

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων
μέσω πυρόλυσης και εκτίμηση
της ποιότητάς τους για
παραγωγή ενεργού άνθρακα.

Δημήτριος Γεώργιος Τζινάκης

AM 2012020033

Χανιά 2025

Εξεταστική επιτροπή

Δέσποινα Βάμβουκα, Καθηγήτρια (Επιβλέπουσα), Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων,
Πολυτεχνείο Κρήτης

Κωνσταντίνος Κομνίτσας, Καθηγητής, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων,
Πολυτεχνείο Κρήτης

Μιχάλης Γαλετάκης, Καθηγητής, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων,
Πολυτεχνείο Κρήτης

Περίληψη

Στα πλαίσια της μελέτης πραγματοποιήθηκε πυρόλυση υλικών υπολειμματικής βιομάζας σε θερμοκρασίες 400° -700° C, με σκοπό την παραγωγή εξανθρακωμάτων και χαρακτηρισμό των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων τους για την πιθανή χρήση τους σε περιβαλλοντολογικές εφαρμογές, τον έλεγχο και βελτίωση των ιδιοτήτων του εδάφους και τη δράση τους σαν προσροφητικά υλικά για την δέσμευση ρύπων.

Από τη μελέτη της επίδραση της μέγιστης θερμοκρασίας στην απόδοση της πυρόλυσης παρατηρήθηκε ότι, οι μεγαλύτερες θερμοκρασίες πυρόλυσης ευνόησαν την παραγωγή πτητικών συστατικών, συμπυκνώματος και αερίου εις βάρος του εξανθρακώματος, το οποίο εμπλουτίστηκε σε άνθρακα και θρεπτικά στοιχεία [K, Na, Mg]. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη των αρχικών υλικών βιομάζας κυμάνθηκε από 15 MJ/kg στην κοπριά μέχρι και 21.4 MJ/kg για το κέλυφος αμυγδάλου και παρουσίασε μεγάλη αύξηση σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες πυρόλυσης, κυρίως στο εξανθράκωμα της κοπριάς όπου η θερμογόνος δύναμη έφτασε τα 33 MJ/kg. Από τον υπολογισμό της ικανότητας ανταλλαγής ιόντων των εξανθρακωμάτων σε θερμοκρασία 700° C παρατηρήθηκε ότι το κέλυφος αμυγδάλου και η κοπριά είχαν τις μεγαλύτερες τιμές, που προσέγγιζαν τα 390 mmol/kg. Από την ανάλυση της ειδικής επιφάνειας για κάθε θερμοκρασία πυρόλυσης, παρατηρήθηκε μεγάλη αύξηση στην ειδική επιφάνεια που έφτασε μέχρι και τα 320 m²/g στη περίπτωση του πυρήνα ροδάκινου.

Τα εξανθρακώματα των δειγμάτων και ιδιαίτερα εκείνα από τους πυρήνες ροδάκινου, κελύφη αμυγδάλου και καρυδιού, έχοντας αυξημένη ειδική επιφάνεια, πορώδες και ικανότητα ιοντοανταλλαγής και αλκαλικό pH, μπορούν πιθανόν να χρησιμοποιηθούν σαν προσροφητικά υλικά ρύπων, αντικαθιστώντας τον ενεργό άνθρακα. Το δείγμα της κοπριάς, βάσει των χαρακτηριστικών του, κρίνεται περισσότερο κατάλληλο ως βελτιωτικό εδάφους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

Η υπολειμματική βιομάζα και τα προϊόντα που προκύπτουν από την επεξεργασία της έχει αποτελέσει πολλά υποσχόμενο αντικείμενο μελέτης. Τα υλικά αυτά παράγονται σε ικανοποιητικές ποσότητες ως αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας με σχετικά χαμηλό κόστος διαχείρισης και έχουν χρησιμοποιηθεί σε πλήθος από εφαρμογές, όπως την παραγωγή ενέργειας μέσω της καύσης τους καθώς και τη χρήση εξανθρακωμάτων σε περιβαλλοντολογικές εφαρμογές, σαν προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση ρύπων και αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων, αλλά και σαν βελτιωτικά εδάφους.

Στα πλαίσια της πτυχιακής εργασίας πραγματοποιήθηκε πυρόλυση επιλεγμένων υλικών βιομάζας με σκοπό την παραγωγή εξανθρακωμάτων και αξιολόγηση των ιδιοτήτων τους για πιθανή χρήση τους σαν εδαφοβελτιωτικά υλικά και την αποκατάσταση εδαφών. Τα υλικά υπολειμματικής βιομάζας που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι πυρήνες ροδάκινου, τα κελύφη αμυγδάλου και καρυδιού, τα κλαδοδέματα κληματίδων, καθώς και ένα δείγμα κοπριάς και επιλέχθηκαν με βάση τη διαθεσιμότητα τους σε τοπικό και εθνικό επίπεδο, το κόστος και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους, ενώ ταυτόχρονα εξασφαλίζοντας μια μεγάλη ποικιλία υλικών βιομάζας τόσο φυτικής όσο και ζωικής προέλευσης.

Η πυρόλυση των αρχικών υλικών βιομάζας πραγματοποιήθηκε σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 400° C έως και 700° C για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασία πυρόλυσης και του χρόνου παραμονής του δείγματος στη μέγιστη θερμοκρασία στην απόδοση της πυρόλυσης, αλλά και στις τελικές φυσικές και χημικές ιδιότητες των εξανθρακωμάτων που προέκυψαν. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός της χημικής σύστασης τόσο των αρχικών υλικών όσο και των τελικών προϊόντων με μια σειρά από χημικές αναλύσεις, όπως τη μέθοδο στοιχειακής ανάλυσης και φασματομετρίας ακτινών Χ. Τέλος έγιναν μετρήσεις του pH, της ικανότητας ιοντοανταλλαγής και φυσικών ιδιοτήτων, όπως η πυκνότητα και ειδική επιφάνειά τους, με σκοπό την αξιολόγηση των παραγόμενων εξανθρακωμάτων και διερεύνηση των πιθανών εφαρμογών τους.

Κεφάλαια

<u>1. Εισαγωγή</u>	(3)
<u>2. Θεωρητικό Μέρος</u>	
2.1 Υπολειμματική Βιομάζα	(6)
2.1.1 Είδη, αφθονία και διαθεσιμότητα	(7)
2.1.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά	(8)
2.2 Παραγωγή Εξανθρακωμάτων από Αγροτικά Προϊόντα	(11)
2.2.1 Πυρόλυση	(11)
2.2.2 Ιδιότητες εξανθρακωμάτων	(13)
2.2.3 Παράγοντες που επηρεάζονται από την απόδοση και τις ιδιότητες	(14)
2.3 Περιβαλλοντολογικές εφαρμογές Εξανθρακωμάτων	(15)
2.3.1 Αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων	(15)
2.3.2 Βελτίωση ποιότητας εδαφών / λίπανση	(16)
<u>3. Πειραματικό Μέρος</u>	(17)
3.1 Συλλογή και Προετοιμασία Δειγμάτων	(17)
3.1.1 Συλλογή, θραύση και άλεση	(18)
3.1.2 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση αρχικών δειγμάτων	(21)
3.2 Παραγωγή Εξανθρακωμάτων μέσω Πυρόλυσης	(24)
3.2.1 Περιγραφή εξοπλισμού	(24)
3.2.2 Πειραματική διαδικασία	(25)
3.2.3 Μετρήσεις απόδοσης προϊόντων	(25)
3.3 Φυσικοχημικές/ Χημικές Αναλύσεις Εξανθρακωμάτων	(26)
3.3.1 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση	(26)
3.3.2 Μέτρηση pH και ικανότητα ανταλλαγής ιόντων	(26)
3.3.3 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας και πορώδους	(27)

3.3.4 Ανάλυση φάσματος υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier	(28)
3.3.5 Ορυκτολογική ανάλυση	(30)
3.3.6 Χημική ανάλυση σε κύρια ανόργανα στοιχεία και ιχνοστοιχεία	(32)

4. Αποτελέσματα και Σχόλια

4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων	(33)
4.2 Επίδραση Θερμοκρασίας και Χρόνου Παραμονής στην Απόδοση των Προϊόντων Πυρόλυσης	(35)
4.3 Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση Εξανθρακωμάτων συναρτήσει της Θερμοκρασίας Πυρόλυσης	(37)
4.4 Δομή και Φυσικοχημικές Ιδιότητες Εξανθρακωμάτων συναρτήσει της Θερμοκρασίας Πυρόλυσης	(42)
4.5 Χημικές Αναλύσεις σε Επιλεγμένα Εξανθρακώματα για Πιθανή χρήση σε Ρυπασμένη Εδάφη και Ύδατα	(45)
4.5.1 Χαρακτηριστικές οργανικές ομάδες	(45)
4.5.2 Ορυκτολογικές φάσεις	(47)
4.5.3 Κύρια ανόργανα στοιχεία και ιχνοστοιχεία	(48)

5. Συμπεράσματα

Βιβλιογραφία	(56)
Παράρτημα	(58)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Υπολειμματική Βιομάζα

2.1.1 Είδη, αφθονία και διαθεσιμότητα

Ως βιομάζα χαρακτηρίζονται τα προϊόντα, υποπροϊόντα ή υπολείμματα της οργανικής ύλης και διακρίνονται σε υποπροϊόντα και κατάλοιπα φυτικής, ζωικής και δασικής παραγωγής, σε αντίστοιχα υποπροϊόντα που προέρχονται από την επεξεργασία τους, αλλά και σε αστικά λύματα και απορρίμματα. Ανάλογα με την πηγή προέλευσής της, η βιομάζα διακρίνεται σε βιομάζα που προέρχεται από ενεργειακές καλλιέργειες και υπολειμματικές μορφές βιομάζας που προέρχονται από φυτικά και ζωικά απόβλητα και απορρίμματα.

Αγροτικά υπολείμματα

Η υπολειμματική βιομάζα αγροτικής προέλευσης περιλαμβάνει τα παραπροϊόντα από τη συγκομιδή ετήσιων καλλιεργειών, όπως φύλλα, στελέχη φυτών, καρπούς, και τα κλαδέματα πολυετών δέντρων με τη μορφή κλαδοδεμάτων ελιών, κληματαριών, ροδάκινων και αμυγδαλιάς. Σε αυτή την κατηγορία εντάσσεται και η βιομάζα ζωικής προέλευσης, όπως τα απόβλητα από κτηνοτροφικές μονάδες, όπως πτηνοτροφεία, χοιροστάσια και σφαγεία. Επίσης, μπορεί να παράγεται δευτερογενώς στις βιομηχανικές μονάδες επεξεργασίας και συσκευασίας τροφίμων.

Η συνολική αγροτική παραγωγή βιομάζας στην Ευρωπαϊκή Ένωση όπως προέκυψε από το μέσο όρο των ετών 2006 - 2015 ανέρχεται στους 956 Mt ξηρής μάζας [1], αντιστοιχεί σε 514 Mt (54%) παραγωγή προϊόντων όπως σιτηρά και καρπούς φρούτων, με το υπόλοιπο 46% να είναι υπολειμματική βιομάζα, όπως φύλλα και πυρήνες καρπών.

Στην Ευρώπη, ικανοποιητικές ποσότητες από αγροτικά υπολείμματα είναι διαθέσιμες, καθώς ο αγροτικός τομέας είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένος. Σύμφωνα με στατιστικά στοιχεία της Eurostat για το έτος 2018, η συνολική έκταση των καλλιεργήσιμων εκτάσεων της Ευρώπης φτάνει τα 173.339 χιλιάδες εκτάρια και αντίστοιχα οι αγροτικές εκτάσεις της Ελλάδος τα 4.554 χιλιάδες εκτάρια.

Η πλειοψηφία των αγροτικών υπολειμμάτων είναι συνδεδεμένη με δύο μεγάλες κατηγορίες καλλιεργειών, τα δημητριακά (κριθάρι, σιτάρι, βρόμη, αραβόσιτος) και ελαιούχων φυτών (σόγια, ελαιοκάμνη, ηλίανθος), που αντιπροσωπεύουν ποσοστά 74% και 17% της συνολικής παραγωγής.

Όσον αφορά τα δημητριακά η ετήσια παραγωγή υπολειμμάτων στην Ευρώπη ανέρχεται στα 329 Mt/y και κατανέμεται ως εξής : σιτάρι 149 Mt/y, καλαμπόκι 80 Mt/y, ελαιοκάμνη 54 Mt/y και κριθάρι με 50 Mt/y.

Δασικά υπολείμματα

Τα δασικά υπολείμματα προέρχονται από τη διαχείριση των δασικών εκτάσεων και τις διεργασίες υλοτόμησης και αποτελούνται από φλοιούς, κορυφές δέντρων, κλαδιών και φύλλων και τα υπολείμματα που παράγονται από τις αραιώσεις νεαρών δέντρων και την απομάκρυνση της υπό ορόφου βλάστησης για την προστασία των δασικών εκτάσεων από πυρκαγιές.

Ως δασικές εκτάσεις χαρακτηρίζονται εκείνες που καλύπτονται από δέντρα ύψους τουλάχιστον 5 μέτρων και έκταση που υπερβαίνει τα 0,5 εκτάρια. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε28) καταλαμβάνουν επιφάνεια 161 εκατομμύρια εκτάρια (38% της συνολικής έκτασης) και 182 Mha, αν συμπεριλάβουμε και εκτάσεις που δεν ικανοποιούν τις παραπάνω παραδοχές. Από το σύνολο των δασικών εκτάσεων, ένα μέρος τους κρίνεται ως ικανό και διαθέσιμο για υλοτόμηση 134 Mha. Η συνολική διαθέσιμη βιομάζα υπολογίζεται στα 16000 Mt ξηρής μάζας, όπου 10900 Mt προέρχονται από κορμούς δέντρων που αποτελούν το κύριο οικονομικά εκμεταλλεύσιμο προϊόν, ενώ τα υπόλοιπα 5100 Mt αντιστοιχούν σε άλλες πηγές ξυλείας όπως κορυφές δέντρων, κλαδιά και φλοιούς. Η ποσότητα ξυλείας που παράγεται ετησίως σε δάση, υπολογίζοντας τον ρυθμό θνησιμότητας, είναι 349 Mt/y από κορμούς δέντρων και 95 Mt/y από άλλα μέρη των δέντρων.

Αντίστοιχα, στην Ελλάδα υπολογίζονται $3903 \cdot 10^3$ εκτάρια δασικών εκτάσεων σύμφωνα με στατιστικά στοιχεία (Eurostat 2018) και $6539 \cdot 10^3$ εκτάρια δασικές εκτάσεις και ξυλώδεις εκτάσεις που δεν χαρακτηρίζονται ως δασικές. Τα παραγόμενα υπολείμματα από την υλοτόμηση προσεγγίζουν τα 1196 χιλιάδες m^3 . Εφαρμόζοντας παραδοχές για τη μέση πυκνότητα του υλικού $0.8 \text{ m}^3/t$ και θερμογόνο δύναμη 20MJ/K προκύπτει θεωρητικό διαθέσιμο ενεργειακό δυναμικό 0.46 Mtoe. [2]

Δημοτικά και αστικά απόβλητα

Αυτή η κατηγορία υπολειμματικής βιομάζας περιλαμβάνει το οργανικό κλάσμα των στερεών αστικών αποβλήτων που παράγονται από οικισμούς και βιομηχανικές μονάδες όπως είδη χαρτιού, ξύλου και απορρίμματα συσκευασιών τροφίμων, καθώς και τα βιοστερεά από μονάδες βιολογικών καθαρισμών λυμάτων.

Στην Ελλάδα, η συνολική παραγωγή δημοτικών στερεών απόβλητων από οικισμούς ανέρχεται στα 5.6 Mt [στοιχεία Eurostat για το έτος 2012]. Θεωρώντας ποσοστό οργανικών

απορριμμάτων 70% έναντι των ανόργανων 30% και μια μέση θερμογόνο δύναμη 14GJ/t, προκύπτει το δυναμικό ενέργειας 1.3Mtoe . [2]

Από διάφορες μελέτες υπολογίστηκε το βιοδιασπώμενο κλάσμα των δημοτικών αποβλήτων στην Ελλάδα σε 2.94 Mt, που θα οδηγήσει μέσω της καύσης της σε ενέργεια της τάξης των 0.6 Mtoe. Αντίστοιχα, για τις λυματολάσπες που προκύπτουν από τις μονάδες βιολογικών καθαρισμών, υπολογίστηκε θεωρητική παραγωγή 118600 t/y βιομάζας εφαρμόζοντας συντελεστή μετατροπής ενέργειας 9 GJ/t προκύπτει δυναμικό ενέργειας 0.025 Mtoe . [3]

2.1.2 Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά Βιομάζας

Τα χαρακτηριστικά των υλικών βιομάζας εμφανίζουν διαφορές ανάλογα με το είδος και προέλευσή τους και καθορίζουν το κόστος και τις μεθόδους διαχείρισής της, καθώς και τις εφαρμογές στις οποίες μπορεί να αξιοποιηθεί. Οι φυσικές ιδιότητες περιλαμβάνουν την περιεκτικότητα σε υγρασία, πτητικά συστατικά και τέφρα, τη θερμογόνο δύναμη, την πυκνότητα, το σχήμα και μέγεθος σωματιδίων. Οι κυριότερες χημικές ιδιότητες αποτελούν τη συγκέντρωση της βιομάζας στα πλέον διαδεδομένα χημικά στοιχεία, όπως τον άνθρακα, το οξυγόνο, το υδρογόνο, το άζωτο, το θείο, αλλά και βαρέα μέταλλα.

Ανάλογα με την επεξεργασία που έχουν υποστεί οι διαστάσεις των τεμαχιδίων της βιομάζας, κυμαίνονται από μερικά χιλιοστά έως και δέκατα του εκατοστού. Η πυκνότητα της βιομάζας κυμαίνεται από 150 έως 200 kg/m³ στη περίπτωση άχυρων και σιτηρών, μέχρι και 600 με 900 kg/m³ για τη ξηρή βιομάζα που προέρχεται από ξύλο.

Στοιχειακή ανάλυση

Ιδιαίτερα σημαντική ιδιότητα αποτελεί η χημική σύσταση και πιο συγκεκριμένα η ποσοστιαία κατά βάρος συγκέντρωση της βιομάζας στα χημικά στοιχεία άνθρακα (C), υδρογόνο (H), οξυγόνο (O), άζωτο (N) και θείο (S). Η βιομάζα εμφανίζει μεγάλη συγκέντρωση σε άνθρακα που μπορεί να φτάσει μέχρι και το 50% κβ , και σε οξυγόνο 40-50%. Ακόμα η συγκέντρωση σε υδρογόνο λαμβάνει τιμές ανάμεσα σε 5 και 7% κβ του υλικού της βιομάζας, ενώ η συγκέντρωσή τους σε θείο είναι στα περισσότερα είδη βιομάζας περιορισμένη και σπανίως υπερβαίνει το 0.2%.

Πίνακας 2.1.α Στοιχειακή ανάλυση υλικών βιομάζας

	C	H	O	N	S	Τέφρα (%)	ΑΘΔ (MJ/Kg)
Υπολείμματα ελιάς	44-51	5-7	34-50	0.5-1.5	0.1-0.2	2-7	19-21
Δασικά υπολείμματα	48-53	6-6.5	40-44	0.3-0.5	0.05	0.2-3	18-22
Πριονίδι	47-51	5-6.5	35-44	0.1-1.5	0.1	0.4-3	18-21
Κοπριά	35-40	5-5.5	30-35	2-3	0.3-0.5	20-25	10-15
Πρωτεύοντα βιοστερεά	40-45	6-6.5	29-20	2-3	0.9-1	25-30	19-20
Λυματολάσπη	23-53	3-8	15-30	1.5-7	0.5-2.5	20-45	10-23
Δημοτικά στερεά απορρίμματα	15-53	2.5-8.5	15-35	0.2-2	0.1	15-25	14-19
Ξηρά ανακυκλώσιμα στερεά	40-42	5-6	30-39	0.5-1	0.1-0.2	14-22	13-14
Γλυκό σόργο	34-47	4.5-6.5	40-41	0.1-1.5	0.02-0.2	1.5-4	16-18
Κέλυφος ηλιάνθου	44-48	4-6	41-50	0.7-1.5	0.1	3-5	12-18
Γρασίδι	46-48	5-6	35-40	0.5-1.5	0.01-0.2	4-11	17-18
Μίσχανθος	46-51	4-6	40-44	0.3-6	0.04-1.4	1,5-4	17-19
Ελαιοκάμνη	60-62	8-9	23-25	3-4		5-6	25-26
Ξύλο βάμβακος	45-47	5-6	38-40	1-1.8	0.1-0.2	1-7	16-18
Ευκάλυπτος	44-53	5-6	40-50	0.2-0.4	0.1	0.09-1	19-30
Λεύκη	46-48	5-6	40-48	0.2-0.4	0.1	1-2	19-20
Πεύκο	49-52	6-6.5	41-44	0.1-0.2	0.1	0.3-0.5	18-30
Άχυρο	43-48	5-6	36-50	0.3-5	0.1-1	8-9	15-18
Βαγάσση	45-56	5-8	28-40	0.2-1	0.05	1-2	17-19
Υπολείμματα εκκοκκισμού βάμβακος	39-43	5-6	35-37	1.4-2	0.4-0.5	14-15	15-17
Χαρτί	39-45	6-6.5	44-48	<0.05	0.05	3-9	17-20

[Βάμβουκα 2009 σ 163]

Προσεγγιστική ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση περιλαμβάνει μια σειρά αναλύσεων και μετρήσεων, που έχουν ως σκοπό τον προσδιορισμό των φυσικών χαρακτηριστικών και της αντίστοιχης επί τοις εκατό κατά βάρους περιεκτικότητας του δείγματος σε πτητικά συστατικά, τέφρα, περιεχόμενη υγρασία και μόνιμο άνθρακα. Σύμφωνα με τα παρακάτω δεδομένα (Πίνακας 2.1), τα πτητικά συστατικά καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο ποσοστό που μπορεί να φτάσει μέχρι και 80% της ξηρής μάζας του υλικού. Αντίστοιχα, ο μόνιμος άνθρακας δεν υπερβαίνει το 30% της μάζας του ενώ η περιεκτικότητα σε τέφρα είναι περιορισμένη με ποσοστά μικρότερα του 2%. Εξαιρέση αποτελούν τα υλικά αγρωστώδους βιομάζας, τα οποία εμφανίζουν αρκετά μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε τέφρα.

Πίνακας 2.1β Προσεγγιστική ανάλυση υλικών βιομάζας (% επί ξηρού).

	Υλικό Βιομάζας	Μόνιμος Άνθρακας	Πτητική Ύλη	Τέφρα
Ξηρά ξύλα	Έλατο	15	84.8	0.2
	Έλατο Douglas	13.7	86.2	0.2
	White	15.1	84.4	0.5
	Πεύκο Ponderosa	12.8	87	0.2
	Κόκκινο Ξύλο	16.1	83.5	0.4
	Κέδρος	21	77	2
	Ευκάλυπτος globulus	17.3	81.6	1.1
	Ευκάλυπτος grandis	16.9	82.6	0.5
Ξηροί φλοιοί	Καζουαρίνα	19.7	78.9	1.4
	Λεύκη	16.4	82.3	1.3
	Έλατο	24	74.3	1.7
	Έλατο Douglas	27.2	70.6	2.2
	Έλατο White	24	73.4	2.6
	Πεύκο Ponderosa	25.9	73.4	0.7
	Κόκκινο Ξύλο	27.9	71.3	0.8
	Κέδρος	13.1	86.7	0.2
Αγρωστώδης Βιομάζα	Άχυρο μηδικής	20.1	72.6	7.3
	Βούρλα	20.5	71.6	7.9
	Κώνοι Αραβόσιτου	18.5	80.1	1.4
	Στελέχη Καλαμποκιού	19.2	75.2	5.6
	Υπολείμματα Εκκοκκισμού	15.1	67.3	17.6
	Κελύφη καρυδιού	23.7	75.9	0.4
	Πυρήνες ροδάκινου	19.9	79.1	1
	Φλοιοί φιστικιών	21.1	73	5.9
	Φλοιοί ρυζιού	16.7	65.5	17.9
	Χόρτο Sudan	18.6	72.8	8.6
	Βαγάσση ζαχαροκάλαμου	14.9	73.8	11.3
	Άχυρο σίτου	19.8	71.3	8.9

[Βάμβουκα 2009 σ 158]

Θερμογόνος Δύναμη

Ως θερμογόνος δύναμη χαρακτηρίζεται το ποσό της θερμότητας που παράγεται κατά την καύση μιας μονάδας υλικού και αποτελεί μέτρο της περιεχόμενης ενέργειας του καυσίμου. Τα υλικά βιομάζας εμφανίζουν Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη 15 - 20 MJ/Kg. [4]

2.2 Παραγωγή Εξανθρακωμάτων από Αγροτικά Προϊόντα

2.2.1 Πυρόλυση

Πυρόλυση ονομάζεται η θερμική διάσπαση της βιομάζας σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου, που έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή στερεών, υγρών, αλλά και αέριων προϊόντων. Κατά την πυρόλυση τα δομικά συστατικά της βιομάζας κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη διασπώνται, με διαφορετικούς ρυθμούς.

Οι σημαντικότεροι παράγοντες, που καθορίζουν το βαθμό διάσπασης της βιομάζας και απόδοσης των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται κατά την πυρόλυση της βιομάζας, είναι οι παράμετροι της διεργασίας που ακολουθείται, ο τύπος του αντιδραστήρα που θα χρησιμοποιηθεί, η κοκκομετρία της τροφοδοσίας και οι συνθήκες που επικρατούν μέσα στον αντιδραστήρα και πιο συγκεκριμένα ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας και η πίεση. Οι παράμετροι αυτοί καθορίζουν την αναλογία των προϊόντων που προκύπτουν από την πυρόλυση της βιομάζας, όπως του βιοεξανθρακώματος, του βιοελαίου και των αερίων που παράγονται. Παρακάτω θα αναλυθούν διαφορετικά είδη πυρόλυσης, καθώς και τα πλέον συνήθη προϊόντα των διεργασιών αυτών.

Αργή Πυρόλυση

Χαρακτηρίζεται από ρυθμούς θέρμανσης της τάξης των ($0.1-1^{\circ}\text{C/min}$), θερμοκρασία που κυμαίνεται από 400 μέχρι και 500°C και μεγάλους χρόνους παραμονής, από μερικές ώρες μέχρι και ολόκληρες μέρες. Αυτού του είδους η πυρόλυση είναι επιθυμητή για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος, καθώς οι μεγάλοι χρόνοι παραμονής σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλούν δευτερεύουσες αντιδράσεις, οι υδρατμοί διασπώνται και πολυμερίζονται εκ νέου στο στερεό υπόλειμμα, επηρεάζοντας αρνητικά την απόδοση των προϊόντων της υγρής φάσης, ενώ αυξάνεται η παραγωγή εξανθρακώματος.

Ταχεία Πυρόλυση

Αντιστοιχεί στην ταχεία / ραγδαία θέρμανση της βιομάζας σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των $500-800^{\circ}\text{C}$ και ρυθμούς θέρμανσης $10-200^{\circ}\text{C/min}$. Η βιομάζα διασπάται με γρήγορους ρυθμούς, παράγοντας κυρίως αέρια προϊόντα.

Αστραπιαία Πυρόλυση

Σε αυτή την κατηγορία πυρόλυσης επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες $900-1200^{\circ}\text{C}$, ιδιαίτερα υψηλοί ρυθμοί θέρμανσης, έως και 1000°C/s και περιορισμένοι χρόνοι παραμονής. Η μεταφορά θερμότητας και μάζας, καθώς και η κινητική της αντίδρασης και οι ιδιότητες της βιομάζας επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση και αναλογία των προϊόντων. Παρόλο που η εν λόγω διαδικασία έχει τη δυνατότητα να παράγει μεγάλες ποσότητες βιοελαίου, υπάρχουν περιορισμοί, λόγω της σταθερότητας του βιοελαίου και της ύπαρξης τέφρας και

εξανθρακώματος στην υγρή φάση που με την σειρά τους προάγουν επιπλέον αντιδράσεις, οδηγώντας στην αύξηση του ιξώδους της φάσης αυτής.

Υγρή Φάση

Τα προϊόντα της πυρόλυσης που βρίσκονται στην υγρή φάση αποτελούν ένα μίγμα νερού και οργανικών ενώσεων, με το νερό να κατέχει ποσοστό περίπου το 15 με 35% κατά βάρος του ολικού μίγματος. Το οξυγόνο που περιέχεται στο μίγμα αυτό εξαρτάται από την οξυγονωμένη τροφοδοσία, τον χρόνο παραμονής και τη θερμοκρασία. Η αντίστοιχη περιεκτικότητα σε θείο είναι περιορισμένη, καθώς η περιεκτικότητα της στη βιομάζα είναι με τη σειρά της χαμηλή. Το άζωτο προέρχεται από πρωτεΐνες που εμπεριέχονται στην αρχική βιομάζα.

Αέρια Φάση

Η αέρια φάση που προκύπτει από την πυρόλυση της βιομάζας αποτελείται από μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, υδρογόνο, αιθάνιο και αιθυλένιο και μικρές ποσότητες οργανικών αερίων μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Παράγεται μικρή ποσότητα πρωτευόντων αερίων (5% της αρχικής τροφοδοσίας), με αναλογίες 53% διοξείδιο του άνθρακα, 39% μονοξειδίου, 6.7% υδρογονάνθρακες και υδρογόνο λιγότερο του 1%. Τμήμα των οργανικών αερίων διασπώνται σε δευτερεύοντα αέρια με διαφορετική σύσταση. Συνεπώς, τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης αποτελούν μίγμα των πρωτευόντων και δευτερευόντων αερίων. [4]

Βιοεξανθράκωμα

Το στερεό ανθρακούχο υπόλειμμα που παράγεται από τη διαδικασία της πυρόλυσης, αποτελείται από τέφρα που προκύπτει από τα ανόργανα συστατικά του δείγματος, οργανικά στοιχεία που δεν έχουν υποστεί κάποια μετατροπή, καθώς επίσης και ανθρακούχα υπολείμματα της θερμικής αποσύνθεσης οργανικών συστατικών. Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη (ΚΘΔ) των βιοεξανθρακωμάτων είναι της τάξης των 32MJ/kg ενώ η περιεκτικότητά τους σε πτητικά συστατικά κυμαίνεται στο εύρος των 15-45% κβ.

2.2.2 Ιδιότητες Εξανθρακωμάτων

Οι ιδιότητες των εξανθρακωμάτων κατατάσσονται σε φυσικές ιδιότητες (σχήμα, ειδική επιφάνεια, πυκνότητα, μέγεθος και σχήμα κενών) και χημικές ιδιότητες όπως η χημική σύσταση, το pH, η ικανότητα ιοντοανταλλαγής και η θερμογόνος δύναμη και εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το είδος και χαρακτηριστικά της αρχικής βιομάζας, καθώς και τις παραμέτρους της πυρόλυσης (θερμοκρασία πυρόλυσης, ρυθμός θέρμανσης, πίεση, χρόνος παραμονής του δείγματος στη μέγιστη θερμοκρασία).

Το εξανθράκωμα αποτελεί πλούσιο σε άνθρακα στερεό προϊόν που παράγεται από τη διεργασία της πυρόλυσης. Παρουσιάζει υψηλά ποσοστά σε άνθρακα από 50% μέχρι και τιμές άνω των 70%, καθώς και αυξημένη περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις και ανόργανα συστατικά, η συγκέντρωση των οποίων μπορεί να πάρει τιμές μέχρι και 8 φορές μεγαλύτερες σε σχέση με το αρχικό υλικό τροφοδοσίας της πυρόλυσης. Η συγκέντρωση των εξανθρακωμάτων σε υδρογόνο κυμαίνεται από 1 μέχρι 4% κβ, αντίστοιχα το ποσοστό σε άζωτο δεν υπερβαίνει το 3%, ενώ οξυγόνο από 6 μέχρι και 25%. Επιπλέον εμφανίζουν περιορισμένη συγκέντρωση σε θείο, που δεν υπερβαίνει το 1%. Στη πλειοψηφία τους τα εξανθρακώματα χαρακτηρίζονται ως βασικά, λαμβάνοντας τιμές pH από 8 μέχρι 10. Τέλος, η ειδική επιφάνεια των εξανθρακωμάτων λαμβάνει υψηλές τιμές που μπορεί να φτάσει μέχρι και τα 300 m²/g. [5]

2.2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της πυρόλυσης και τις ιδιότητες εξανθρακωμάτων

Οι διαφορές στις ιδιότητες του παραγόμενου εξανθρακώματος είναι αποτέλεσμα της αρχικής πρώτης ύλης, του ρυθμού θέρμανσης, της θερμοκρασίας πυρόλυσης και του χρόνου πυρόλυσης.

Το μέγεθος του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος είναι συνάρτηση της κοκκομετρίας της αρχικής τροφοδοσίας, των τριβών που αναπτύσσονται με το σύστημα του αντιδραστήρα και του μηχανισμού σχηματισμού του εξανθρακώματος.

Η απόδοση της παραγωγής εξανθρακώματος εξαρτάται κυρίως από την αρχική τροφοδοσία, καθώς και τη θερμοκρασία πυρόλυσης και σε μικρότερο βαθμό από άλλες παραμέτρους, όπως η κοκκομετρία και τα χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα. Μεγαλύτερη περιεκτικότητα της βιομάζας σε λιγνίνη οδηγεί με τη σειρά της σε αυξημένη παραγωγή στερεών προϊόντων και πιο συγκεκριμένα βιοεξανθρακώματος. Τα ανόργανα συστατικά του αρχικού δείγματος δε διασπώνται και παραμένουν στο εξανθράκωμα ενώ μπορούν να έχουν καταλυτική δράση για την παραγωγή του.

Σε μικρότερες θερμοκρασίες ευνοείται η παραγωγή στερεών προϊόντων. Επιπλέον, περιορισμένοι ρυθμοί θέρμανσης αποτρέπουν την πραγματοποίηση δευτερογενών αντιδράσεων και μειώνουν το ποσοστό θερμικής διάσπασης ευνοώντας την παραγωγή στερεών, ενώ αντίθετα μεγάλοι ρυθμοί θέρμανσης οδηγούν στην παραγωγή αερίων και υγρών προϊόντων.

Η στοιχειακή σύσταση του εξανθρακώματος είναι συνάρτηση του υλικού τροφοδοσίας και των παραμέτρων της αντίδρασης. Με την αύξηση της θερμοκρασίας πραγματοποιείται διάσπαση των οργανικών συστατικών, ως αποτέλεσμα η περιεκτικότητα του οξυγόνου και υδρογόνου στο εξανθράκωμα μειώνεται, ενώ εκείνη του άνθρακα αυξάνεται, παρόλο που μέρος του άνθρακα χάνεται λόγω διάσπασης των συστατικών. Όσον αφορά τη σύσταση της αρχικής βιομάζας, μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε λιγνίνη σε σχέση με τη κυτταρίνη και ημικυτταρίνη οδηγεί στην παραγωγή προϊόντων με αυξημένα ποσοστά άνθρακα και οξυγόνου. [6]

Εκτός των πιο διαδεδομένων στοιχείων που βρίσκονται στο βιοεξανθράκωμα, όπως άνθρακα, οξυγόνο και υδρογόνο, άλλα στοιχεία μπορούν να βρίσκονται στο εξανθράκωμα είναι ποσότητες θείου και αζώτου.

2.3 Περιβαλλοντολογικές Εφαρμογές Εξανθρακωμάτων

Τα εξανθρακώματα παράγονται μέσω της πυρόλυσης της βιομάζας, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης, χωρίς να εφαρμοστεί περαιτέρω χημική και θερμική επεξεργασία, σε αντίθεση με τον ενεργό άνθρακα. Διασπώνται με πολύ αργούς ρυθμούς, ως αποτέλεσμα μπορεί να παραμένουν στο έδαφος για χιλιάδες χρόνια χωρίς να εμφανίζουν σημάδια αλλοίωσης. Συνεπώς, η αποθήκευσή τους στο έδαφος έχει αποδειχθεί μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος, καθώς συμβάλλει στην άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής και στον περιορισμό των εκπομπής αερίων του θερμοκηπίου, όπως οξειδίων του αζώτου και μεθανίου. Παράλληλα, χρησιμοποιούνται σε πλήθος από εφαρμογές, όπως καύση για την παραγωγή θερμότητας και ενέργειας, εφαρμογή σαν προσροφητικό υλικό για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων, καθώς και χρήση σαν βελτιωτικά εδάφους.

Αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων.

Το χαμηλό κόστος παραγωγής, η αυξημένη ειδική επιφάνεια, το πορώδες, η ικανότητα ιοντοανταλλαγής και οι τιμές pH καθιστούν τα εξανθρακώματα εναλλακτική του ενεργού άνθρακα για χρήση ως προσροφητικό υλικό, για τη δέσμευση ανόργανων και οργανικών ρύπων και απομάκρυνσή τους από το έδαφος, όπου η ύπαρξή τους μπορεί να προκαλέσει σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον.

Στα πλαίσια της απομάκρυνσης οργανικών ρύπων, όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, τα φυτοφάρμακα και τα αντιβιοτικά, μπορεί να πραγματοποιηθεί επιφανειακή προσρόφηση των ρύπων στα ανθρακοποιημένα τμήματα του εξανθρακώματος, καθώς και ο διαχωρισμός τους στο οργανικό κλάσμα που δεν έχει υποστεί ανθρακοποίηση.

Ως ανόργανοι ρύποι και πιο συγκεκριμένα τα βαρέα μέταλλα κατηγοριοποιούνται αυτά με ατομικό αριθμό 21-84, όπως Cu, Pb, Zn, Sn, Ni και χαρακτηρίζονται από την τοξική τους δράση σε φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς και τη δυσκολία διάσπασης τους στη φύση, με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσής τους όσο αυτοί παραμένουν σε επαφή σε μικρές ποσότητες βαρέων μετάλλων, προκαλώντας φαινόμενα βιοσυσώρευσης. Για τον περιορισμό της επίδρασης των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον έχουν αναπτυχθεί αρκετές μέθοδοι για την απομάκρυνσή τους από το νερό και περιλαμβάνουν την προσρόφησή τους με ενεργό άνθρακα, τη χρήση ρητινών ιοντοανταλλαγής και τη διήθηση τους με μεμβράνες.

Μια αρκετά υποσχόμενη τεχνική αποκατάστασης ρυπασμένων υδάτων αποτελεί η εφαρμογή βιοεξανθρακωμάτων που λειτουργούν σαν προσροφητικά υλικά για τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων. Η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων από εξανθρακώματα ακολουθεί μια από τους παρακάτω μηχανισμούς:

- Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ μετάλλου και των μετάλλων που βρίσκονται στο εξανθράκωμα, λόγω ηλεκτροστατικής συμπλοκοποίησης.
- Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του μετάλλου προσροφήματος και μετάλλων που είτε έχουν κατακρημνιστεί στην επιφάνεια του εξανθρακώματος, είτε έχουν δημιουργήσει σύμπλοκα με επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, όπως η οργανική ύλη και τα οξείδια μετάλλων του βιοεξανθρακώματος.
- Δημιουργία σύμπλοκων με ενεργές καρβοξυλικές ή και υδροξυλικές ομάδες
- Επιφανειακή κατακρήμνιση.

[7]

Αποκατάσταση ρυπασμένων με μέταλλα εδάφη

Οι πιο διαδεδομένοι μέθοδοι που εφαρμόζονται για την αποκατάσταση ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα εδάφη είναι η απομάκρυνση του ρυπασμένου εδάφους και υγειονομική ταφή του, η φυσικοχημική εκχύλιση, η σταθεροποίηση και η βιοαποκατάσταση. Μελέτες έχουν αποδείξει ότι η εφαρμογή εξανθρακωμάτων στο έδαφος μπορεί να οδηγήσει στη δέσμευση των ιόντων μετάλλου, περιορίζοντας τη διαθεσιμότητά τους. Πιο συγκεκριμένα, μετά την εφαρμογή τους, παρατηρήθηκε απελευθέρωση βαρέων μετάλλων όπως Pb, Zn, Cd από το νερό στους πόρους των εδάφους. [8]

Στη περίπτωση του μόλυβδου παρατηρείται η δημιουργία σύμπλοκων ανάμεσα στο Pb και το P της επιφάνειας του εξανθρακώματος δημιουργώντας $Pb_5(PO_4)_3OH$. Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων [Cu, Ni, Cd, Pd] συνοδεύεται με την αποδέσμευση των [Na, Ca, K, Mg, P, S], που σε πολλές περιπτώσεις μπορούν να θεωρηθούν ωφέλιμα χημικά στοιχεία απαραίτητα για την ανάπτυξη φυτικών οργανισμών. [9]

Βελτίωση ποιότητας εδαφών

Πέρα από τη δράση τους στην αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και απομάκρυνση ρύπων, η εφαρμογή εξανθρακωμάτων μπορεί να επιφέρει αξιοσημείωτες μεταβολές στις ιδιότητες του εδάφους, τους ρυθμούς ανάπτυξης των φυτικών οργανισμών και την απόδοση των καλλιεργειών. Έχει παρατηρηθεί αύξηση του pH του εδάφους όταν εφαρμόζεται σε όξινα περιβάλλοντα, ενώ η αυξημένη ειδική επιφάνεια και ικανότητα ανταλλαγής ιόντων των εξανθρακωμάτων συμβάλει στην κατακράτηση νερού και θρεπτικών χημικών στοιχείων στο έδαφος, εξασφαλίζοντας τη διαθεσιμότητά τους. Ταυτόχρονα, τα εξανθρακώματα αποτελούν πηγή πλούσια σε άνθρακα και άλλα θρεπτικά χημικά συστατικά (όπως Na, K, Ca, Mg, S) και μπορούν να δρουν σαν φυσικό λίπασμα, εξασφαλίζοντας μια σταθερή παροχή στοιχείων απαραίτητων για την ανάπτυξη φυτικών οργανισμών. [10]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Συλλογή και Προετοιμασία Δειγμάτων

3.1.1 Συλλογή Θραύση και Άλεση

Η επιλογή των υλικών βιομάζας που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της εν λόγω εργασίας πραγματοποιήθηκε με βάση μια σειρά από επιθυμητά χαρακτηριστικά, την αφθονία και τη διαθεσιμότητά τους στον Ελληνικό χώρο, την ευκολία διαχείρισης τους, καθώς και το οικονομικό κόστος που σχετίζεται με την παραγωγή, μεταφορά, επεξεργασία και αποθήκευσή τους.

Εφαρμόζοντας τα κριτήρια αυτά επιλέχθηκαν υλικά βιομάζας που προέρχονται από κελύφη αμυγδάλου και καρυδιού, από πυρήνες ροδάκινου, κληματίδες, καθώς και ένα δείγμα από υλικό κοπριάς από ζωικά απόβλητα για τη μελέτη των ιδιοτήτων τους.

Προεπεξεργασία της βιομάζας

Οι διεργασίες που εφαρμόζονται για την προεπεξεργασία της βιομάζας επιφέρουν πολλά πλεονεκτήματα, καθώς περιορίζουν το κόστος που σχετίζεται με τη μεταφορά, αποθήκευση και το συνολικό κόστος της πυρόλυσης. Επιπλέον, αυξάνεται η απόδοση της πυρόλυσης και τα τελικά προϊόντα της αποκτούν πιο ευνοϊκά χαρακτηριστικά, ενώ πραγματοποιείται απομάκρυνση των συστατικών που εμπεριέχονται στη βιομάζα και προκαλούν προβλήματα κατά τη διαχείριση του υλικού και υποβαθμίζουν την ποιότητα των παραγόμενων προϊόντων. Επιπλέον, μέσω της προεπεξεργασίας της βιομάζας πραγματοποιείται ο έλεγχος των ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών των προϊόντων της πυρόλυσης και ιδιαίτερα του παραγόμενου εξανθρακώματος.

Στα πλαίσια της προεπεξεργασίας της βιομάζας, μια από τις σημαντικότερες μεθόδους που εφαρμόστηκαν αποτελεί η κατάτμηση της βιομάζας, η σταδιακή ελάττωση του μεγέθους των τεμαχιδίων του υλικού μέχρι να αποκτήσουν την κατάλληλη κοκκομετρία για τη χρήση του στη διεργασία της πυρόλυσης και σε αναλύσεις που εφαρμόζονται για τη μελέτη των ιδιοτήτων της. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε η θραύση του αρχικού υλικού βιομάζας σε σιαγωννωτό θραυστήρα μέχρι 2mm και στη συνέχεια η άλεση του υλικού που προέκυψε χρησιμοποιώντας μαχαιρόμυλο, μέχρι να αποκτήσει το επιθυμητό μέγεθος.

Θραύση της Βιομάζας

Για τη θραύση της βιομάζας χρησιμοποιήθηκε σιαγωννός σπαστήρας τύπου Pulverisette 1 της εταιρείας FRITSCH. Το υλικό εισέρχεται από χωνί που βρίσκεται στο ανώτερο σημείο της διάταξης και προωθείται προς το θάλαμο που πραγματοποιείται η θραύση, ο οποίος αποτελείται από δύο τοίχους υποστήριξης, μια σταθερή, ρυθμιζόμενη πλάκα σύνθλιψης, καθώς και μια περιστρεφόμενη πλάκα σύνθλιψης.



Σχήμα 3.1 Σιαγωννός σπαστήρας Pulverisette 1

Αρχικά εφαρμόζεται παροχή αζώτου για την απομάκρυνση υλικού που έχει παραμείνει στο μηχάνημα και μπορεί να αναμειχθεί με το υλικό βιομάζας. Μετά τον καθαρισμό της συσκευής και του κάδου συλλογής του υλικού όπως περιεγράφη παραπάνω, γίνεται επιλογή της απόστασης μεταξύ των πλακών σύνθλιψης, η οποία ρυθμίζεται με χρήση μοχλού που βρίσκεται πλευρικά του μηχανήματος, η οποία καθορίζει το μέγεθος των παραγόμενων τεμαχιδίων το οποίο μπορεί να κυμαίνεται από 1-5mm.

Το δείγμα βιομάζας εισάγεται με χωνί στο ανώτερο τμήμα της διάταξης, προωθείται στο θάλαμο θραύσης όπου πραγματοποιείται η σύνθλιψη του και στη συνέχεια συλλέγεται σε δοχείο στη βάση του θραυστήρα. Το υλικό που προκύπτει επανατροφοδοτείται στο μηχάνημα, αφού πραγματοποιηθεί η ρύθμιση της απόστασης μεταξύ των πλακών θραύσης, παράγοντας υλικό ολοένα και μικρότερης κοκκομετρίας, μέχρι να αποκτήσει ικανοποιητικό μέγεθος. Μετά το πέρας της διεργασίας της θραύσης, το μηχάνημα τίθεται εκτός λειτουργίας, συλλέγεται το υλικό που κατατμήθηκε και πραγματοποιείται καθαρισμός των σκευών που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και του θραυστήρα.

Άλεση

Η άλεση των δειγμάτων βιομάζας που προήλθε από πυρήνα ροδάκινου, κελύφη καρυδιού και αμυγδάλου πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας μαχαιρόμυλο τύπου Pulverisette 15 της εταιρείας FRITSCH.

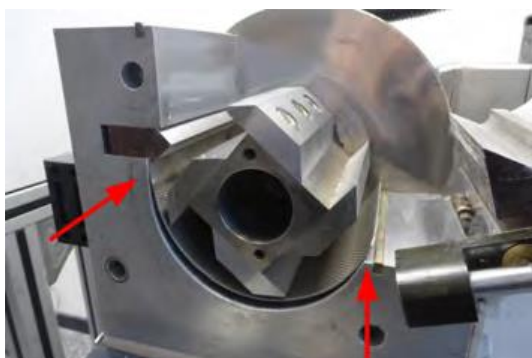


Σχήμα 3.2 Μαχαιρόμυλος Pulverisette 15

Ως αρχική τροφοδοσία στο μαχαιρόμυλο χρησιμοποιήθηκε το υλικό βιομάζας, όπως προέκυψε μετά τη θραύση τους στο σιαγωνωτό θραυστήρα, με τη μέση τιμή της διαμέτρου των τεμαχιδίων της βιομάζας να προσεγγίζει τα 2mm .

Η διάταξη του μαχαιρόμυλου αποτελείται από έναν αριθμό από σταθερά μέρη και στοιχεία που εισάγονται σε αυτόν, όπως περιγράφονται παρακάτω.

- Ειδικό έμβολο που χρησιμοποιείται για τη μετακίνηση /προώθηση του υλικού προς το τμήμα που θα πραγματοποιηθεί η άλεσή του.
- Το θάλαμο άλεσης, όπου το υλικό κόπτεται από περιστρεφόμενες λεπίδες.
- Μεταλλικές σίτες με άνοιγμα βρόγχων 500μm και 250μm, που εφαρμόστηκαν κάτω από το θάλαμο άλεσης και καθορίζουν το μέγεθος του τελικού προϊόντος
- Μεταλλικό δοχείο που εφαρμόζεται κάτω από το μαχαιρόμυλο, όπου συλλέγεται το υλικό μετά την άλεσή του.



Σχήμα 3.3 θάλαμος άλεσης μαχαιρόμυλου

Μια ποσότητα υλικού βιομάζας εισάγεται από ειδική εσοχή που βρίσκεται στο ανώτερο τμήμα του μηχανήματος και στη συνέχεια προωθείται μέσω εμβόλου προς το θάλαμο της άλεσης. Ο θάλαμος όπου πραγματοποιείται η άλεση του υλικού διαθέτει περιστρεφόμενο κυλινδρικό στοιχείο με τέσσερις λεπίδες, ενώ παράλληλα σε αυτές, σε απόσταση 0.3 mm με 0.2mm, βρίσκονται τρεις σταθερές πακτωμένες στα τοιχώματα του. Το υλικό που φτάνει στο θάλαμο άλεσης τεμαχίζεται από τα σταθερά και περιστρεφόμενα μαχαίρια και διέρχεται από μεταλλική σίτα που έχει τοποθετηθεί στο κατώτερο μέρος του θαλάμου και καταλήγει σε μεταλλικό δοχείο που σφραγίζεται κάτω από τη διάταξη του μαχαιρόμυλου. Στα πλαίσια της διεργασίας άλεσης εφαρμόστηκαν σίτες με διάμετρο κενών 500 μm και 250 μm .

Κοσκίνιση

Η διεργασία της κοσκίνισης πραγματοποιήθηκε για τα δείγματα βιομάζας μετά την ολοκλήρωση των διεργασιών της θραύσης και άλεσης, με σκοπό το διαχωρισμό των σωματιδίων σε κοκκομετρικά κλάσματα εφαρμόζοντας τη μέθοδο δονούμενων κόσκινων.

Στα πλαίσια της κοσκίνισης επιλέχθηκαν τέσσερα κυλινδρικά κόσκινα με συρμάτινο πλέγμα, με άνοιγμα κενών που κυμαίνεται από 0.1cm μέχρι 250 μm . Η διάμετρος των κενών του εκάστοτε κόσκινου μειώνεται από την κορυφή της διάταξης προς τη βάση, με το τελικό κόσκινο να έχει άνοιγμα βρόγχων 250 μm , κάτω από το οποίο τοποθετείται μεταλλικό δοχείο.

Στη συνέχεια το υλικό βιομάζας τοποθετείται στο ανώτερο κόσκινο, ενώ η συστοιχία κόσκινων σφραγίζεται και τοποθετείται σε δονούμενο μηχανισμό, όπου εφαρμόζονται κατακόρυφη κίνηση και οριζόντια δόνηση για χρονικό διάστημα 20 λεπτών. Λόγω των δυνάμεων που εφαρμόζονται τα τεμαχίδια της βιομάζας τείνουν να κινηθούν προς τη βάση της διάταξης. Το υλικό θα διέρχεται από τα κόσκινα με μεγαλύτερο άνοιγμα βρόγχων από τις διαστάσεις του, μέχρι να συναντήσει κάποιο με μικρότερη διάμετρο κενών, ή να φτάσει στο μεταλλικό σκεύος στη βάση της διάταξης. Συνεπώς, σε κάθε κόσκινο θα περιέχεται το κλάσμα του υλικού με διαστάσεις μεγαλύτερες από τη διάμετρο των βρόγχων του και μικρότερες από του κόσκινου που βρίσκεται αμέσως από πάνω του. Μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας, το υλικό που βρίσκεται σε κάθε κόσκινο ζυγίζεται και αποθηκεύεται με σκοπό τη μελλοντική χρήση σε φυσικοχημικές αναλύσεις, αλλά και για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος μέσω πυρόλυσης.

3.1.2 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση περιλαμβάνει μια σειρά αναλύσεων και μετρήσεων, που έχουν ως σκοπό τον προσδιορισμό των φυσικών χαρακτηριστικών και της αντίστοιχης επί τοις εκατό κατά βάρους περιεκτικότητας του δείγματος σε πτητικά συστατικά, τέφρα, περιεχόμενη υγρασία και μόνιμο άνθρακα. Παρακάτω παρατίθενται οι βασικές μετρήσεις και πειραματική διαδικασία που εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών αυτών.

➤ Υπολογισμός υγρασίας

Για τον υπολογισμό της υγρασίας μια ποσότητα του υλικού βιομάζας θερμαίνεται σε φούρνο σε θερμοκρασία 110°C, μέχρι να αποκτήσει σταθερό βάρος. Το ποσοστό υγρασίας του δείγματος προκύπτει ως ο λόγος της διαφοράς της μάζας κατά τη θέρμανση προς την αρχική μάζα του υλικού.

$$\text{Υγρασία} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} * 100$$

Όπου W_1 είναι το βάρος του δείγματος πριν την ξήρανση

Και W_2 Το βάρος του δείγματος επι ξηρού μετά την ξήρανσή του.

➤ Περιεχόμενη Τέφρα

Αποτελεί το ανόργανο στερεό υπόλειμμα που προκύπτει από την καύση του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία.

Κατά τον υπολογισμό της περιεχόμενης τέφρας ποσότητα 2g δείγματος τοποθετούνται σε φούρνο, όπου θερμαίνονται σε θερμοκρασία 600°C με χρόνο παραμονής 1 ώρα.

$$\text{Τέφρα}\% = \frac{W_2}{W_1}$$

Όπου W_1 το αρχικό βάρος του δείγματος και

W_2 το βάρος που θα αποκτήσει το δείγμα μετά την ολοκλήρωση της καύσης

- Ελαφριά πτητικά συστατικά του δείγματος, όπως υδρογονάνθρακες, μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα και χημικά δεσμευμένο νερό που απελευθερώνονται κατά τη θέρμανσή του σε υψηλές θερμοκρασίες απουσία αέρα.

Ο υπολογισμός των πτητικών συστατικών της βιομάζας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων εφαρμόζοντας θερμοβαρυτομετρική ανάλυση TGA/DTG χρησιμοποιώντας θερμοζυγό τύπου TGA6 της εταιρίας Perkin Elmer. Ποσότητα της τάξης των 15mg από το δείγμα εισάγεται στο θερμοζυγό, όπου πραγματοποιείται η θέρμανσή του μέχρι τους 110°C και παραμονή του σε αυτή τη θερμοκρασία για 15 λεπτά με σκοπό την αποβολή της περιεχόμενης υγρασίας. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό 10°C/min έως τους 850° C.

Το συνολικό ποσοστό των πτητικών συστατικών στο δείγμα προκύπτει από τον τύπο:

$$\text{Πτητικά \% επί ξηρού} = \frac{W_a - W_f}{W_a}$$

Όπου W_a η μάζα του υλικού που υπολογίστηκε στους 110°C

Και W_f η μάζα του υλικού στη τελική θερμοκρασία.

➤ Σταθερός ή μόνιμος άνθρακας

Αποτελεί τα στερεά καύσιμα συστατικά που παραμένουν μετά την απομάκρυνση των πτητικών συστατικών. Η περιεκτικότητα του στο δείγμα προσδιορίζεται από την αφαίρεση του αθροίσματος των ποσοστών υγρασίας, πτητικών συστατικών και τέφρας από το σύνολο.

Το ποσοστό του περιεχόμενου σταθερού άνθρακα (επί ξηρού %)

$$\text{Σταθερός Άνθρακας \%} = 100 - [\text{Τέφρα} + \text{πτητική Ύλη}] \%$$

➤ Στοιχειακή Ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση των υλικών βιομάζας και προϊόντων της πυρόλυσης πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων σύμφωνα με τα πρότυπα EN 15104 και EN 15289, χρησιμοποιώντας στοιχειακό αναλυτή τύπου Flash 2000. Για την ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιείται καύση σε υψηλή θερμοκρασία και περιβάλλον πλούσιο σε οξυγόνο σε στατικές συνθήκες, όπου χρησιμοποιείται μια δεδομένη ποσότητα οξυγόνου για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση, ή δυναμικές συνθήκες όπου, επικρατεί σταθερή παροχή οξυγόνου.

Κατά τη διεργασία αυτή πραγματοποιείται η καύση του δείγματος σε υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης να είναι διοξείδιο του άνθρακα CO_2 , διοξείδιο του θείου SO_2 και NO_2 . Μετά το πέρας της καύσης, τα παραγόμενα προϊόντα θα παρασυρθούν από αδρανές αέριο και διέρχονται από προθερμασμένο χαλκό υψηλής καθαρότητας, όπου δεσμεύεται το οξυγόνο το οποίο δεν καταναλώνεται κατά την καύση και μετατρέπονται τα οξείδια του αζώτου σε αέριο άζωτο. Στη συνέχεια, τα αέρια προϊόντα της καύσης διέρχονται από προσροφητικό υλικό, έτσι ώστε τα τελικά προϊόντα της διεργασίας

να είναι μόνο τα διοξείδιο του άνθρακα, νερό, άζωτο και διοξείδιο του θείου. Έπειτα πραγματοποιείται ο διαχωρισμός τους σε χρωματογραφική στήλη και ταυτοποίηση του κάθε συστατικού μέσω ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας. Τέλος, από την ανάλυση των σημάτων του ανιχνευτή θα προκύψει η στοιχειακή σύσταση του δείγματος.

Παράλληλα, για τον υπολογισμό του περιεχόμενου οξυγόνου στο δείγμα πραγματοποιείται πυρόλυση του σε θερμοκρασία 1000°C, όπου το περιεχόμενο οξυγόνο μετατρέπεται σε μονοξείδιο του άνθρακα, το οποίο στη συνέχεια διαχωρίζεται από τα υπόλοιπα αέρια της πυρόλυσης, όπως το μεθάνιο, άζωτο και υδρογόνο σε χρωματογραφική στήλη, ενώ χρησιμοποιείται ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD) για την ανίχνευση και μέτρηση του ποσοστού του οξυγόνου που προέκυψε.

3.2 Παραγωγή Εξανθρακωμάτων μέσω Πυρόλυσης

3.2.1 Περιγραφή εξοπλισμού

Στα πλαίσια της πυρόλυσης των δειγμάτων βιομάζας χρησιμοποιήθηκε ένας αριθμός από μηχανήματα:

A) εργαστηριακό σύστημα αντιδραστήρα, όπου πραγματοποιείται η πυρόλυση των δειγμάτων βιομάζας

B) θερμοστοιχείο που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της θερμοκρασίας, που επικρατεί εντός του πυρολυτή κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης

Γ) εργαστηριακός ζυγός ακριβείας για τη μέτρηση της μάζας της αρχικής βιομάζας και των προϊόντων της πυρόλυσης

Παράλληλα, χρησιμοποιήθηκε κωνική φιάλη με διάλυμα ισοπροπανόλης, που τοποθετείται σε ογκομετρικό κύλινδρο σε παγόλουτρο.

Ο πυρολυτής αποτελεί κυλινδρικό μεταλλικό δοχείο στο οποίο εισάγεται το δείγμα της βιομάζας με σκοπό τη πυρόλυση του. Διαθέτει δυο εσοχές κοντά στη βάση του και σε σημείο που βρίσκεται στο ήμισυ του ύψους του δοχείου, όπου συνδέονται μεταλλικοί σωλήνες που με τη σειρά τους συνδέονται με φιάλη για παροχή αζώτου και θερμοστοιχείο για τη μέτρηση της θερμοκρασίας που επικρατεί εντός του πυρολυτή κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης.

Στη κορυφή του εφαρμόζεται πώμα, έτσι ώστε ο πυρολυτής να σφραγίζεται αποφεύγοντας της απώλειες αερίων, ενώ παράλληλα εφαρμόζεται σε αυτό σωλήνας, μέσω του οποίου διοχετεύονται τα απαέρια της πυρόλυσης στη κωνική φιάλη με διάλυμα ισοπροπανόλης.

Πριν την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας είναι αναγκαίος ο προσδιορισμός των παραμέτρων της πυρόλυσης, όπως η μέγιστη θερμοκρασία που θα αναπτυχθεί κατά τη πυρόλυση, καθώς και ο χρόνος παραμονής του δείγματος στη μέγιστη αυτή θερμοκρασία. Ο συνολικός χρόνος της πυρόλυσης προκύπτει από την αύξηση της θερμοκρασίας εντός του φούρνου υπό σταθερό ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ από την αρχική θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τη μέγιστη θερμοκρασία πυρόλυσης, που κυμαίνεται από 400°C μέχρι και τους 700°C .

3.2.2 Πειραματική διαδικασία

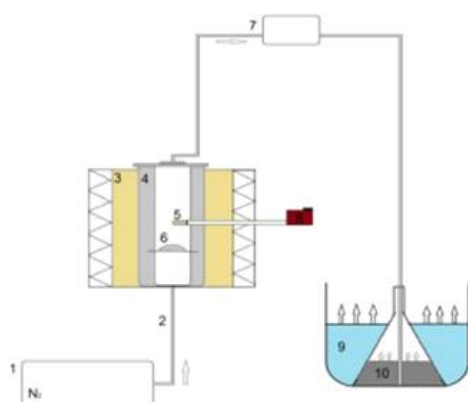
Αρχικά ζυγίζεται ποσότητα από την επιλεγμένη βιομάζα, της τάξης των 20g και τοποθετείται σε μεταλλική βάση με πλέγμα στον πυρολυτή, που επιτρέπει την διέλευση του αζώτου, ενώ συγκρατεί τη στερεή βιομάζα σε ύψος μερικών εκατοστών πάνω από τη βάση του πυρολυτή. Στη συνέχεια ο πυρολυτής σφραγίζεται, τοποθετείται εντός του εργαστηριακού φούρνου και συνδέεται με παροχή αζώτου.

Εφαρμόζεται στον πυρολυτή σταθερή παροχή αζώτου 200 mL/min και μετά από αναμονή 30 λεπτών, όπου θα έχουν επιτευχθεί συνθήκες απουσίας οξυγόνου, ζυγίζεται ποσότητα ισοπροπανόλης, τοποθετείται σε κωνική φιάλη που εναποτίθεται σε ογκομετρικό κύλινδρο, όπου έχει πληρωθεί με πάγο και συνδέεται μέσω σωλήνα με τον πυρολυτή. Στη φιάλη αυτή συγκεντρώνονται τα αέρια συμπυκνώσιμα προϊόντα που παράγονται κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης. Στο σημείο αυτό τίθεται σε λειτουργία ο εργαστηριακός φούρνος. Πραγματοποιείται σταθερή αύξηση της θερμοκρασίας του με ρυθμό 10°C/min, μέχρι να φτάσει στην μέγιστη θερμοκρασία πυρόλυσης. Το δείγμα θα παραμείνει στη θερμοκρασία αυτή για χρονικό διάστημα 30 λεπτών, μετά το οποίο ο φούρνος τίθεται εκτός λειτουργίας και αποσυνδέεται από τον πυρολυτή η κωνική φιάλη με την ισοπροπανόλη και ζυγίζεται. Όταν ο πυρολυτής αποκτήσει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος απομακρύνεται από το φούρνο, όπου συλλέγεται και ζυγίζεται το εξανθράκωμα που προέκυψε από τη διεργασία της πυρόλυσης.

3.2.3 Μετρήσεις απόδοσης προϊόντων

Κατά τη διάρκεια του πειράματος πυρόλυσης της βιομάζας έγιναν μετρήσεις της μάζας της βιομάζας που χρησιμοποιήθηκε σαν τροφοδοσία της διεργασίας πυρόλυσης, καθώς και του εξανθρακώματος που παράχθηκε από αυτή. Επιπλέον έγινε μέτρηση του διαλύματος ισοπροπανόλης πριν και μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας, ώστε από τη διαφορά των δυο μετρήσεων προκύψει η συνολική μάζα των πτητικών συστατικών που παράγονται.

Ως απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα ορίζεται ο λόγος του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος προς το βάρος του επί ξηρού αρχικού δείγματος και αντίστοιχα η απόδοση βιοελαίου, αποτελεί το λόγο της μάζας των προϊόντων της πυρόλυσης που συμπυκνώνονται στο διάλυμα της ισοπροπανόλης προς την αρχική μάζα της βιομάζας.



1. Βάνα φέροντος αερίου N_2 .
2. Σωλήνας εισόδου του αδρανούς αερίου N_2 .
3. Φούρνος.
4. Αντιδραστήρας πυρόλυσης ή αυτόκλειστο κελί.
5. Θερμοστοιχείο.
6. Δείγμα που υπόκειται σε πυρόλυση.
7. Σωλήνας εξόδου των παραγόμενων καπναερίων.
8. Ρυθμιστής θερμοστοιχείου.
9. Παγόλουτρο
10. Διάλυμα ισοπροπανόλης, όπου διαλύονται τα βαρέα ή συμπυκνώσιμα πτητικά συστατικά.

Σχήμα 3.4 Πειραματική Διάταξη

3.3 Φυσικοχημικές/Χημικές Αναλύσεις Εξανθρακωμάτων

3.3.1 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση

Η προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση των εξανθρακωμάτων πραγματοποιήθηκε με στόχο τον προσδιορισμό των περιεχόμενων πτητικών συστατικών, τέφρας και μονίμου άνθρακα, καθώς και της χημικής σύστασής τους. Η αναλυτική περιγραφή των μεθόδων που εφαρμόστηκαν για τον υπολογισμό τους πραγματοποιήθηκε παραπάνω (Ενότητα 3.1.2).

3.3.2 Μέτρηση pH και ικανότητα ανταλλαγής ιόντων

Ως pH ορίζεται ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου σε ένα διάλυμα.

$$pH = -\log[H^+]$$

Οι τιμές του pH λαμβάνουν τιμές που ανήκουν στο διάστημα [0-14]. Ένα διάλυμα με pH που ισούται με 7 χαρακτηρίζεται ως ουδέτερο, ενώ εκείνα με μικρότερες ως όξινα και αυτά με μεγαλύτερες ως βασικά.

Αρχικά επιλέγεται αντιπροσωπευτική ποσότητα μάζας 2 g από το υλικό που έχει υποστεί ξήρανση και τοποθετείται σε κωνική φιάλη 100ml όπου προστίθεται 10 ml από απιονισμένο νερό. Γίνεται ανάδευση, ώστε να προκύψει ομογενές διάλυμα. Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε pHμετρο ηλεκτροδίου της εταιρίας BENCHTOPMETER για τη μέτρηση του pH των διαλυμάτων.

Πριν από κάθε μέτρηση, πραγματοποιείται καθαρισμός του ηλεκτροδίου με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση του υλικού που επικάθεται στο μέρος του μηχανήματος που εισάγεται στο διάλυμα, καθώς η ύπαρξή του επηρεάζει τις μετρήσεις του pH και μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένα αποτελέσματα.

Ικανότητα Ανταλλαγής Ιόντων

Η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (Cation Exchange Capacity) αποτελεί μέτρο της ικανότητας του εδάφους να συγκρατεί θετικά φορτισμένα ιόντα. Για τον προσδιορισμό της τιμής CEC, επιλέχθηκε ποσότητα 1g των δειγμάτων υποβλήθηκε σε ξήρανση για 2 ώρες σε θερμοκρασία 110°C. Στη συνέχεια μεταφέρθηκε σε κωνική φιάλη με 10 mL οξικού αμμωνίου με pH 7, μετά από ανακίνηση για 5 λεπτά πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρωση του διαλύματος και απομάκρυνση του περιεχόμενου υγρού. Έπειτα, προστέθηκε διάλυμα 10mL οξικού

αμμωνίου, ανακινήθηκε για 5 λεπτά και παρέμεινε σε συνθήκες ηρεμίας για 8 ώρες. Μεταφέρθηκε σε σωλήνες φυγοκεντρικού διαχωριστή και πλύθηκε 5 φορές με 10mL ισοπροπυλικής αλκοόλης, εξασφαλίζοντας ότι δεν υπάρχει περίσσεια σε οξικό αμμώνιο. Μετά από φυγοκέντριση, το ίζημα μεταφέρθηκε σε σφαιρικό αντιδραστήριο της συσκευής και μετά τη θέρμανσή του προστέθηκε NaOH 5N και μεταφέρθηκε σε κωνική φιάλη με διάλυμα 25mL βορικού οξέος, όπου προστέθηκαν 2 σταγόνες δείκτη ερυθρού του μεθυλίου και 5 σταγόνες πράσινου της βρωμοκρεζόλης. Αρχικά το διάλυμα είχε βυσσινί χρώμα, που μετά την προσθήκη αμμωνίας μετατράπηκε σε πράσινο, η αντίδραση συνεχίστηκε για 20 λεπτά και έπειτα πραγματοποιήθηκε τιτλοδότηση του διαλύματος με διάλυμα θειικού οξέος 0.05N, μέχρι το τελικό χρώμα του διαλύματος να λάβει μια ροζ απόχρωση.

Η ικανότητα ιοντοανταλλαγής του διαλύματος, προκύπτει ως εξής :

$$CEC = \frac{A * V}{W} * 100$$

Όπου A η κανονικότητα του θειικού οξέος σε meq/100g

V ο όγκος το θειικού οξέος σε mL

W η αρχική μάζα του δείγματος σε g.

3.3.3 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας και πορώδους

Ειδική επιφάνεια ορίζεται ο λόγος της εξωτερικής επιφάνειας του υλικού προς τη μάζα του στερεού και ορίζεται σε μονάδες m^2/g .

Πορώδες είναι ο λόγος του συνολικού όγκου των διάκενων του υλικού, προς το συνολικό όγκο του ως ποσοστό επί τοις εκατό %.

Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε από τους Brunner-Emmett-Teller για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας και του ειδικού πορώδους στερεού, αξιοποιώντας τη μέτρηση της προσρόφησης αδρανούς αερίου που δεν αντιδρά με την επιφάνεια του στερεού. Η ειδική επιφάνεια του δείγματος προκύπτει από τη μέτρηση της μονοστρωματικής απορρόφησης, δηλαδή τον όγκο που θα καταλαμβάνει ένα στρώμα μορίων αδρανούς αερίου συνήθως άζωτο. Πριν την ανάλυση πραγματοποιήθηκε θέρμανση του δείγματος σε συνθήκες κενού, για την αφαίρεση της περιεχόμενης υγρασίας και ρευστών που πληρούν τους πόρους του υλικού. Η απορρόφηση πραγματοποιείται σε συνθήκες σταθερής χαμηλής θερμοκρασίας, ενώ η πίεση και παροχή του αδρανούς αερίου αυξάνεται σταδιακά.

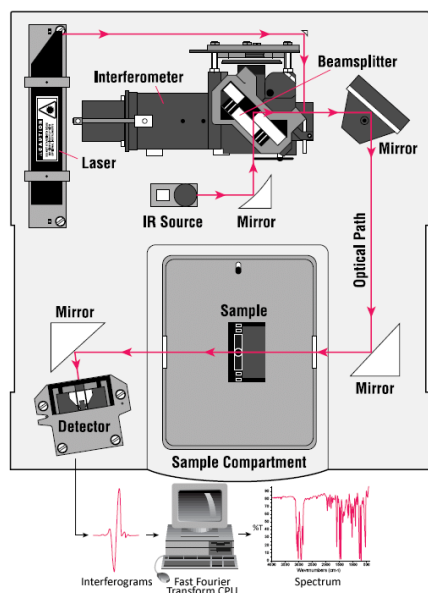
Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Εμπλουτισμό της Σχολής ΜΗΧΟΠ, εφαρμόζοντας ογκομετρική συσκευή τύπου BET NOVA 2200 της εταιρίας Quantachrome.

3.3.4 Ανάλυση φάσματος υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier

Φασματομετρία υπέρυθρης ακτινοβολίας, με μετασχηματισμό Fourier .

Στα πλαίσια της φασματομετρίας, χρησιμοποιείται υπέρυθρη ακτινοβολία μήκους κύματος 1mm με 700nm σε διάταξη με συμβολόμετρο Michelson και βασίζεται στην αλληλεπίδραση δείγματος του υπό μελέτη υλικού με την εκπεμπόμενη ακτινοβολία για το προσδιορισμό βασικών χαρακτηριστικών του.

Συγκεκριμένα, καθώς η υπέρυθρη ακτινοβολία εκπέμπεται προς το δείγμα, ένα μέρος της ακτινοβολίας ανακλάται, ενώ ένα άλλο απορροφάται προκαλώντας διέγερση των ατόμων του υλικού και την ταλάντωση τους. Κάθε υλικό απορροφάει ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος, ανάλογα με το είδος του υλικού και τους δεσμούς που σχηματίζουν τα άτομα του. Συνεπώς, το φάσμα της απορροφώμενης ακτινοβολίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό της χημικής σύστασης του υλικού, τον προσδιορισμό χημικών στοιχείων και χαρακτηριστικών ομάδων που περιέχονται στο δείγμα.



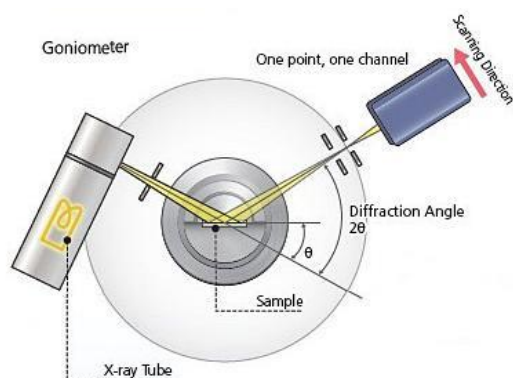
Τα κύρια μηχανήματα που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη φασματομετρία περιλαμβάνουν μια πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας, συμβολόμετρο (interferometer Michelson), διαχωριστή δέσμης (beamsplitter), δυο κάτοπτρα, και τέλος ανιχνευτή για την καταγραφή της απορροφώμενης ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα, μια πηγή παράγει υπέρυθρη ακτινοβολία που οδηγείται προς το διαχωριστή φάσης, όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός της σε δύο οπτικές ακτίνες. Η μια από αυτές κατευθύνεται προς σταθερό κάτοπτρο και η άλλη προς κινητό κάτοπτρο που είναι κάθετο του σταθερού, και μπορεί να μετακινείται σε σταθερή απόσταση από το διαχωριστή δέσμης. Οι δέσμες ανακλώνται στις επιφάνειες των αντίστοιχων κατόπτρων και επιστρέφουν στο διαχωριστή όπου συνδυάζονται σε μια ακτίνα που κατευθύνονται προς το δείγμα. Μετά την αλληλεπίδραση του με το δείγμα,

η ακτινοβολία διέρχεται από ανιχνευτή, όπου πραγματοποιείται η μέτρησή της από τις μεταβολές που παρατηρούνται στις ιδιότητες του ανιχνευτή.

Οι ανιχνευτές υπέρυθρης ακτινοβολίας διακρίνονται σε θερμικούς ανιχνευτές, οι οποίοι θερμαίνονται κατά την αλληλεπίδρασή τους με την ακτινοβολία, με αποτέλεσμα τη μεταβολή σε φυσικές και χημικές τους ιδιότητες που μπορούν να μετρηθούν. Αντίστοιχα, οι κβαντικοί ή ανιχνευτές φωτονίων, αντιδρούν με την ακτινοβολία παράγοντας ηλεκτρικά φορτία με αποτέλεσμα τη δημιουργία τάσης ή μεταβολής στην αντίσταση του.

Από τις μετρήσεις του ανιχνευτή προκύπτει συμβολογράφημα που καταγράφει τη μεταβολή της απόκρισης του ανιχνευτή και πιο συγκεκριμένα της έντασης συναρτήσει του χρόνου, καθώς μεταβάλλεται η θέση του κινητού κάτοπτρου. Εφαρμόζεται μετασχηματισμός Fourier για τη μετατροπή του συμβολογραφήματος στο φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας και την αναπαράσταση της έντασης συναρτήσει της συχνότητας που θα χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση του υπό μελέτη δείγματος και τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών ομάδων, χημικών ενώσεων και δεσμών που σχηματίζουν τα άτομα που το απαρτίζουν.

3.3.5 Ορυκτολογική Ανάλυση



Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, χρησιμοποιώντας περιθλασίμετρο ακτίνων Χ (XRD) τύπου D-8 Advance της εταιρείας Bruker, για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής και κύριων ορυκτών φάσεων του υλικού. Αποτελεί ποσοτική και ποιοτική ανάλυση, που στηρίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Χ πάνω σε πλεγματικά επίπεδα των υπό μελέτη δειγμάτων και στον προσδιορισμό εσωτερικών διαστημάτων των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος. Οι ακτίνες που χρησιμοποιούνται έχουν μήκος κύματος 10^{-8} με 10^{-10} m και αντίστοιχες συχνότητες $3 \cdot 10^{16}$ με $3 \cdot 10^{19}$ Hz. Κατά την επεξεργασία του υλικού, πραγματοποιήθηκε κονιοποίηση του δείγματος με γουδί από αχάτη, μέχρι να αποκτήσει κατάλληλη κοκκομετρία μικρότερη των 20 μ m. Στη συνέχεια, επιλέχθηκε μικρή ποσότητα από το υλικό που προέκυψε και τοποθετήθηκε σε γυάλινη αντικειμενοφόρο πλάκα όπου, διαλύθηκε με μικρή ποσότητα από απιονισμένου νερού, με σκοπό τη συγκόλλησή του μετά από εξάτμιση της επιπλέον υγρασίας. Στη συνέχεια, ο δειγματοφορέας που περιέχει το υλικό εισάχθηκε εντός του περιθλασιμέτρου όπου πραγματοποιήθηκε η ανάλυσή του.

Η διάταξη του περιθλασίμετρου περιλαμβάνει πηγή ακτινοβολίας ακτίνων Χ, που προσπίπτει στην επιφάνεια του υπό μελέτη δείγματος και ανακλάται. Για τις απαραίτητες μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ανιχνευτής, ο οποίος εκτελεί κυκλική τροχιά γύρω από το δείγμα και καταγράφει τις γωνίες στις οποίες τα πλεγματικά επίπεδα ανακλούν τις ακτίνες που παράγει η πηγή, καθώς και την ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας.

Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν προέκυψε το ακτινοδιάγραμμα του συγκεκριμένου υλικού, στο οποίο προβάλλονται η ένταση της απορροφούμενης ακτινοβολίας ως προς τη γωνία 2θ . Τα δεδομένα του ακτινοδιαγράμματος συγκρίθηκαν με πρότυπες ορυκτές φάσεις από τη βιβλιογραφία, με σκοπό τον καθορισμό των ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος. Παράλληλα, από την ερμηνεία του ακτινοδιαγράμματος προέκυψαν πληροφορίες αναφορικά με τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά του υλικού. Συγκεκριμένα, από το ύψος των κορυφών απορρόφησης υπολογίστηκε το ποσοστό στο οποίο συμμετέχει η ορυκτή φάση στο δείγμα, ενώ αντίστοιχα

από τη θέση της γωνίας Bragg 2θ , προέκυψαν συμπεράσματα σχετικά με την κρυσταλλική δομή της συγκεκριμένης ορυκτολογικής φάσης. Παράλληλα, από το πλάτος (στο ήμισυ της κορυφής απορρόφησης) (FWHM) προέκυψαν συμπεράσματα σχετικά με το μέγεθος των κόκκων της ορυκτής φάσης.

3.3.6 Χημική Ανάλυση σε κύρια ανόργανα στοιχεία και ιχνοστοιχεία

Για τη χημική ανάλυση της τέφρας των δειγμάτων σε κύρια ανόργανα στοιχεία εφαρμόστηκε φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών Χ (XRF), καθώς και φασματομετρία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος ICP για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης τους σε ιχνοστοιχεία. Παρακάτω ακολουθεί εκτεταμένη περιγραφή των διεργασιών .

Φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών Χ (XRF)

Η χημική ανάλυση των κύριων στοιχείων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης, Οργανικής Γεωχημείας και Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης, εφαρμόζοντας τη μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτινών Χ (XRF). Κατά τη μέθοδο αυτή πηγή ακτινών Χ χρησιμοποιείται για τη διέγερση των ατόμων των δειγμάτων, καθώς και ανιχνευτής που καταγράφει τη δευτερογενή ακτινοβολία που παράγεται, καθώς τα διεγερμένα ηλεκτρόνια του δείγματος επιστρέφουν σε κατάσταση ισορροπίας. Από τα μήκη κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και τη σύγκρισή τους με φάσματα απορρόφησης κάθε στοιχείου, καθορίζονται τα περιεχόμενα στο δείγμα στοιχεία, ενώ από τη μελέτη της έντασης και του ύψους των κορυφών προκύπτουν συμπεράσματα για την ποσότητα των περιεχόμενων στοιχείων.

Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICPPS)

Στα πλαίσια της ανάλυσης των δειγμάτων σε ιχνοστοιχεία πραγματοποιήθηκε φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP PS), στο Εργαστήριο Αποκατάστασης Εδαφών Υδρογεωχημικής Μηχανικής του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, χρησιμοποιώντας εξοπλισμό της εταιρίας Agilenttechnologies (ICP-MS 7500 cx) για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των δειγμάτων στα στοιχεία (Cr, Ti, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Pb). Αντιπροσωπευτική ποσότητα 0.2 g διαλύεται σε 9 mL νιτρικού οξέος HNO₃, τοποθετείται σε σκεύος χαλαζία και μετά τη θέρμανσή πραγματοποιείται διήθηση και εισαγωγή στη συσκευή ICP. Πηγή ιόντων υψηλής θερμοκρασίας χρησιμοποιείται για τη διάσπαση και ιονισμό του υπό μελέτη δείγματος, το οποίο στη συνέχεια κατευθύνεται προς αναλυτή μάζας που ανιχνεύει τα διερχόμενα ιόντα και τα κατατάσσει με βάση τη μάζα προς το φορτίο τους. Από την καταγραφή του αριθμού των ιόντων που αντιστοιχεί σε κάθε τιμή m/z προκύπτουν οι τελικές συγκεντρώσεις των στοιχείων σε mg/L και µg/L.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων

Πίνακας 4.1. Προσεγγιστική ανάλυση δειγμάτων (% επί ξηρού)

ΔΕΙΓΜΑ	Υγρασία*	Πτητικά	Μόνιμος Άνθρακας	Τέφρα
Κληματίδες	5.8	77.9	19.1	3.0
Πυρήνας ροδάκινου	11.1	76.3	23.1	0.6
Κέλυφος αμύγδαλου	9.7	73.0	20.9	6.1
Κέλυφος καρυδιού	9.7	76.8	20.3	2.9
Κοπριά	16.2	51.9	17.0	31.1

* αεροξηρανθέν

** ως έχει

Χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε για τα δείγματα της αρχικής βιομάζας προκύπτουν τα ποσοστά υγρασίας, μόνιμου άνθρακα και τέφρας των αρχικών δειγμάτων. Η υγρασία των περισσότερων δειγμάτων βρίσκεται σε χαμηλά ποσοστά που κυμαίνονται από 6 – 11% του αρχικού δείγματος, ενώ το ποσοστό υγρασίας του δείγματος κοπριάς είναι αισθητά μεγαλύτερο. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με άλλες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί και γενικότερα την υπάρχουσα βιβλιογραφία για τη βιομάζα. [2]

Τα πτητικά συστατικά καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων και προσεγγίζουν τις τιμές που αναμένονται από τη βιβλιογραφία (76-86%). Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα κοπριάς, που περιέχει αρκετά λιγότερα πτητικά συστατικά 52%, τιμή που είναι ωστόσο αντιπροσωπευτική της κατηγορίας βιομάζας που ανήκει. [4]

Η περιεχόμενη τέφρα των υλικών βιομάζας αγροτικής προέλευσης παραμένει σε χαμηλά ποσοστά, έως 6% στην περίπτωση του αμυγδάλου, και σε αποδεκτά επίπεδα που δε δημιουργούν προβλήματα στη διαχείριση και εφαρμογή της βιομάζας. Σε αντίθεση, τα δείγματα κοπριάς χαρακτηρίζονται από υψηλά ποσοστά τέφρας, συγκρίσιμα με άλλα παρόμοια υλικά ζωικής προέλευσης.[5]

Πίνακας 4.2. Στοιχειακή ανάλυση και θερμογόνο δύναμη δειγμάτων (% επί ξηρού)

ΔΕΙΓΜΑ	C	H	N	S	O	Cl	Τέφρα	ΑΘΔ* (MJ/kg)
Κληματίδες	46.4	6.2	0.9	0.06	43.4	0.06	3.0	18.6
Πυρήνας ροδάκινου	49.3	6.0	1.2	-	42.9	<0.001	0.6	19.8
Κέλυφος αμύγδαλου	53.6	6.2	0.4	-	33.7	<0.001	6.1	21.4
Κέλυφος καρυδιού	47.1	6.0	1.0	-	43.0	0.001	2.9	19.1
Κοπριά	35.8	5.3	3.6	1.50	20.0	2.70	31.1	15.1

*Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη

Ο άνθρακας και το οξυγόνο αποτελούν τα χημικά στοιχεία που εμφανίζονται με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στα δείγματα αρχικής βιομάζας με τιμές που κυμαίνονται από (44-54%) και (33-46%) αντίστοιχα, με τα αποτελέσματα αυτά να προσεγγίζουν τιμές που έχουν προκύψει από αντίστοιχες μελέτες αγροτικών υπολειμμάτων.

Όπως παρουσιάζεται στον παραπάνω πίνακα η συγκέντρωση των δειγμάτων σε θείο παραμένει χαμηλή, αποτρέποντας φαινόμενα διάβρωσης και εκπομπές οξειδίων του θείου (SO_x) κατά την καύση τους. Από τα δείγματα που εξετάστηκαν η κοπριά παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε θείο, παρόμοια τιμή με άλλες βιομάζες ίδιας προέλευσης. [4]

Η συγκέντρωση των υπό μελέτης υλικών βιομάζας σε χλώριο δεν υπερβαίνει το 0.1% , συνεπώς δεν αναμένονται φαινόμενα διάβρωσης και εκπομπών HCl. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα κοπριάς, όπου τα υψηλά ποσοστά χλωρίου σε συνδυασμό με την αναλογία S/Cl αναμένεται να προκαλέσει προβλήματα κατά τη χρήση του, και πιθανόν να χρειάζεται επιπλέον επεξεργασία.

Τα ποσοστά αζώτου θεωρούνται αρκετά υψηλά, ιδιαίτερα στο δείγματος κοπριάς που υπερβαίνουν το 0.6%, που αποτελεί οριακή τιμή πάνω από την οποία η χρήση της βιομάζας μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητες εκπομπές διοξειδίων του αζώτου NO_x κατά την καύση της.

4.2 Επίδραση Θερμοκρασίας και Χρόνου Παραμονής στην Απόδοση των Προϊόντων Πυρόλυσης

Στα πλαίσια της μελέτης των αποτελεσμάτων που προκαλεί η μεταβολή της θερμοκρασίας στα παραγόμενα προϊόντα της πυρόλυσης, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων πυρόλυσης για θερμοκρασίες 400°, 500°, 600° και 700° C. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης ευνοούν την παραγωγή πτητικών συστατικών, όπως αέριο και συμπύκνωμα εις βάρος του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας απελευθερώνονται τα πτητικά συστατικά που περιέχονται στη βιομάζα, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης σε συμπύκνωμα ενώ το παραγόμενο βιοεξανθράκωμα εμπλουτίζεται σε άνθρακα. Η παραγωγή εξανθρακωμάτων ξεκινά περίπου σε θερμοκρασίες πυρόλυσης 350° C, με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης να ευνοούν την παραγωγή στερεών προϊόντων. Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας, πραγματοποιείται διάσπαση της κυτταρίνης και ημικυτταρίνης που αποτελούν κύρια πηγή πτητικών συστατικών, καθώς μόνο ένα μέρος τους της τάξης του 8-15% μετατρέπεται σε εξανθράκωμα. Σε χαμηλότερους ρυθμούς θέρμανσης δεν πραγματοποιούνται δευτερογενείς αντιδράσεις και η περιορισμένη θερμική διάσπαση ευνοεί την παραγωγή εξανθρακωμάτων. Αντίθετα, οι υψηλότεροι ρυθμοί θέρμανσης ευνοούν την παραγωγή αέριων και υγρών προϊόντων της πυρόλυσης.

Με την αύξηση του χρόνου παραμονής του δείγματος στη μέγιστη θερμοκρασία πυρόλυσης παρατηρείται μια μικρή μείωση στην απόδοση του παραγόμενου εξανθρακώματος που συνοδεύεται με αντίστοιχη αύξηση των πτητικών συστατικών. Ωστόσο καθώς η μεταβολή της απόδοσης που παρουσιάστηκε για χρόνους παραμονής 30, 60 και 90 λεπτών στη μέγιστη θερμοκρασία ήταν περιορισμένη, για αυτό το λόγο τα πειράματα της πυρόλυσης πραγματοποιήθηκαν για χρόνο παραμονής 30 λεπτών.

Πίνακας 4.3. Επίδραση θερμοκρασίας στην απόδοση των εξανθρακωμάτων (% επί ξηρού)

ΔΕΙΓΜΑ	Θερμοκρασία Πυρόλυσης (°C)	Εξανθράκωμα	Συμπύκνωμα	Αέριο
Κληματίδες	400	32.2	27.6	40.2
	500	31.2	27.0	41.8
	600	29.5	26.1	44.4
	700	27.1	25.6	47.3
Πυρήνας ροδάκινου	400	35.6	39.9	24.5
	500	31.2	42.0	26.8
	600	29.2	43.9	26.9
	700	28.9	44.1	27.0
Κέλυφος αμύγδαλου	400	34.8	40.9	24.3
	500	29.4	46.3	24.3
	600	27.9	47.1	25.0
	700	25.8	47.2	27.0
Κέλυφος καρυδιού	400	36.2	40.6	23.2
	500	29.8	46.7	23.5
	600	28.1	47.1	24.8
	700	26.9	48.1	25.0
Κοπριά	400	57.2	14.7	28.1
	500	53.7	18.3	28.0
	600	49.9	22.2	27.8
	700	48.0	25.5	26.5

4.3 Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση Εξανθρακωμάτων συναρτήσει της Θερμοκρασίας Πυρόλυσης.

Από τον Πίνακα 4.4 παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης το βιοεξανθράκωμα εμπλουτίζεται σε άνθρακα, ο οποίος παραμένει στο στερεό υπόλειμμα υπό τη μορφή σταθερών αρωματικών ενώσεων, ενώ το οξυγόνο και υδρογόνο που περιέχει η αρχική τροφοδοσία βιομάζας τείνει να απελευθερώνεται από το στερεό υπό τη μορφή απαερίων. Ακόμα και σε πυρόλυση υψηλών θερμοκρασιών ποσότητες των στοιχείων αυτών μπορούν να παραμείνουν στην επιφάνεια των εξανθρακωμάτων δημιουργώντας λειτουργικές ομάδες. Επιπλέον, τα ανόργανα συστατικά δεν διασπώνται κατά την πυρόλυση σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό τους στο στερεό υπόλειμμα και τη συγκέντρωσή τους στο εξανθράκωμα με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης.

Πίνακας 4.4. Επίδραση θερμοκρασίας στην στοιχειακή ανάλυση των εξανθρακωμάτων (% επί ξηρού)

ΔΕΙΓΜΑ	Θερμοκρασία Πυρόλυσης (°C)	Τέφρα	C	H	N	S	O	ΑΘΔ (MJ/kg)	pH
Κληματίδες	400	8.3	67.9	3.5	1.3	-	19.0	20.2	
	500	9.9	76.1	2.9	1.3	-	9.8	30.9	
	600	10.0	79.8	2.0	1.3	-	6.9	31.4	
	700	11.0	80.3	1.3	1.2	-	6.2	30.9	10.35
Πυρήνας ροδάκινου	400	0.79	71.4	3.7	1.7	-	22.4	25.6	
	500	0.85	70.0	2.9	1.4	-	24.8	23.7	
	600	0.88	69.9	2.2	1.1	-	25.9	22.6	
	700	1.27	69.2	1.6	1.0	-	26.9	21.4	10.4
Κέλυφος αμύγδαλου	400	4.2	73.6	3.7	1.1	-	17.4	28.2	
	500	4.4	78.9	3.0	1.0	-	12.7	29.8	
	600	4.7	82.6	2.2	0.96	-	9.5	30.6	
	700	5.6	83.8	1.5	1.0	-	8.1	30.6	9.67
Κέλυφος καρυδιού	400	2.4	69.4	3.0	0.77	-	25.1	24.1	
	500	2.7	70.5	3.0	0.81	-	23.0	24.9	
	600	2.8	78.0	2.2	0.82	-	16.2	27.4	
	700	3.9	83.5	1.5	0.70	-	10.4	29.6	
Κοπριά	400	41.3	40.7	2.5	3.1	0.38	12.0	25.3	
	500	49.3	41.4	1.5	2.6	0.36	4.8	29.3	
	600	51.1	41.1	1.1	2.4	0.36	3.9	29.3	
	700	53.0	44.0	0.8	1.7	0.21	0.3	33.1	11.65

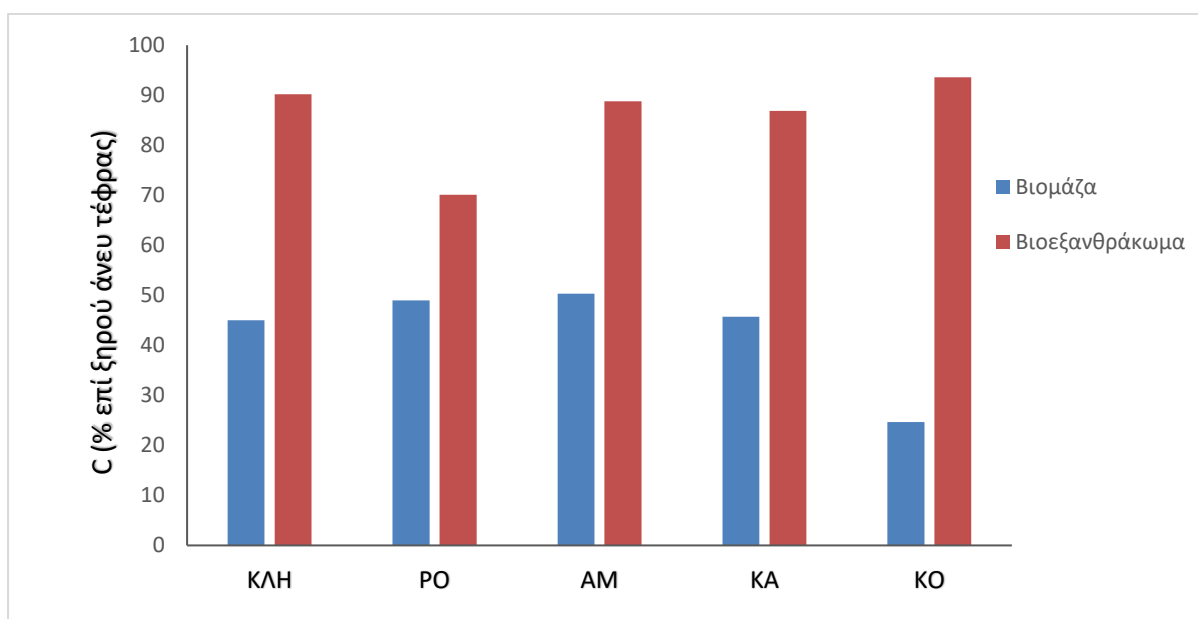
Το αποτελέσματα δείχνουν ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας ο άνθρακας τείνει να παραμένει στο στερεό υπόλειμμα, ενώ τα αντίστοιχα πτητικά συστατικά της βιομάζας όπως υδρογόνο, άζωτο, θείο και οξυγόνο απελευθερώνονται από το δείγμα και συγκεντρώνονται στην αέρια φάση που δημιουργείται. Όπως υποδεικνύουν τα παραπάνω δεδομένα το υδρογόνο και το άζωτο στο δείγμα μειώνονται, ενώ παρατηρείται ραγδαία μείωση του οξυγόνου με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Η ελάττωση της περιεκτικότητας των εξανθρακωμάτων σε οξυγόνο και υδρογόνο σχετίζεται με τη σχάση των ασθενέστερων δεσμών της δομής τους [11] που υποδεικνύεται από ελάττωση στην ένταση των δεσμών ασθενέστερων λειτουργικών ομάδων CH_3 , NH , OH , με ταυτόχρονη αύξηση των ισχυρών δεσμών $C-H$ στην περιοχή των $600\text{ με }800\text{ cm}^{-1}$ που υποδηλώνει σταθεροποίηση αρωματικών και ετεροαρωματικών ενώσεων. [12]

Τα εξανθρακώματα που παράγονται χαρακτηρίζονται ως βασικά, με τις τιμές pH τους να κυμαίνονται από 9.6 για τα κελύφη αμυγδάλου μέχρι και 10.6 στην περίπτωση του δείγματος κοπριάς. Τα δείγματα αυτά παρουσιάζουν και την μεγαλύτερη ικανότητα ανταλλαγής ιόντων CEC που προσεγγίζει τα 390 (mmol/kg) . Αποτελεί μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες για την δέσμευση θρεπτικών χημικών στοιχείων και ρύπων στο έδαφος.

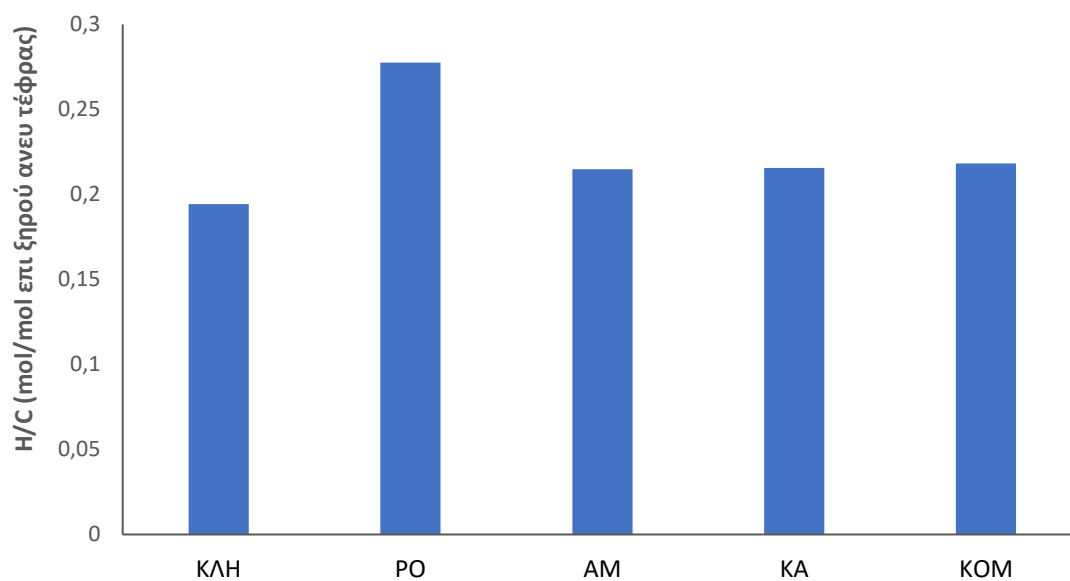
Πίνακας 4.5. Επίδραση θερμοκρασίας στην στοιχειακή ανάλυση των εξανθρακωμάτων (% επί ξηρού άνευ τέφρας)

ΔΕΙΓΜΑ	Θερμοκρασία Πυρόλυσης (°C)	Τέφρα	C	H	N	S	O	ΑΘΔ (MJ/kg)
Κληματίδες	400	8.3	74.0	3.8	1.41		20.8	22.0
	500	9.9	84.5	3.2	1.44		10.9	34.3
	600	10.0	88.7	2.2	1.44		7.7	34.8
	700	11.0	90.2	1.5	1.34		6.9	34.7
Πυρήνας ροδάκινου	400	0.79	71.9	3.7	1.71		22.7	25.8
	500	0.85	70.6	2.9	1.41		25.1	23.9
	600	0.88	70.5	2.2	1.11		26.2	22.8
	700	1.27	70.1	1.6	1.01		27.3	21.7
Κέλυφος αμύγδαλου	400	4.2	76.8	3.9	1.14		18.2	29.4
	500	4.4	82.5	3.1	1.04		13.4	31.2
	600	4.7	86.7	2.3	1.00		10.0	32.1
	700	5.6	88.8	1.6	1.05		8.6	32.4
Κέλυφος καρυδιού	400	2.4	71.1	3.1	0.79		25.0	24.7
	500	2.7	72.4	3.1	0.83		23.7	25.6
	600	2.8	80.2	2.3	0.84		16.7	28.2
	700	3.9	86.9	1.6	0.73		10.8	30.8
Κοπριά	400	41.3	69.3	4.2	5.28	0.65	20.4	43.1
	500	49.3	81.6	2.9	5.12	0.71	9.7	57.8
	600	51.1	84.0	2.2	4.90	0.73	8.2	59.9
	700	53.0	93.6	1.7	0.79	0.45	3.5	70.4

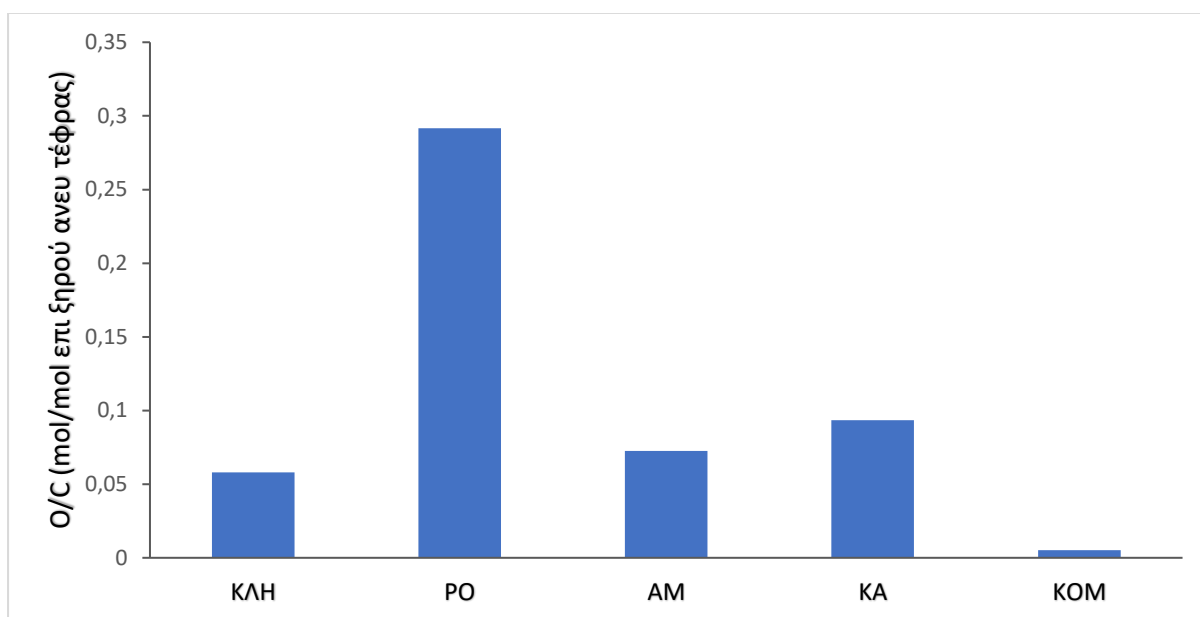
Ο υπολογισμός των ατομικών αναλογιών H/C, O/C και N/O μπορεί να παρέχει σημαντικές πληροφορίες αναφορικά με τα υπό μελέτη εξανθρακώματα. Οι αναλογίες H/C, O/C και N/C έχουν πτωτική τάση με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης υποδηλώνοντας τη σταδιακή ανθρακοποίηση της εξανθρακώματος. Οι λόγοι H/C και O/C είναι αντιστρόφως ανάλογοι της αρωματικότητας του δείγματος που με τη σειρά της υποδηλώνει τη σταθερότητά του. Ο λόγος O/C εφαρμόζεται για τον υπολογισμό της αντίστασης τους στη μικροβιακή επίδραση, πιο συγκεκριμένα, εξανθρακώματα με λόγους από 0.32 έως 0.72 παρουσιάζουν χρόνους ημιζωής που κυμαίνονται από 500 έως 100 ετών. [13]



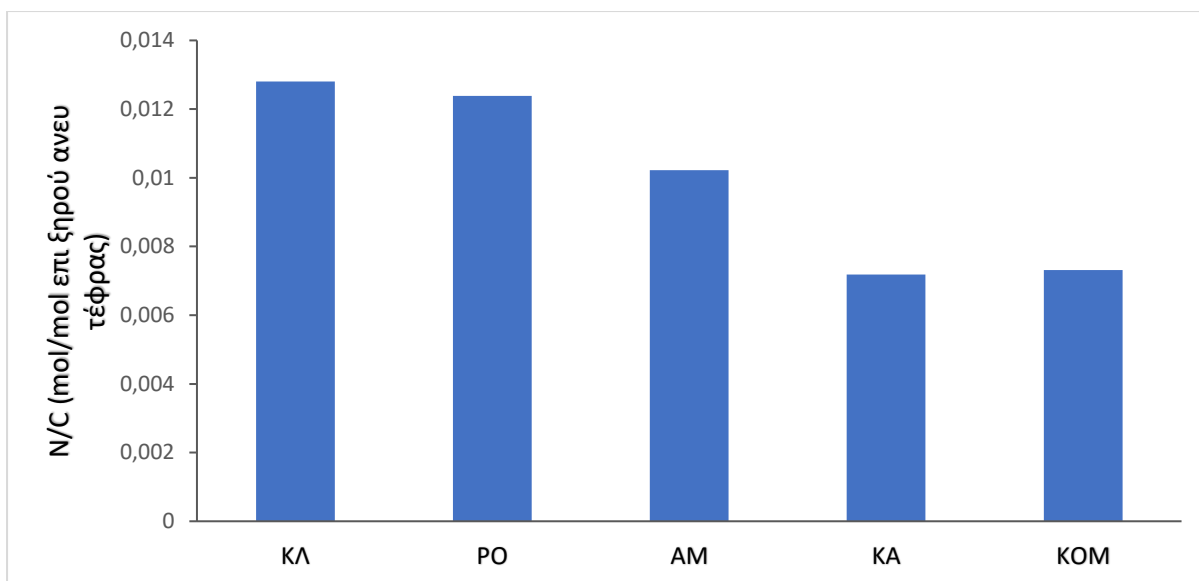
Σχήμα 4.1 Ποσοστιαίος άνθρακας στα δείγματα βιομάζας και εξανθρακωμάτων.



Σχήμα 4.2 Λόγος H/C των εξανθρακωμάτων.



Σχήμα 4.3 Λόγος O/C των εξανθρακωμάτων.



Σχήμα 4.4 Λόγος N/C στα εξανθρακώματα.

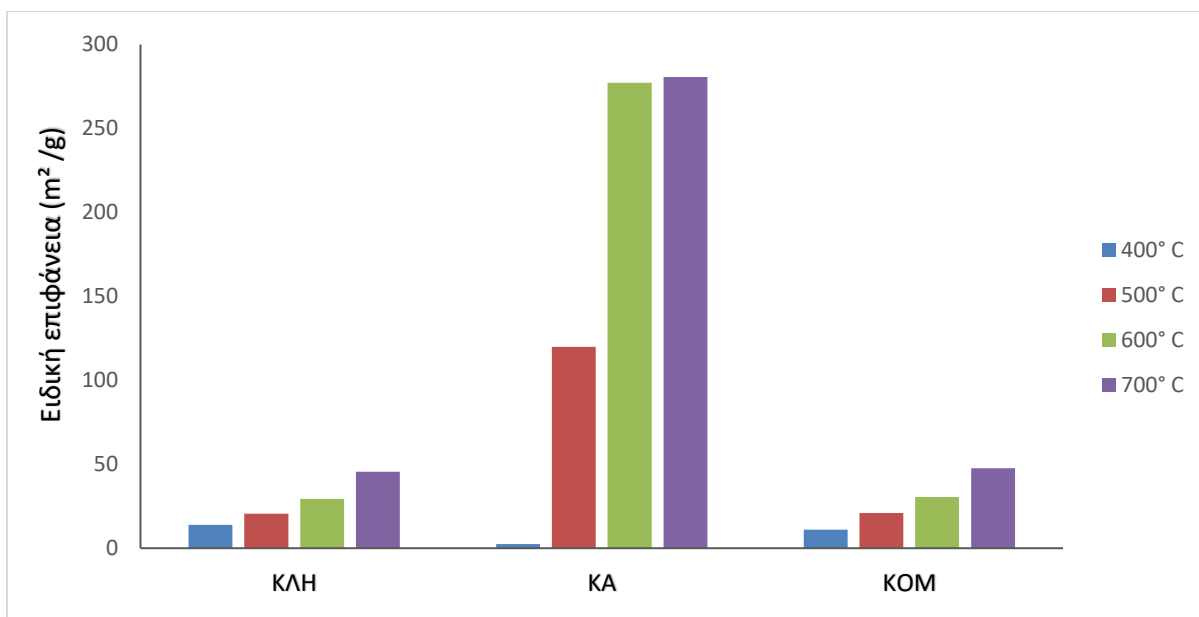
Από τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης και τα Διαγράμματα 4.1 – 4.2 ο λόγος H/C παίρνει παρόμοιες τιμές για όλα τα δείγματα που κυμαίνονται από 0.19 για το εξανθράκωμα κληματίδων μέχρι και 0.27 για τον πυρήνα ροδάκινου. Αντίστοιχα, οι λόγοι O/C είναι περιορισμένοι για τα υπό μελέτη δείγματα, με εξαίρεση το ροδάκινο όπου η τιμή του λόγου αυτού προσεγγίζει το 0.29. Με βάση τα δεδομένα αυτά, αλλά και όσα αναφέρθηκαν παραπάνω για τις αναλογίες αυτές, το εξανθράκωμα του ροδάκινου είναι λιγότερο αρωματικό σε σχέση με τα άλλα υλικά, με την κοπριά να εμφανίζει τη μεγαλύτερη αρωματικότητα.

4.4 Δομή και Φυσικοχημικές Ιδιότητες Εξανθρακωμάτων συναρτήσει της Θερμοκρασία Πυρόλυσης

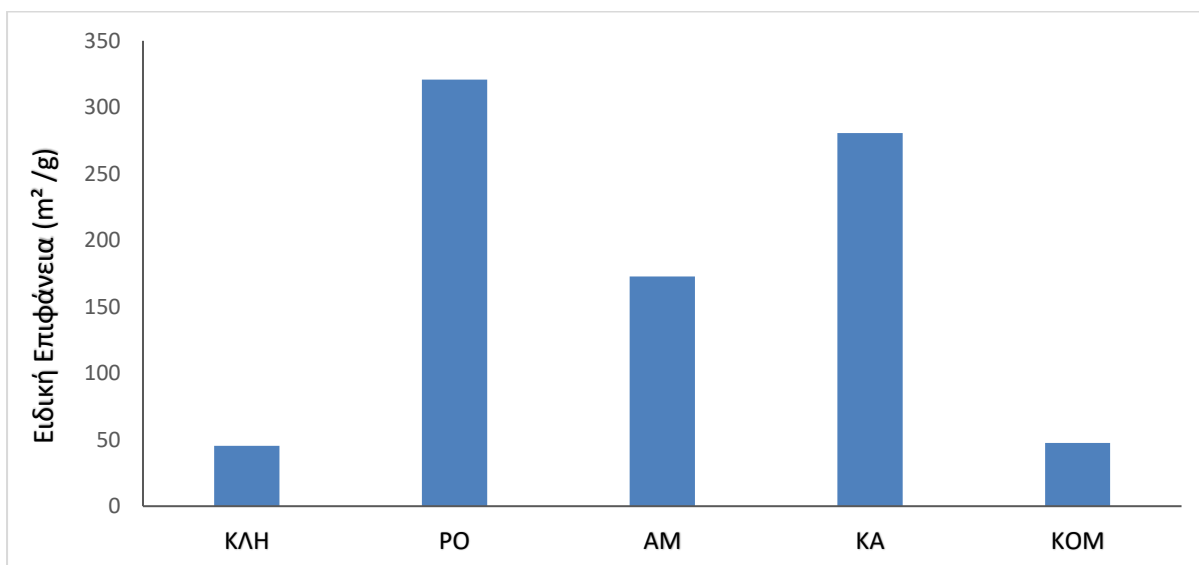
Στα πλαίσια της μελέτης των ιδιοτήτων του εξανθρακώματος πραγματοποιήθηκε μέτρηση της ειδικής επιφάνειας τους στο εύρος θερμοκρασιών 400° με 700° C. Παρακάτω παραβάλλονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της αύξησης της θερμοκρασίας πυρόλυσης στη μεταβολή της ειδικής επιφάνειας του δείγματος, του όγκου και μεγέθους τον πόρων, καθώς και του pH των εξανθρακωμάτων.

Πίνακας 4.6. Επίδραση θερμοκρασίας στη δομή και το pH των εξανθρακωμάτων

ΔΕΙΓΜΑ	Θερμοκρασία Πυρόλυσης (°C)	Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)	Όγκος Μικροπόρων x10 ² (cm ³ /g)	Μέσο Μέγεθος Πόρων (Å)	pH	CEC (mmol/kg)
Κληματίδες	400	14.0	1.8	48	10.33	
	500	20.5	2.4	49	10.34	
	600	29.4	3.0	48	10.35	
	700	45.5	5.0	48	10.35	351.3
Πυρήνας ροδάκινου	400	2.3	0.4	69	7.98	
	500	148.9	12.0	33	8.97	
	600	348.9	21.0	24	9.96	
	700	320.8	17.5	22	10.40	276.5
Κέλυφος αμύγδαλου	400	2.0	0.4	74	10.12	
	500	57.0	5.3	36	9.71	
	600	156.5	10.4	26	9.68	
	700	172.7	11.5	27	9.67	390.4
Κέλυφος καρυδιού	400	2.5	0.4	67	10.03	
	500	120.0	8.2	31	10.14	
	600	277.2	16.0	23	10.17	
	700	280.7	16.2	23	10.29	172.2
Κοπριά	400	11.0	2.0	64	10.20	
	500	21.0	2.7	57	10.23	
	600	30.4	3.3	45	10.52	
	700	47.6	4.4	37	11.65	389.6



Σχήμα 4.5 Ειδική επιφάνεια συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης.



Σχήμα 4.6 Ειδική επιφάνεια εξανθρακωμάτων.

Ειδική Επιφάνεια

Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης τα εξανθρακώματα έχουν αρκετά χαμηλότερες ειδικές επιφάνειες, που δεν υπερβαίνουν τα 14 m²/g, στην περίπτωση των κληματίδων. Ωστόσο, παρατηρείται ραγδαία αύξηση της ειδικής επιφάνειας του τελικού στερεού προϊόντος με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, με αποτέλεσμα τα εξανθρακώματα να αποκτούν υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας που φτάνει έως και τα 320 m²/g για τους πυρήνες ροδάκινου. Η ειδική επιφάνεια των εξανθρακωμάτων της κοπριάς είναι αρκετά χαμηλή, παρόμοια με άλλα υλικά ζωικής προέλευσης. Ο όγκος των μικροπόρων εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά με την ειδική επιφάνεια.

Η μεταβολή της ειδικής επιφάνειας συνδέεται με τη δημιουργία κενών στο βιοεξανθράκωμα, καθώς τα πτητικά συστατικά της βιομάζας διασπώνται και διαφεύγουν από το στερεό υπόλειμμα με τη μορφή αερίων. Με την αύξηση της θερμοκρασίας άνω των 700° C μπορεί να παρατηρηθεί μείωση της ειδικής επιφάνειας σε ορισμένα βιοεξανθράκωματα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο λιώσιμο της περιεχόμενης τέφρας η οποία θα καταλαμβάνει το κενό χώρο των πόρων του στερεού υλικού. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι ο χρόνος παραμονής του υλικού στη μέγιστη θερμοκρασία πυρόλυσης επηρεάζει τα χαρακτηριστικά του τελικού εξανθράκωματος. Πιο συγκεκριμένα, μεγάλοι χρόνοι παραμονής συχνά προκαλούν διάσπαση των τοιχωμάτων των πόρων με αποτέλεσμα τη διεύρυνσή τους και αύξηση της ειδικής επιφάνειας του παραγόμενου εξανθράκωματος. [14]

pH

Όπως παρουσιάζεται στον παραπάνω πίνακα, η τιμή του pH των εξανθράκωμάτων βιομάζας παρουσιάζει μικρή αύξηση με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης ή παραμένει σταθερή, όπως στην περίπτωση των δειγμάτων από κληματίδες και κελύφη καρδιού.

Θερμογόνος δύναμη

Η θερμογόνος δύναμη των εξανθράκωμάτων παρουσιάζει αυξητική τάση ανάλογη με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Εξαίρεση αποτελεί το εξανθράκωμα από πυρήνες ροδάκινου όπου η θερμογόνος δύναμη μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης και πιθανόν να σχετίζεται με τη μείωση του περιεχόμενου άνθρακα και υδρογόνου του δείγματος που παρατηρείται με αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης.

Επιπλέον, τα εξανθράκωματα κατά κανόνα διαθέτουν μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη συγκριτικά με αυτή των αρχικών δειγμάτων βιομάζας από την οποία προέρχονται. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην απώλεια των ελαφρύτερων συστατικών της βιομάζας που χαρακτηρίζονται από χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης πραγματοποιείται αποδόμηση και απελευθέρωση της κυτταρίνης και ημικυτταρίνης που έχουν μικρότερη ενεργειακή πυκνότητα συγκριτικά με τη λιγνίνη, που τείνει να παραμένει στο στερεό υπόλειμμα. Ως αποτέλεσμα, για υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης παρατηρείται παραγωγή βιοεξανθράκωμάτων με αυξημένες τιμές θερμογόνου δύναμης.

Σε ορισμένα εξανθράκωματα παρατηρείται μείωση της θερμογόνου δύναμης σε θερμοκρασίες άνω των 600° C, όπως τα δείγματα κληματίδων και πυρήνων ροδάκινου. Το φαινόμενο αυτό έχει συνδεθεί με την αναμόρφωση της ανθρακικής δομής, καθώς και την απώλεια του υδρογόνου του εξανθράκωματος που πραγματοποιείται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες πυρόλυσης. [15]

4.5 Χημικές Αναλύσεις σε Επιλεγμένα Εξανθρακώματα για Πιθανή Χρήση σε Ρυπασμένα Εδάφη και Ύδατα

4.5.1 Χαρακτηριστικές οργανικές ομάδες

Στα πλαίσια της μελέτης των εξανθρακωμάτων εφαρμόστηκε ανάλυση φάσματος υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), για τον καθορισμό των χημικών ενώσεων που περιέχονται στα δείγματα, όπως περιεγράφηκε στο Κεφάλαιο 3.

Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρατηρείται απουσία απορρόφησης για το εύρος συχνοτήτων $500-1200\text{ cm}^{-1}$ για όλα τα δείγματα με εξαίρεση το καρύδι και την κοπριά στο εύρος $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ που υποδεικνύει την ύπαρξη αλειφατικών αιθέρων αλκοολών ή και αρωματικών δακτυλίων. Επιπλέον, η κοπριά εμφανίζει απορρόφηση στα εύρη $500-700\text{ cm}^{-1}$ που σχετίζεται με δεσμούς C-H από ολεφίνες ή αρωματικές ενώσεις και $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ που σχετίζονται με δεσμούς C-C, C-O και C-OH από αιθέρες αλκοόλες ή αρωματικούς δακτυλίους. Στο εύρος $1300-1600\text{ cm}^{-1}$ το εξανθράκωμα του ροδάκινου εμφάνισε δεσμούς C-O καθώς και OH από φαινόλες.

Στα εύρη συχνοτήτων $1600-1650\text{ cm}^{-1}$ και $1650-1700\text{ cm}^{-1}$, όλα τα δείγματα εμφανίζουν απορρόφηση υποδηλώνοντας την ύπαρξη δεσμών C=C αρωματικών ενώσεων και C=O καρβονυλικών ομάδων. Τέλος, η απορρόφηση που παρατηρείται για τα εύρη συχνοτήτων $2500-3500\text{ cm}^{-1}$ σε όλα τα δείγματα πιθανόν να οφείλεται σε ομάδες υδροξυλίου -OH που περιέχονται σε αυτά.

Πίνακας 4.8. Χημικοί δεσμοί από ανάλυση FTIR στα επιλεγμένα εξανθρακώματα (700°C)

Αριθμός Κύματος (cm^{-1})/ Χημικοί Δεσμοί	Κληματίδες	Πυρήνας ροδάκινου	Κέλυφος αμυγδάλου	Κέλυφος καρυδιού	Κοπριά
500-700 C-H από ολεφίνες ή αρωματικές ενώσεις					666
1000-1100 C-O, C=O από αλειφατικούς αιθέρες, αλκοόλες ή αρωματικούς δακτυλίου				1078	1046
1100-1200 C-O, C-C, C-OH από αιθέρες, αλκοόλες ή αρωματικούς δακτυλίου					1114 1146 1156
1200-1250 C-O, O-H από αρωματικές ή - COOH ομάδες, P=O			1236		1234
1250-1300 C-O από αλκοόλες ή εστέρες	1294		1290	1294	
1300-1350 C-O από καρβοξυλικό ανιόν ή - OH από φαινόλες		1336			
1400-1500 C-H, C=O, C=C από αρωματικές ομάδες					1454
1600 C-C, C=O από αρωματικές ομάδες					
1600-1650 C=C από αρωματικές ομάδες	1636	1636	1646	1636	1650
1650-1750 C=O από καρβονυλικές ομάδες	1742	1734	1738	1734	1714
2000-2500 C=C ή C=O από καρβοξύλια, O- C-O από καρβονύλια ή P-H					2318 2350
2500-3000 C-H από δομές λιπαρών αλυσίδων	2938 2970		2650	2874 2936 2968	2848 2918
3000-3500 -OH	3468	3458	3496	3458	3292

4.5.2 Ορυκτολογικές φάσεις

Στα πλαίσια της μελέτης των χαρακτηριστικών των εξανθρακωμάτων πραγματοποιήθηκε μελέτη στο εργαστήριο ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης με στόχο τον προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων και της έντασης με την οποία εμφανίζονται σε αυτά.

Πίνακας. 4.9. Ορυκτολογική ανάλυση τεφρών (550°C)

Ορυκτολογικές Φάσεις	ΔΕΙΓΜΑ				
	Κληματίδες	Πυρήνας ροδάκινου	Κέλυφος αμύγδαλο υ	Κέλυφος καρυδιού	Κοπριά
Χαλαζίας SiO_2			+	+	+
Ασβεστίτης CaCO_3	++		++	++	++
Ανυδρίτης CaSO_4					+
Αλβίτης $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Al,Si})_3\text{O}_8$	+		+		
Μαγνησιούχος Γουϊτλοκίτης $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$					+++
Φαιρχιλνίτης $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	+		+	++	+
Υδροξυαπατίτης $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$			+		+
Δολομίτης $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	++		+		++
Αιματίτης Fe_2O_3			++	+	+
Αρκανίτης K_2SO_4	+		++	+	
Ροδοϊκοίτης FePO_4					+
Συλβίτης KCl			+	+	
Αλίτης $\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{Cl}$	+			+	
Λεπιδοκροκίτης $\text{FeO}(\text{OH})$				+	
Φθοραπατίτης $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	+				

+++ : υψηλή ένταση ++ : μέτρια ένταση + : χαμηλή ένταση

Στον παραπάνω πίνακα προβάλλονται τα αποτελέσματα που προήλθαν από την ορυκτολογική ανάλυση. Στα περισσότερα δείγματα το ορυκτό που εμφανίζεται με μεγαλύτερη ένταση είναι ο ασβεστίτης. Επιπλέον το δείγμα που προέρχεται από πυρήνα ροδάκινου περιέχει αυξημένα ποσοστά αρκερίτη και σε αυτό από το κέλυφος αμυγδάλου περιέχεται αρκανίτης. Τέλος, αυτό που παράχθηκε από κοπριά έχει μεγάλες συγκεντρώσεις σε δολομίτη και μαγνησιούχο γουϊτλοκίτη.

4.5.3 Κύρια ανόργανα στοιχεία και ιχνοστοιχεία

Στους Πίνακες 4.10 και 4.11 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των εξανθρακωμάτων που παράχθηκαν από την πυρόλυση των επιλεγμένων δειγμάτων βιομάζας σε θερμοκρασία 700°C σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία.

Τα εξανθρακώματα που προέρχονται από τα αγροτικά υπολείμματα εμφανίζουν συγκρίσιμες τιμές συγκέντρωσης για τα περισσότερα στοιχεία. Ενώ το βιοεξανθράκωμα που παράγεται από το δείγμα κοπριάς εμφανίζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα στοιχεία αυτά, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα βιομάζας που προέρχονται από υπολείμματα αγροτικής δραστηριότητας.

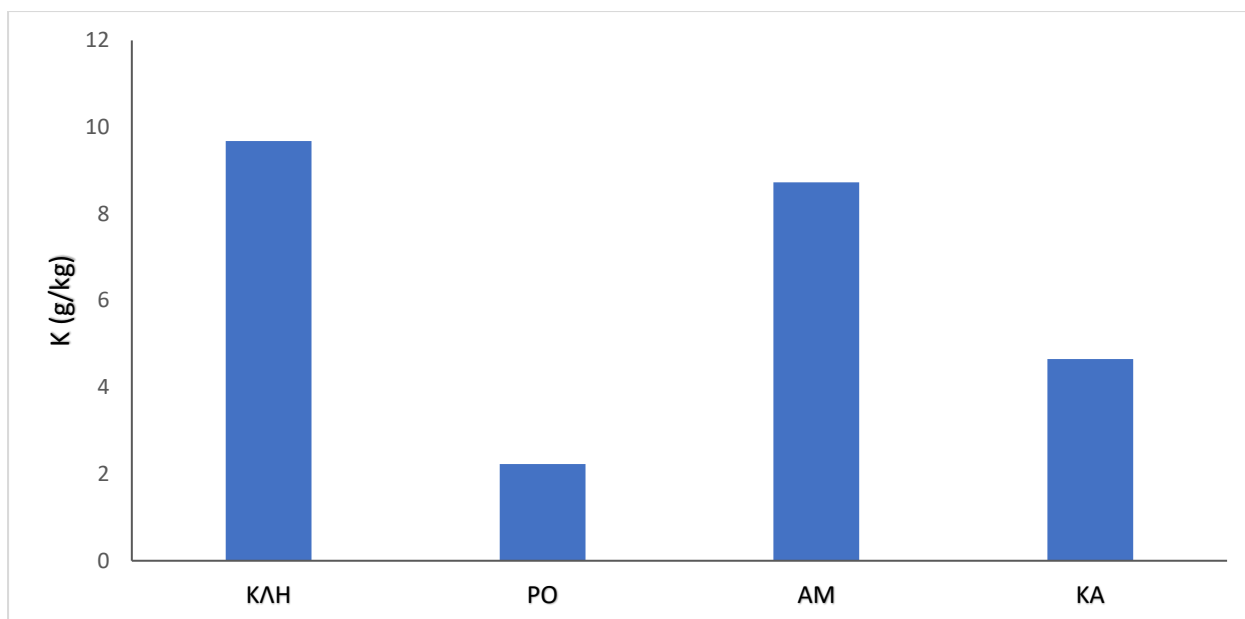
Η συγκέντρωση κυρίων στοιχείων μπορεί να παρουσιάσει μεγάλες διακυμάνσεις ακόμα και για βιομάζες ίδιων κατηγοριών. Ωστόσο, στα περισσότερα είδη βιομάζας παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των θρεπτικών συστατικών όπως τα K, Na, Ca, Mg, Fe, P με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης που συνοδεύεται με απώλεια χημικών στοιχείων όπως (C, O, H).

Πίνακας 4.10. Συγκέντρωση κύριων ανόργανων στοιχείων στα επιλεγμένα εξανθρακώματα (700°C)

ΔΕΙΓΜΑ	Συγκέντρωση (g/kg)						
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	P
Κληματίδες	7.47	5.36	0.007	9.68	20.0	0.04	4.11
Πυρήνας ροδάκινου	0.004	0.81	0.01	2.23	0.75	0.03	0.94
Κέλυφος αμύγδαλου	0.32	0.54	0.05	8.73	1.47	0.02	0.69
Κέλυφος καρυδιού	0.07	0.70	0.04	4.65	10.15	0.09	0.17
Κοπριά	4.98	42.89	14.39	10.47	122.21	4.69	13.67

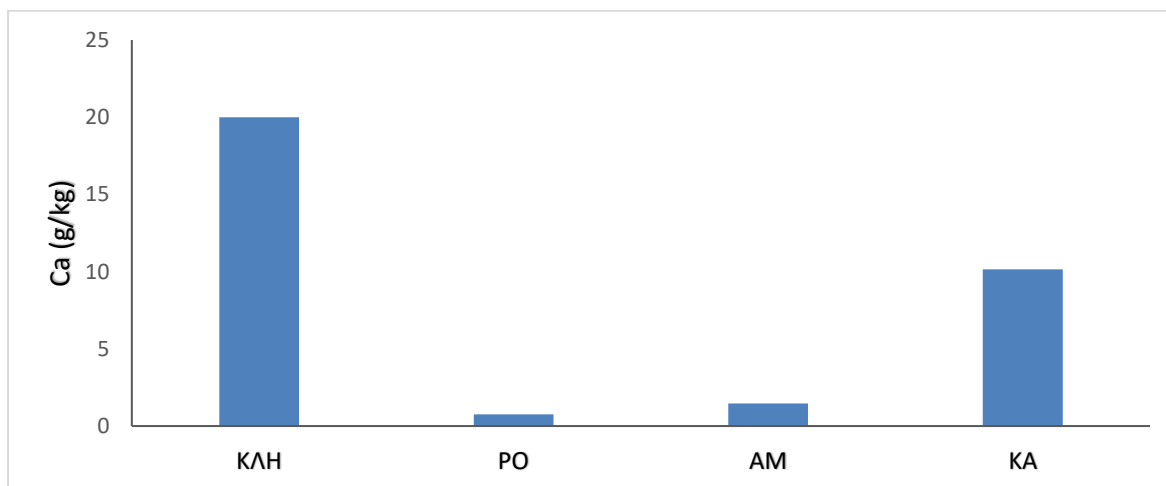
Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μαγνησίου παρατηρήθηκαν για τα εξανθράκωμα της κοπριάς με 43 mg/kg. Στη περίπτωση των εξανθρακωμάτων από καρύδι, αμύγδαλο και ροδάκινο οι συγκεντρώσεις των στοιχείων Na, Mg και P παραμένουν σε χαμηλά ποσοστά που δεν υπερβαίνουν το 1 mg/kg.

Η συγκέντρωση σε μέταλλα όπως Al και Fe παραμένει χαμηλή για τα περισσότερα εξανθρακώματα με το δείγμα της κοπριάς να εμφανίζει τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις με 14.4 mg/kg και 4.7 mg/kg αντίστοιχα.

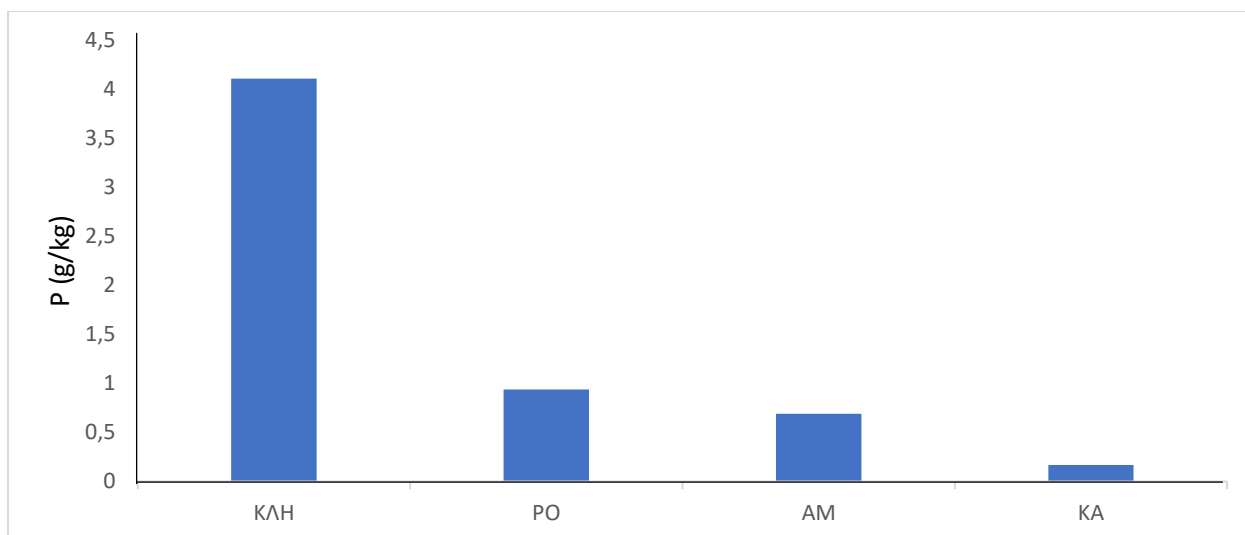


Σχήμα 4.7 Συγκέντρωση καλίου στα εξανθρακώματα.

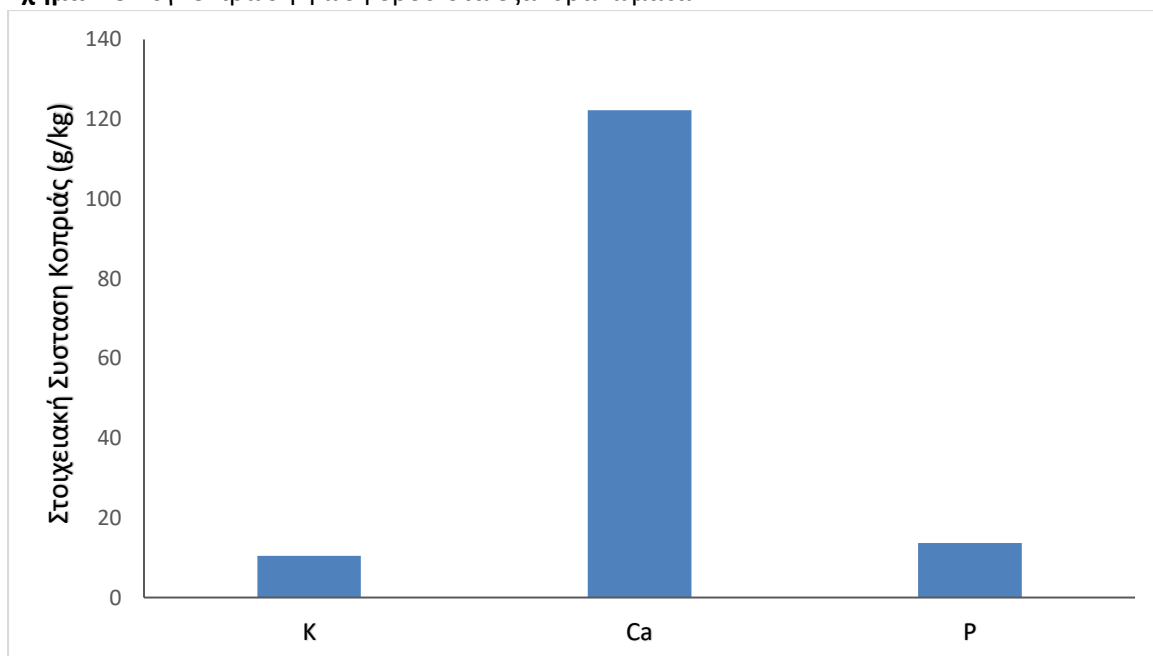
Η συγκέντρωση των εξανθρακωμάτων σε κάλιο κυμαίνεται από 2.2 mg/kg για το ροδάκινο έως και 10.5 mg/kg στην περίπτωση της κοπριάς και παρουσιάζουν μικρότερες διακυμάνσεις συγκριτικά με άλλα κύρια χημικά στοιχεία που μελετήθηκαν. Το ασβέστιο αποτελεί το στοιχείο που εμφανίζεται με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα εξανθρακώματα και κυρίως στην κοπριά όπου προσεγγίζει τα 122 mg/kg. Η μελέτη των στοιχείων αυτών είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς αποτελούν θρεπτικά συστατικά απαραίτητα για την ανάπτυξη φυτικών οργανισμών.



Σχήμα 4.8 Συγκέντρωση ασβεστίου στα εξανθρακώματα.



Σχήμα 4.9 Συγκέντρωση φωσφόρου στα εξανθρακώματα.



Σχήμα 4.10 Συγκέντρωση K, Ca, και P στο εξανθράκωμα κοπριάς

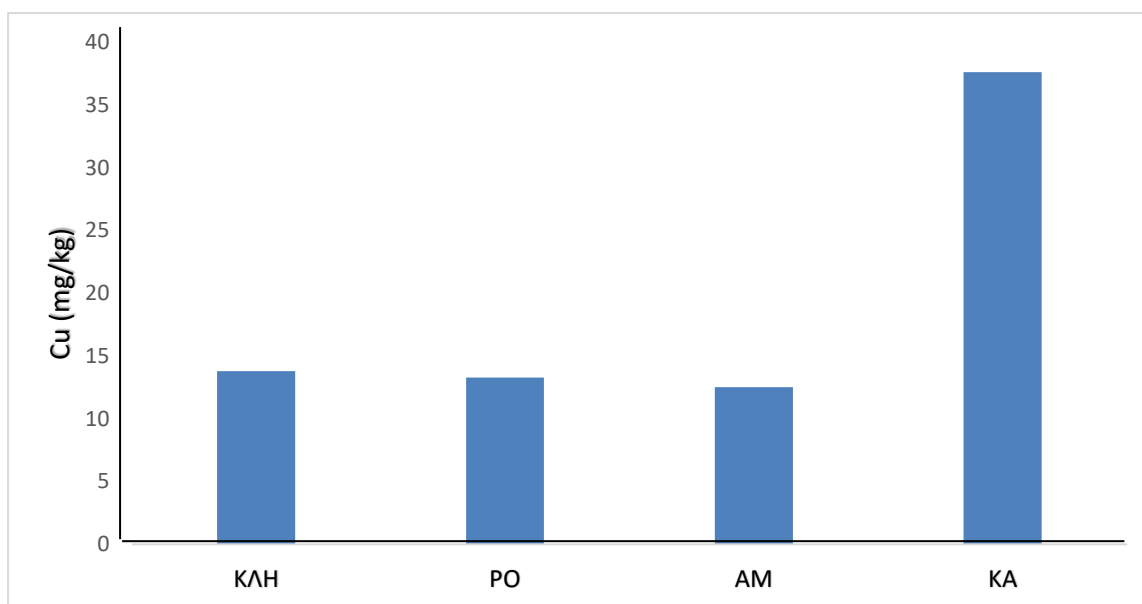
Πίνακας 4.11. Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων στα επιλεγμένα εξανθρακώματα (700°C)

ΔΕΙΓΜΑ	Συγκέντρωση (mg/kg)								
	Cr	Ni	Cu	Zn	Sr	Co	As	Pb	Mn
Κληματίδες	0.81	0.88	13.79	194.61	52.72	0.40	4.09	0.20	188.17
Πυρήνας ροδάκινου	0.23	0.44	13.29	8.25	3.07	0.04	0.08	0.07	7.82
Κέλυφος αμύγδαλου	0.46	0.14	12.53	4.63	23.22	0.16	0.93	0.54	12.39
Κέλυφος καρυδιού	4.51	1.12	37.62	23.51	16.22	0.17	2.36	0.64	28.76
Κοπριά	18.08	36.68	296.6	2509.6	182.8	4.76	30.06	3.25	1128.8

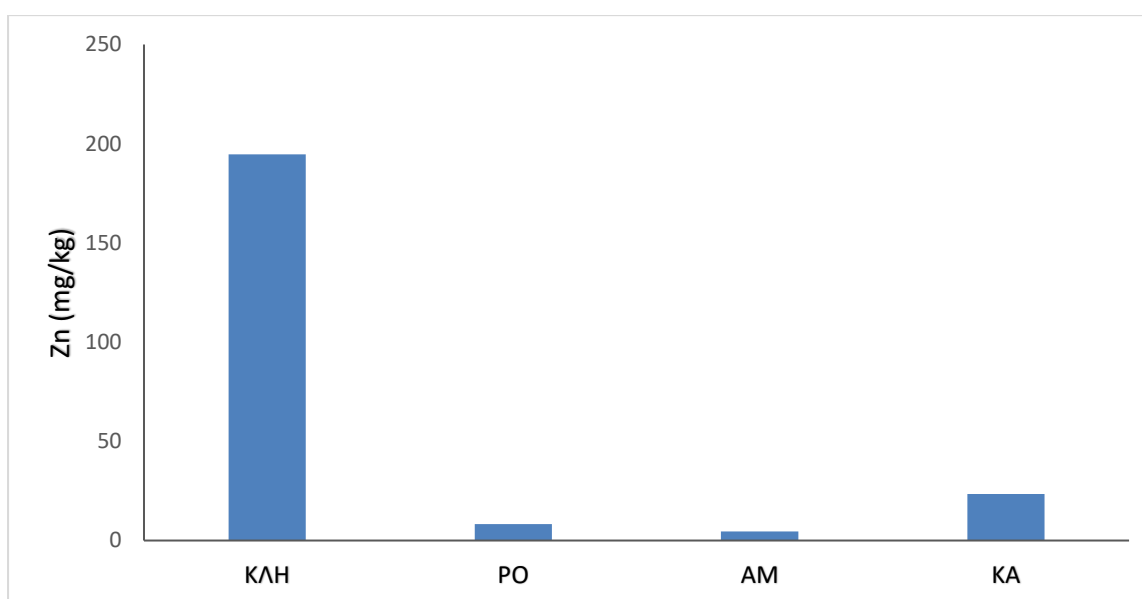
Τα ιχνοστοιχεία εμφανίζονται σε μικρότερες συγκεντρώσεις στη φύση, σε ποσότητες της τάξης των μερικών ppb ωστόσο μπορεί να εμφανίσουν μεγάλες διακυμάνσεις ως αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας, της βιομηχανίας και της χρήσης φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων στον τομέα της γεωργίας. Η ύπαρξη χημικών στοιχείων όπως Cu, Zn, Mo και Pb, είναι επιθυμητή σε συγκεκριμένα όρια καθώς συμβάλλουν στην ανάπτυξη φυτικών οργανισμών, ωστόσο μπορεί να έχουν τοξική δράση αν εφαρμοστούν σε μεγάλες ποσότητες. Αντιθέτως βαρέα μέταλλα όπως Cd, Pb, Hg, As, Ni, Co, Se και V είναι τοξικά ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις, επηρεάζουν αρνητικά την ανάπτυξη των φυτών και απόδοση καλλιεργειών, ενώ μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα υγείας σε ζωικούς οργανισμούς και τον άνθρωπο.

Στον Πίνακα 4.11 προβάλλονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των ιχνοστοιχείων των δειγμάτων βιομάζας. Η συγκέντρωση των δειγμάτων σε τοξικά στοιχεία, Pb, Cr, As, και Co παραμένει χαμηλή για τα περισσότερα δείγματα και σπάνια υπερβαίνει το 1mg/kg. Παρατηρείται ότι στο δείγμα που προέρχεται από την πυρόλυση κοπριάς παρουσιάζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα στοιχεία αυτά, με τις μεγαλύτερες τιμές να κυμαίνονται από 18 mg/kg για το χρώμιο 30 mg/kg για το αρσενικό. Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων δεν υπερβαίνουν τα ανώτερα επιτρεπτά περιβαλλοντολογικά όρια που έχουν θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση [86/278/ΕΕ].

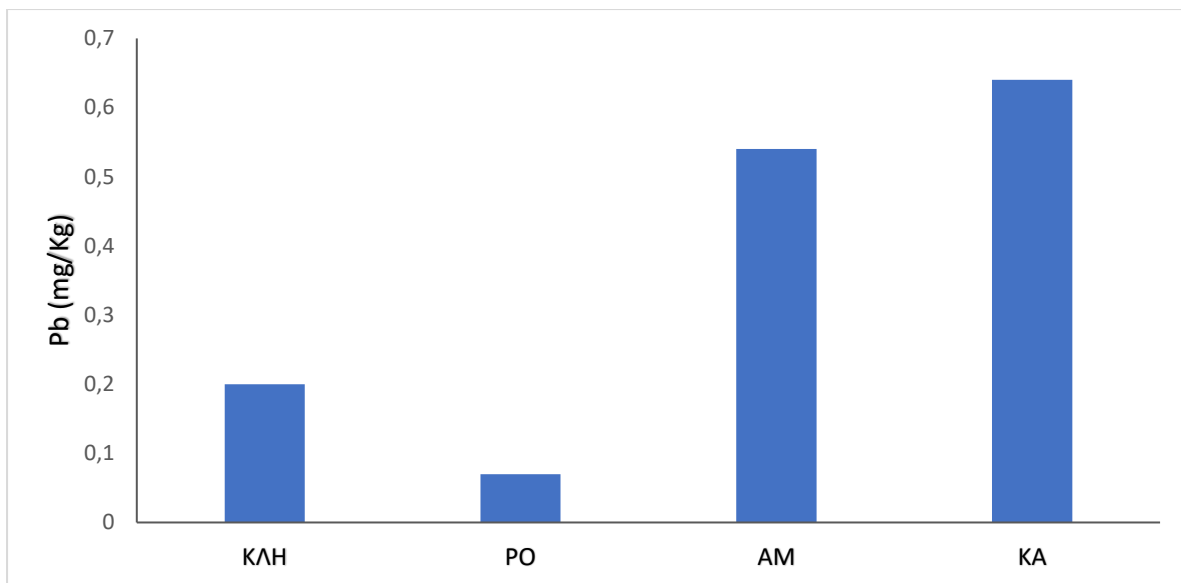
Η συγκέντρωση των δειγμάτων σε χαλκό προσεγγίζει τα 13mg/kg που ανήκει στο εύρος συγκεντρώσεων που συναντάται στο έδαφος. Αντιθέτως, για το δείγμα της κοπριάς, παρατηρούνται ιδιαίτερα αυξημένες τιμές Cu που υπερβαίνουν τα επιτρεπτά όρια στο έδαφος. Από τα ιχνοστοιχεία που μελετήθηκαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν για τα Zn και Mn, με μέγιστες τιμές στα δείγματα που παράχθηκαν από την πυρόλυση κοπριάς 2509 mg/kg και 1129 mg/kg αντίστοιχα. Και στις δυο περιπτώσεις οι τιμές αυτές κρίνονται ως αρκετά υψηλές, συνεπώς η εφαρμογή τους αναμένεται να έχει ανεπιθύμητες επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους οργανισμούς με τους οποίους έρχεται σε επαφή. [16]



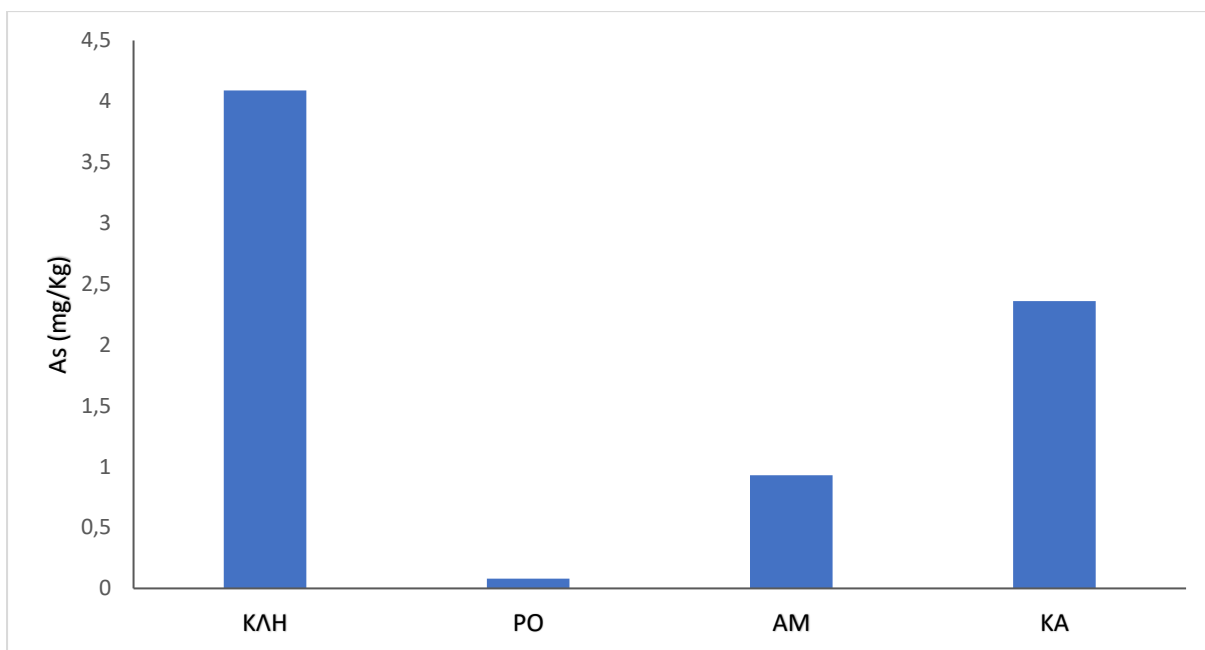
Σχήμα 4.11 Συγκέντρωση Cu στα εξανθρακώματα.



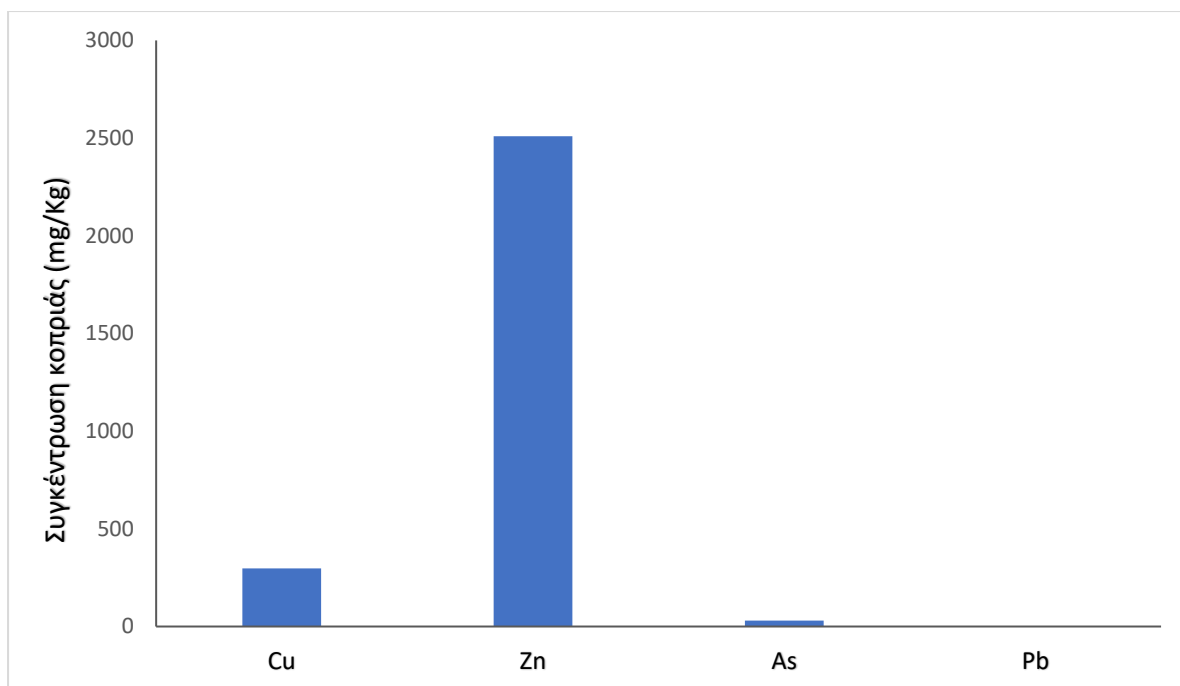
Σχήμα 4.12 Συγκέντρωση Zn στα εξανθρακώματα.



Σχήμα 4.13 Συγκέντρωση Pb στα εξανθρακώματα.



Σχήμα 4.14 Συγκέντρωση As στα εξανθρακώματα.



Σχήμα 4.15 Συγκέντρωση Cu, Zn, As και Pb εξανθρακώματος κοπριάς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Συμπεράσματα

Τα αρχικά δείγματα βιομάζας ήταν πλούσια σε πτητικά συστατικά, τα οποία καταλάμβαναν ποσοστό 73-78% επί της συνολικής τους μάζας, με την κοπριά να έχει αισθητά χαμηλότερα ποσοστά πτητικών και αρκετά υψηλότερα ποσοστά τέφρας συγκριτικά με τα άλλα είδη βιομάζας.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης παρατηρήθηκε αύξηση του παραγόμενου συμπυκνώματος, ενώ το παραγόμενο εξανθράκωμα εμπλουτίστηκε σε στοιχειακό άνθρακα, φαινόμενο που συνδέεται με την απελευθέρωση πτητικών συστατικών πλούσια σε στοιχεία N, O και H στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Όσον αφορά τα φυσικά χαρακτηριστικά, η ειδική επιφάνεια και ο όγκος των μικροπόρων παρουσίασε ραγδαία αύξηση ανάλογη με τη θερμοκρασία πυρόλυσης, λόγω της δημιουργίας νέων κενών κατά την αποβολή των πτητικών συστατικών που λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Οι μεγαλύτερες τιμές ειδικής επιφάνειας σημειώθηκαν για τα δείγματα από πυρήνες ροδάκινου και κέλυφος καρυδιού με $320 \text{ m}^2/\text{g}$ και $280 \text{ m}^2/\text{g}$ αντίστοιχα.

Τα δείγματα χαρακτηρίζονται από βασικό pH που κυμάνθηκε από 9.6 μέχρι και 10.6 και εμφάνισε ελαφρώς ανοδική τάση με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης για τα περισσότερα δείγματα. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα από τα κελύφη αμυγδάλου, όπου παρατηρήθηκε μια μικρή μείωση. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη των αρχικών υλικών βιομάζας κυμάνθηκε από 15 MJ/kg στην κοπριά μέχρι και 21.4 MJ/kg για το κέλυφος αμυγδάλου και παρουσίασε μεγάλη αύξηση σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες πυρόλυσης, κυρίως στο εξανθράκωμα της κοπριάς όπου η θερμογόνος δύναμη έφτασε τα 33 MJ/kg. Από τον υπολογισμό της ικανότητας ανταλλαγής ιόντων των εξανθρακωμάτων σε θερμοκρασία 700°C παρατηρήθηκε ότι το κέλυφος αμυγδάλου και η κοπριά είχαν τις μεγαλύτερες τιμές, που προσέγγιζαν τα 390 mmol/kg.

Από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν, τα εξανθρακώματα εμπλουτίστηκαν σε κύρια ανόργανα χημικά στοιχεία [K, Ca, Na, Mg, Fe, P] καθώς αυξανόταν η θερμοκρασία της πυρόλυσης και απομακρύνονταν τα πιο πτητικά χημικά στοιχεία. Από τα εξανθρακώματα που παράχθηκαν, εκείνο που προέρχεται από την κοπριά εμφάνισε αισθητά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, τόσο σε κύρια ανόργανα όσο και ιχνοστοιχεία σε σχέση με τα άλλα εξανθρακώματα, χωρίς ωστόσο να υπερβαίνουν τα ανώτερα επιτρεπτά όρια που έχουν θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση [86/278/ΕΕ].

Τα εξανθρακώματα των δειγμάτων και ιδιαίτερα εκείνα από τους πυρήνες ροδάκινου, κελύφη αμυγδάλου και καρυδιού, έχοντας αυξημένη ειδική επιφάνεια, πορώδες και ικανότητα ιοντοανταλλαγής και αλκαλικό pH, μπορούν πιθανόν να χρησιμοποιηθούν σαν προσροφητικά υλικά ρύπων, αντικαθιστώντας τον ενεργό άνθρακα. Το δείγμα της κοπριάς, βάσει των χαρακτηριστικών του, κρίνεται περισσότερο κατάλληλο ως βελτιωτικό εδάφους.

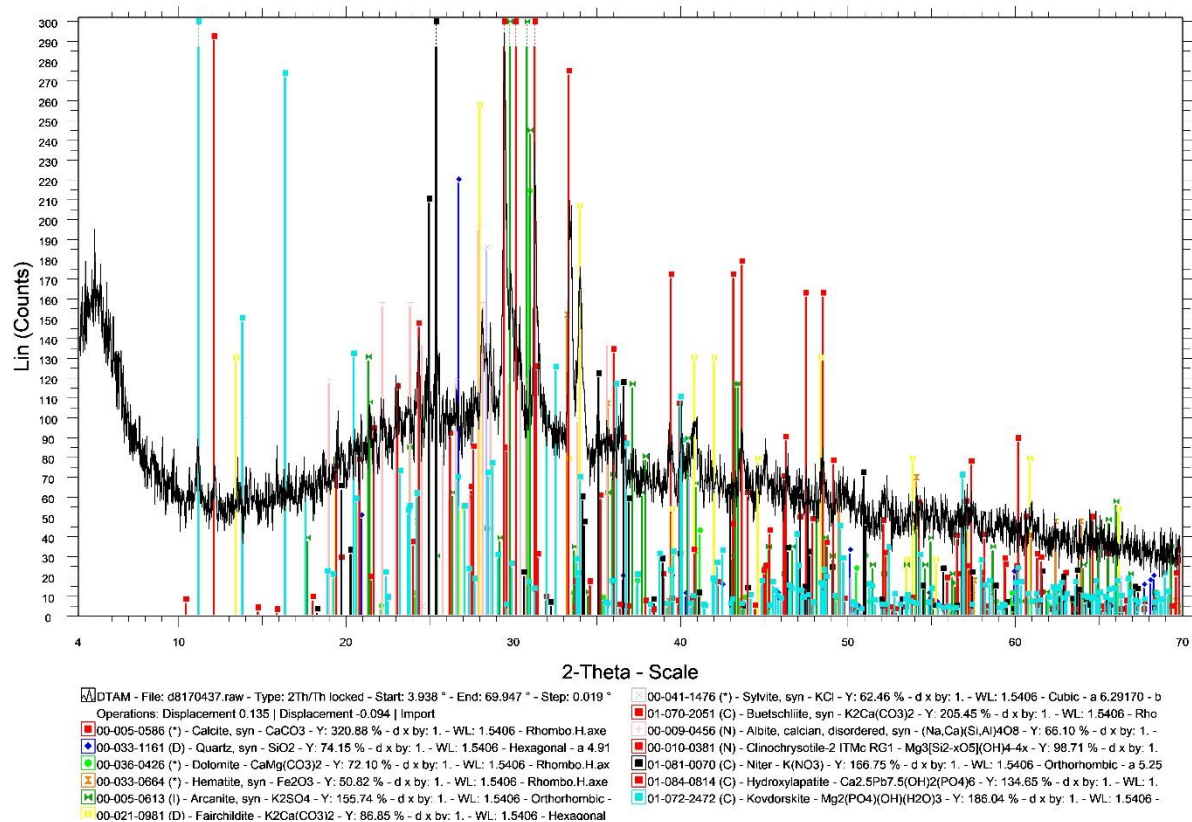
Βιβλιογραφία

- 1) Camia A., Robert N., Jonsson R., Pilli R., García-Condado S., López-Lozano R., van der Velde M., Ronzon T., Gurría P., M'Barek R., Tamosiunas S., Fiore G., Araujo R., Hoepffner N., Marelli L., Giuntoli J. Biomass production, supply, uses and flows in the European Union, 2018
- 2) Σφακιωτάκης Σ, Μελέτη για την αξιοποίηση των στερεών αγροτικών, αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων της Κρήτης για παραγωγή ενέργειας- θερμικές και κινητικές αναλύσεις, διδακτορική διατριβή Πολυτεχνείο Κρήτης, 2016
- 3) Calliope Panoutsou, John Eleftheriadis, Anastasia Nikolaou Biomass supply in EU27 from 2010 to 2030, Energy Policy, Volume 37, issue 12, 2009
- 4) Βάμβουκα Δ., Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον, Εκδόσεις Τζιόλας, (2009) σ158,σ163 ,σ 235-247
- 5) Ling Zhao, Xinde Caoa, Ondřej Mašekb, Andrew Zimmermanc, Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures, Journal of Hazardous Materials (256-257), 2013
- 6) Agnieszka Tomczyk. Zofia Sokołowska. Patrycja Boguta, Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects, Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, Volume 19, pg191–215, 2020
- 7) Ε. Αγραφιώτη, Παραγωγή Εξανθρακώματος από Βιομάζα για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές, διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, 2014
- 8) Luke Beesley, Onyeka S. Inneh, Gareth J. Norton, Eduardo Moreno-Jimenez,Tania Pardo, Rafael Clemente, Julian J.C. Dawson, Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil, Enviromental Pollution Volume 186 pg195-202, 2014
- 9) Minori Uchimiya, Lynda H Wartelle, K Thomas Klasson, Chanel A Fortier, Isabel M Lima, Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil, Journal of Agricultural and food chemistry, volume 58, issue 6, 2011
- 10) Douglas Cuthbertson, Umberto Berardi, Cedric Briens, Franco Berruti, Biochar from residual biomass as a concrete filler for improved thermal and acoustic properties, Biomass and Bioenergy volume 120 p 77-83, 2019

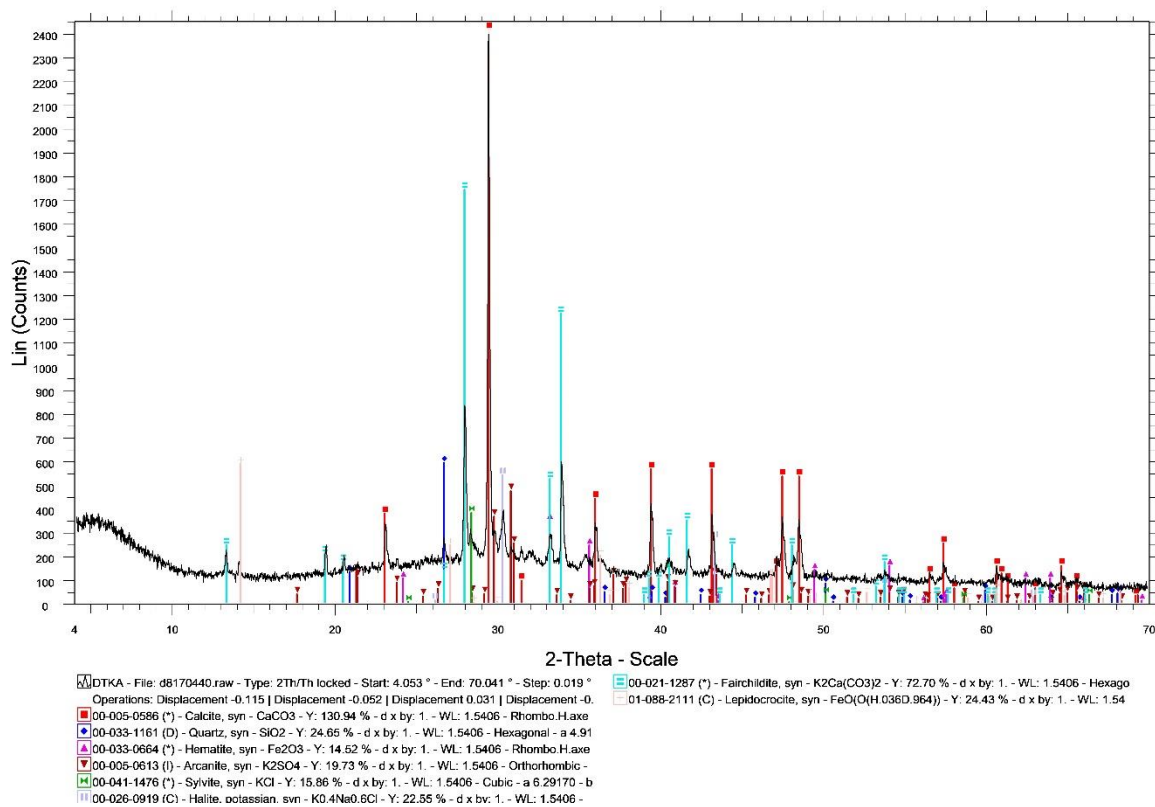
- 11) Demirbas, A. (2002). An overview of biomass pyrolysis. *Energy Source*, 25, 471-482.
- 12) Mustafa K. Hossain a, Vladimir Strezov, K. Yin Chan, Artur Ziolkowski, Peter F. Nelson
Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar, *Journal of environmental management*, vol 92 (223-228),2011
- 13) BALDOCK, J. A. AND SMERNIK, R. J. (2002). Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood. *Organic Geochemistry*, vol 33, pp1093–1109
- 14) Sahil Katyal, Kelly Thambimuthu, Marjorie Valix, Carbonisation of bagasse in a fixed bed reactor: Influence of process variables on char yield and characteristics, 2003
- 15) Keri B. Cantrell, Patrick G. Hunt, Minori Uchimiya, Jeffrey M. Novak, Kyoung S. Ro. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar, *Bioresource Technology*, volume 107 pg419-128, 2012
- 16) Ahmed Alengebawy, Sara Taha Abdelkhalek, Sundas Rana Qureshi and Man-Qun Wang, Heavy Metals and Pesticides Toxicity in Agricultural Soil and Plants: Ecological Risks and Human Health Implications, *Toxics*, Volume 9, issue 3 ,2021

Παράρτημα

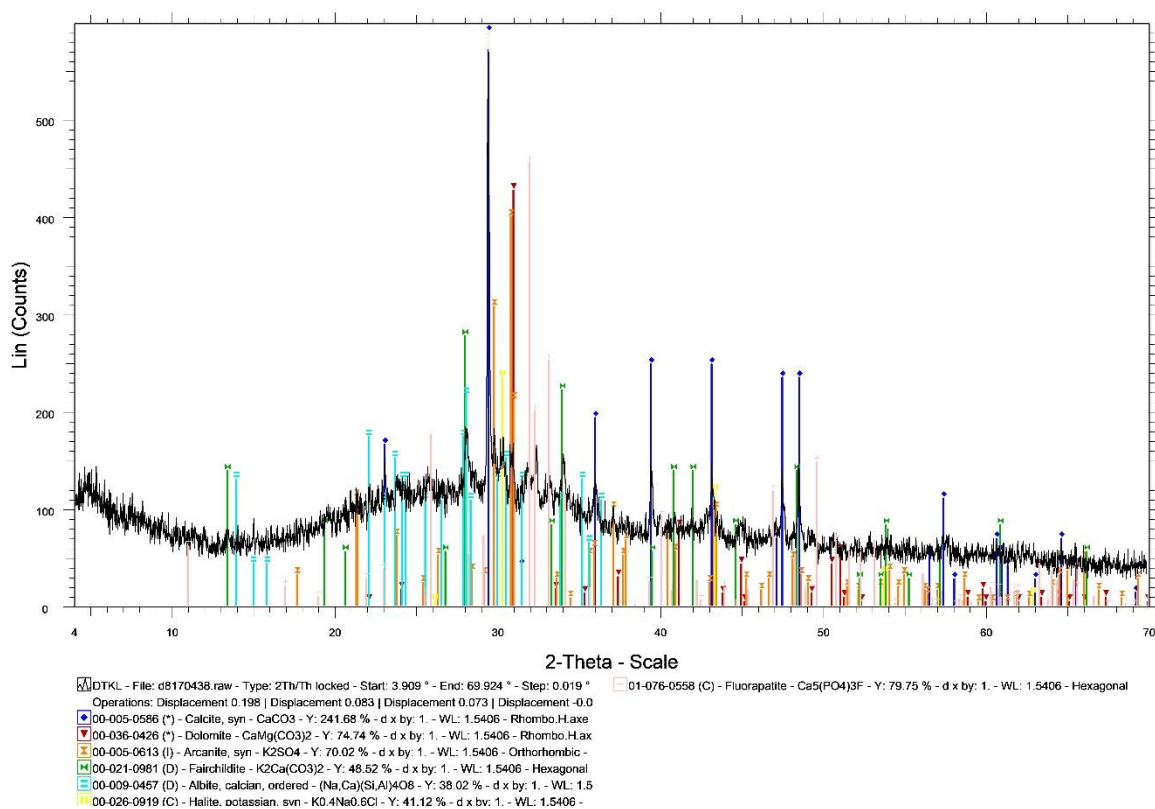
ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ –Χ (XRD) ΤΩΝ ΤΕΦΡΩΝ



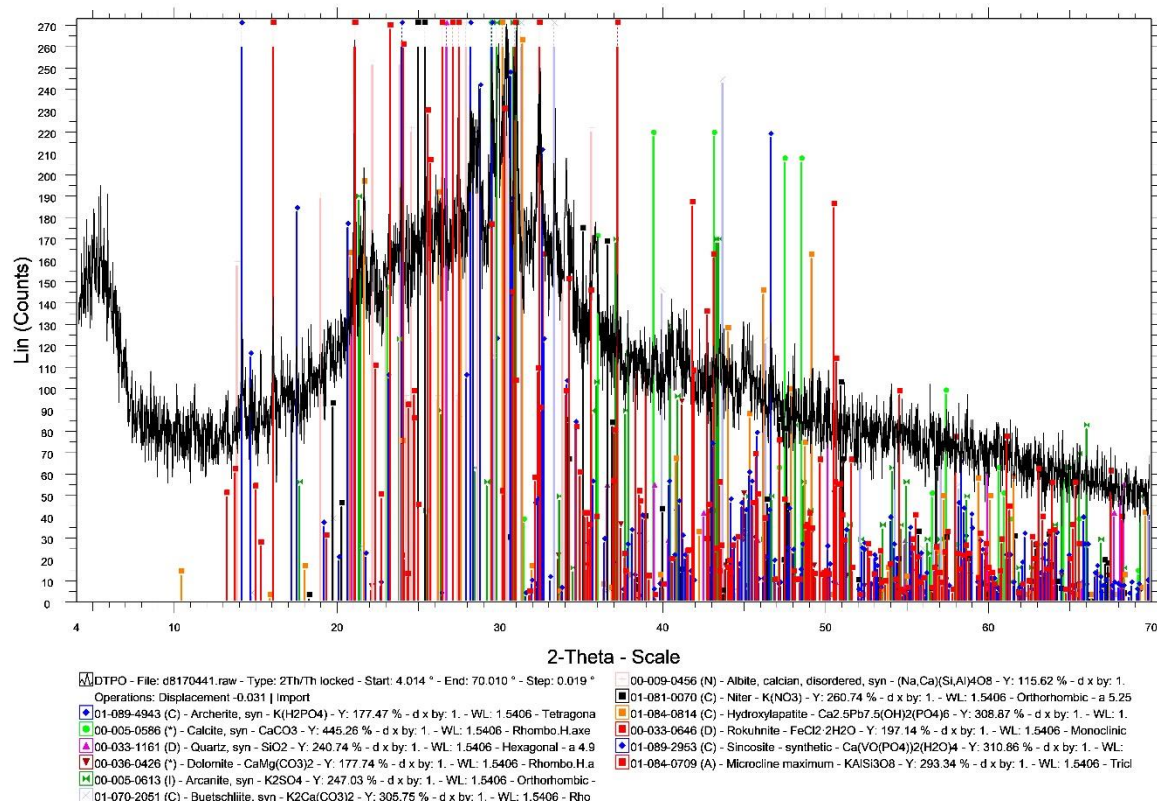
Κέλυφος Αμυγδάλου



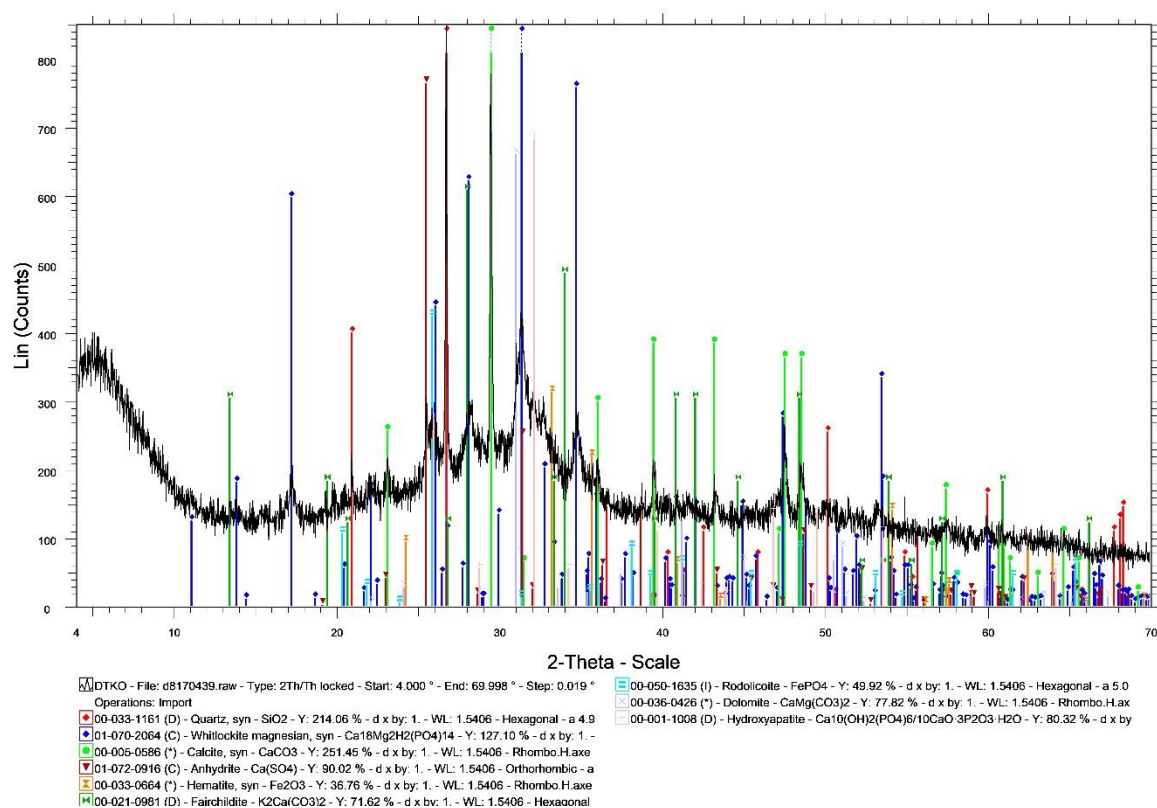
Κέλυφος Καρυδιού



Κληματίδες



Πυρήνες Ροδάκινου



Κοπριά