδι και μεγαλύτερο ποσοστό τέφρας, έχει μεγαλύτερο μοριακό λόγο O/C (Πίνακας 4.2), κάτι που δηλώνει μικρότερη κρυσταλλική δομή, που ευνοεί την αντιδραστικότητα του δείγματος ως προς το CO₂.

Κεφάλαιο 5 – Συμπεράσματα

Τα αρχικά δείγματα παρουσίασαν υψηλά ποσοστά σε πτητικά συστατικά (72-85%), ενώ τα δείγματα του ηλίανθου και των στέμφυλων παρουσίασαν σχετικά υψηλά ποσοστά τέφρας (7-12.7%). Τα ποσοστά σε θείο (S) ήταν πολύ χαμηλά, ενώ αυτά του αζώτου (N) ήταν σημαντικά στα δείγματα ηλίανθου και στέμφυλων. Η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (ΑΘΔ) ανήλθε μεταξύ 17.4 MJ/kg και 22 MJ/kg, με την ανώτερη τιμή να την παρουσιάζει το δείγμα των στέμφυλων.

Κατά την πυρόλυση, τα στέμφυλα παρουσίασαν την μεγαλύτερη απόδοση σε βιοεξανθράκωμα (42%), ενώ το δείγμα του πριονιδίου παρουσίασε την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (315 m²/g).

Κατά την διαδικασία της αεριοποίησης των εξανθρακωμάτων για διαφορετικές θερμοκρασίες και για σταθερό λόγο νερού προς βιοεξανθράκωμα, παρατηρήθηκαν τα εξής:

- Το υδρογόνο (H₂) αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 600°C έως τους 850°C, με τις μέγιστες τιμές να παρουσιάζονται στους 850°C για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων.
- Μεταξύ 650°C και 850°C οι τιμές της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης (ΑΘΔ) του παραγόμενου αερίου κυμάνθηκαν από 9.5 έως και 12.4 MJ/m³.
- Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες αεριοποίησης παρατηρήθηκε μείωση CO και αύξηση του CO₂, λόγω της αντίδρασης μετάπτωσης ατμού - αερίου.

Για διαφορετικούς λόγους ατμού προς βιοεξανθράκωμα, σε σταθερή θερμοκρασία αεριοποίησης παρατηρήθηκε:

- Αύξηση περιεκτικότητας σε H₂ σε συνάρτηση με την αύξηση του λόγου ατμού - βιοεξανθρακώματος σε όλα τα δείγματα. Αξιοσημείωτη είναι η πολύ υψηλή απόδοση σε H₂ κατά 74% στο δείγμα των στέμφυλων για λόγο H₂O_g/Βιοεξ = 3.
- Για μεγαλύτερους λόγους ατμού - βιοεξανθρακώματος τα ποσοστά CO σε όλα τα δείγματα μειώθηκαν, ενώ του CO₂ αυξήθηκαν λόγω διεξαγωγής των ενδόθερμων αντιδράσεων και της αντίδρασης μετάπτωσης ατμού - αερίου.
- Μικρές έως αμελητέες ήταν οι επιδράσεις της μεταβολής του λόγου ατμού/βιοεξ στην ΑΘΔ του παραγόμενου αερίου σύνθεσης.
- Μικρή αύξηση του ποσοστού μετατροπής σε συνάρτηση με την αύξηση του λόγου νερού - βιοεξανθρακώματος.

Κατά την χρήση του CO₂ ως μέσου αεριοποίησης παρατηρήθηκε ότι:

- Ο ρυθμός αντίδρασης αυξήθηκε σε συνάρτηση με την άνοδο της θερμοκρασίας, ενώ τον μέγιστο ρυθμό αντίδρασης παρουσίασε ο ηλίανθος.
- Το δείγμα πριονιδίου μετατράπηκε πλήρως σε αέρια προϊόντα.
- Το σύνολο των δειγμάτων παρουσίασαν πολύ υψηλά ποσοστά σε CO από 98 - 99%.

Σε σύγκριση με την αεριοποίηση με ατμό, η αεριοποίηση με CO₂ παρουσιάζει υψηλότερες τιμές ΑΘΔ της τάξης των 12.8 MJ/m³, κάτι που οφείλεται στις ιδιαίτερα υψηλές τιμές CO. Η αεριοποίηση με ατμό, ωστόσο, υπερτερεί στην παραγωγή αερίου σύνθεσης εμπλουτισμένου σε H₂. Παρατηρείται ότι το μέσον αεριοποίησης έχει μικρή επίδραση στον βαθμό μετατροπής των βιοεξανθρακωμάτων σε αέρια προϊόντα.

Κεφάλαιο 6 –Βιβλιογραφία

- [1] Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, Ευρωπαϊκή Οδηγία 2009/28/EK, (2009).
<https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0016:0062:EL:PDF>
- [2] Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης , Ευρωπαϊκή Οδηγία 2000/76/EK, (2000).
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/ALL/?uri=CELEX%3A32000L0076>
- [3] Μ. Λοιζίδου, Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων - Κατηγορίες χαρακτηριστικά και διαχείριση στερεών αποβλήτων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (2020).
- [4] Δ. Βάμβουκα, Βιομάζα - Βιοενέργεια & Περιβάλλον, Εκδόσεις Τζιόλα, (2019).
- [5] Δ. Βάμβουκα, Αντιρυπογόνος Χρήσις Γαιανθράκων - Τεχνολογίες Αξιοποίησης Γαιανθράκων Χαμηλής Τάσης, Εκδόσεις Ίων (2002).
- [6] ΚΑΠΕ, biomass_guide, (2006).
http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass_guide.pdf –
- [7] European Biomass Industry Association – EUBIA (2023).
www.eubia.org
- [8] European Commission , The European Commission’s Knowledge Centre for Bioeconomy - Brief on biomass for energy in the European Union (2019).
<https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC109354>
- [9] Μυρσίνη Χρήστου, Δυναμικό βιομάζας στην Ελλάδα και προοπτικές, ΚΑΠΕ (2017).
http://www.cres.gr/kape/publications/pdf/3_20170407_Biomass%20Day_%CE%A7%CE%A1%CE%97%CE%A3%CE%A4%CE%9F%CE%A5.pdf
- [10] Μυρσίνη Χρήστου , Δυναμικό Βιομάζας στην Ελλάδα , Ενέργεια B2B (2010).
<https://www.iene.gr/energyb2b/articlefiles/biomaza/christou.pdf>
- [11] Dimitroulopoulou et al., Exposure to indoor and outdoor air pollution from solid fuel combustion and respiratory outcomes in children in developed countries: a systematic review, NIH, Science of The Total Environment, Volume 755, Part 1 (2020).
- [12] Mondol J., Koumpetsos N., Overview of challenges, prospects, environmental impacts and policies for renewable energy and sustainable development in Greece, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 23, Pages 431-442 (2013).
https://www.researchgate.net/publication/236876358_Overview_of_challenges_prospects_environmental_impacts_and_policies_for_renewable_energy_and_sustainable_development_in_Greece
- [13] U. S. Energy Information Administration, Monthly Energy Review, October 2023

[14] <https://environment.ec.europa.eu/>

[15] <https://www.eia.gov/energyexplained/biomass/>

[16] Παναγιώτης Ντογκούλης, Αξιοποίηση των υπολειμμάτων καλλιεργειών για παραγωγή ενέργειας, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας (2021).

<https://freader.ekt.gr/eadd/index.php?doc=50734&lang=el>

[8] Prakash ParthasarathyK. Sheeba Narayanan, Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield, Renewable Energy, Volume 66, pages: 570-579 (2014).

https://www.researchgate.net/publication/270935782_Hydrogen_production_from_steam_gasification_of_biomass_Influence_of_process_parameters_on_hydrogen_yield_-_A_review

[18] Κ.Ε. Σαββάκης, Χημική Τεχνολογία – Εισαγωγή στην Περιβαλλοντική Τεχνολογία, Εκδόσεις ΖΗΤΗ (2002).

[19] Α. Λυκουργιώτης, Χ. Κορδούλης, Σ. Λυκουργιώτης, Πέρα από τα ορυκτά καύσιμα- το ταξίδι της επιστροφής στην ανανεώσιμη ενέργεια, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης (2017).

[20] Μ.Ν. Τσατήρης, Βιοενέργεια και Βιοκαύσιμα, Εκδόσεις Παπαζήση (2018).

[21] <http://www.agroenergy.gr/>

[22] Mohammad Junaid Khan, Khaled Ali Al-attab , Steam Gasification of Biomass for Hydrogen Production, Volume 98(2), Pages:175-204 (2022).

https://www.researchgate.net/publication/364248014_Steam_Gasification_of_Biomass_for_Hydrogen_Production_-_A_Review_and_Outlook

[23] Ε. Βακουφτη, Σ. Πουλουπούλου, Διπλωματική διατριβή, Παραγωγή Υδρογόνου από Αεριοποίηση Βιομάζας, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας (2004).

<https://dspace.uowm.gr/xmlui/handle/123456789/845>

[24] Ευγενία Π., Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πυρόλυση/Αεριοποίηση διαφόρων τύπων Βιομάζας. Κινητική μελέτη, χαρακτηρισμός αέριων προϊόντων και τεφρών, Πολυτεχνείο Κρήτης (2014).

<https://dias.library.tuc.gr/view/13852?locale=en>

[25] Γεωργία Γεωργούλα, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Αξιοποίηση βιοαποβλήτων και υπολειμματικής βιομάζας για παραγωγή βιοκαυσίμων - Η περίπτωση της Ελλάδας, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (2015).

<https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/handle/123456789/41540>

[26] Thibaut Lepage et al, Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment, Science Direct, Elsevier, Biomass and Bioenergy, Volume 144, 105920 (2021).

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0961953420304530>

[27] Leichang Cao et al, Biorenewable hydrogen production through biomass gasification: A review and future prospects, Science Direct, Elsevier, Environmental Research, Volume 186, 109547 (2020).

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013935120304400>

[28] Muhammad Aziz et. Al, Hydrogen production from biomasses and wastes: A technological review, Science Direct, Elsevier, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 46, Pages 33756-33781 (2021).

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319921029189>

[29] B. Pandey et. al., Recent progress in thermochemical techniques to produce hydrogen gas from biomass: A state of the art review, Science Direct, Elsevier, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 44, Pages 25384-25415 (2019).

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319919329477>

[30] Samarjeet Singh Siwal et. al., Energy production from steam gasification processes and parameters that contemplate in biomass gasifier – a review, Elsevier, Bioresource Technology, Volume 297, 122481 (2020).

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852419317110>

[31] D.Vamvuka, E. Afthentopoulos et. al., H₂-rich gas production from steam gasification of a winery waste and its blends with industrial wastes. Effect of operating parameters on gas quality and efficiency, Renewable Energy, Volume 197, Pages 1224-1232 (2022).

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S096014812201165X>

[32] D. Vamvuka, P. Tzilivakos, E. Afthentopoulos et. al., Comparative study on the gasification performance of two energy crops by steam or carbon dioxide, Elsevier, Bioresource Technology Reports, Volume 21, 101320 (2023).

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S096014812201165X>

[33] G. Berndes, The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies, Biomass Bioenergy, Volume 25, Pages 1-28 (2003).

https://www.researchgate.net/publication/222418742_The_Contribution_of_Biomass_in_the_Future_Global_Energy_Supply_A_Review_of_17_Studies

[34] Yan Yu, Steam explosion of lignocellulosic biomass for multiple advanced bioenergy processes: A review, Elsevier, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 154, 111871 (2022).

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032121011382>

[35] Σφακιωτάκης Σ., Διδακτορική Διατριβή, Μελέτη για την Αξιοποίηση των Στερεών Αγροτικών Αστικών και Βιομηχανικών Αποβλήτων της Κρήτης για Παραγωγή Ενέργειας - Θερμικές και Κινητικές Αναλύσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης (2016).

<https://dias.library.tuc.gr/view/67051?locale=el>

[36] Μαρνέλλος Γ., Ειδικά κεφάλαια παραγωγής ενέργειας – αεριοποίηση βιομάζας, Ενότητα 4(β)Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, (2012).

https://eclass.uowm.gr/modules/document/file.php/MECH101/%CE%91%CE%A3%CE%9A%CE%97%CE%A3%CE%95%CE%99%CE%A3%CE%B2_%CE%91%CE%B5%CE%CF%81%CE%B9%CE%BF%CE%80%CE%BF%CE%AF%CE%B7%CE%83%CE%B7%CE%20%CE%92%CE%B9%CE%BF%CE%BC%CE%AC%CE%B6%CE%B1%CE%82oc.pdf

[37] Μαρνέλλος Γ., Ειδικά κεφάλαια παραγωγής ενέργειας - Η Βιομάζα ως καύσιμο, Ενότητα 4(α), Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, (2012).

https://eclass.uowm.gr/modules/document/file.php/MECH101/%CE%91%CE%A3%CE%9A%CE%97%CE%A3%CE%95%CE%99%CE%A3/4%CE%B1_%CE%92%CE%B9%CE%BF%CE%BC%CE%AC%CE%B6%CE%B1%20%CE%BA%CE%B1%CE%B9%20%CE%9A%CE%B1%CF%8D%CF%83%CE%B7%20%CE%92%CE%B9%CE%B9%CE%BC%CE%AC%CE%B6%CE%B1%CF%82_oc.pdf

[38] Chhandama M., Microalgae as a feedstock for biodiesel, Elsevier, Bioresource Technology Reports, Volume 15, 100771 (2010)

[45] Π. Γραμμέλης, Διδακτορική Διατριβή, Ενεργειακή Αξιοποίηση Βιομάζας σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (2003).

<https://www.didaktorika.gr/eadd/handle/10442/16490>

[46] Panoutsou P., Eleftheriadis J., Nikolaou A., Biomass supply in EU27 from 2010 to 2030, Energy Policy, Volume 37, Pages 5675-5686 (2009).

https://www.researchgate.net/publication/223706997_Biomass_supply_in_EU27_from_2010_to_2030

[47] Hellenic Republic - Ministry of the Environment and Energy., National Energy and Climate Plan, (2019).

https://energy.ec.europa.eu/system/files/2020-03/el_final_necp_main_en_0.pdf

[48] Christodoulou, C., Tsekos, C., Tsalidis, G., Fantini, M., Panopoulos, K., Jong, W., Kakaras, E., Attempts on carbon gasification in two different circulating fluidized beds, Case Studies in Thermal Engineering, Volume 4, Pages 42-52 (2014).

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214157X14000215>

[49] D. Vamvuka, A. Teftiki, Catalytic gasification of waste biomass blends with carbon dioxide, Fuel, Volume 90, Pages 1120-1127 (2021).

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236110006605>

[50] D. Vamvuka, A. Teftiki, S. Sfakiotakis, Increasing the reactivity of waste biochars during their co-gasification with carbon dioxide using catalysts and bio-oils, Elsevier, Thermochemica Acta, Volume 704, 179015 (2021).

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040603121001568>

[51] D. Vamvuka, S. Sfakiotakis, O. Pantelaki, Evaluation of gaseous and solid products from the pyrolysis of waste biomass blends for energetic and environmental applications, Elsevier, Fuel (2019).

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236118315175>

[52] Κούγκολος Αθ., Εμμανουήλ Χρ. Διαχείριση στερεών αποβλήτων, Εκδόσεις Τζιόλα, (2020)

[53] Χονδρός Θ., Διαχείριση στερεών αποβλήτων και οχημάτων τέλους ζωής, Πανεπιστήμιο Πατρών, (2015)

https://www.teetas.gr/sites/default/files/chondros_lamia_elvs_3_2015_21.pdf