



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
Μ.Π.Σ. ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Θερμοχημικές διεργασίες συν-επεξεργασίας λιγνίτη,
βιομάζας και πετρελαϊκού κωκ για παραγωγή ενέργειας
και καυσίμων. Χαρακτηριστικές παράμετροι και
προϊόντα.**

ΖΑΧΕΙΛΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ

Μηχανικός Ορυκτών Πόρων

Εξεταστική επιτροπή

Καθ. Βάμβουκα Δέσποινα (επιβλέπουσα)

Καθ. Βαρουχάκης Εμμανουήλ

Δρ. Σφακιωτάκης Στυλιανός (ΕΔΙΠ)

Χανιά, Ιούλιος 2025

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στην επιβλέπουσα καθηγήτρια της μεταπτυχιακής μου διατριβής και υπεύθυνη του εργαστηρίου “Τεχνολογίες Αξιοποίησης Στερεών Καυσίμων”, κα Δέσποινα Βάμβουκα. Η συνεχής καθοδήγηση και υποστήριξή της ήταν καθοριστικής σημασίας για την ολοκλήρωση αυτής της μελέτης. Οι γνώσεις της, η εμπειρία και η προθυμία της να μεταδώσει μεθοδικά και ουσιαστικά την επιστημονική σκέψη αποτέλεσαν για μένα πολύτιμο οδηγό στην ακαδημαϊκή μου πορεία. Παράλληλα, ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Στυλιανό Σφακιωτάκη και τον κ. Εμμανουήλ Βαρουχάκη για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή, καθώς και για τις εύστοχες παρατηρήσεις και υποδείξεις τους. Επίσης τους κ. Δημήτρη Καρώνη και κ. Νικόλαο Πασαδάκη για την προμήθεια του πετρελαϊκού κωκ.

Επιπλέον, η υποτροφία του Πανελλήνιου Κληροδοτήματος Αριστείας του Πολυτεχνείου Κρήτης, που απονεμήθηκε λόγω των ακαδημαϊκών επιδόσεων, υποστήριξε ουσιαστικά την υλοποίηση της διατριβής.

Τέλος ευχαριστώ όλους εκείνους που στέκονται διακριτικά αλλά σταθερά δίπλα μου με μια λέξη, μια πράξη, ή απλώς την παρουσία τους. Ευχαριστώ όσους ήταν παρόντες σε αυτή τη διαδρομή, όχι μόνο με τη βοήθειά τους, αλλά κυρίως με την καρδιά τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διατριβή εστιάζει στη μελέτη της παραγωγής και αξιοποίησης στερεών καυσίμων μέσω θερμοχημικών διεργασιών πυρόλυσης, καύσης και αεριοποίησης. Αντικείμενο της έρευνας αποτέλεσαν δείγματα ακακίας, λιγνίτη και πετρελαϊκού κωκ, καθώς και μίγματα αυτών σε διάφορες αναλογίες. Η εργασία περιλάμβανε εκτενή χαρακτηρισμό των δειγμάτων μέσω προσεγγιστικής και στοιχειακής ανάλυσης, ορυκτολογικών μελετών και υπολογισμό δεικτών επικαθίσεων, καθώς και πειράματα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης και φασματομετρίας μάζας για την αξιολόγηση της θερμικής αποσύνθεσης και των παραγόμενων αερίων προϊόντων. Επιπλέον, μελετήθηκαν η θερμική συμπεριφορά, η αντιδραστικότητα και οι εκπομπές ρύπων κατά την καύση, καθώς και η απόδοση και σύσταση αερίου σύνθεσης στην αεριοποίηση.

Τα αποτελέσματα ανέδειξαν τα χαρακτηριστικά και τις δυνατότητες κάθε καυσίμου και των μειγμάτων τους. Η ακακία διακρίθηκε για την υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά, τη χαμηλή τέφρα και την περιβαλλοντική της φιλικότητα, παρουσιάζοντας υψηλές αποδόσεις βιοέλαιου και αερίου, καθώς και μειωμένες εκπομπές ρύπων. Ο λιγνίτης, με υψηλή τέφρα και μέτρια θερμογόνο δύναμη, ωφελήθηκε σημαντικά από το συνδυασμό με βιομάζα, περιορίζοντας περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις. Το πετρελαϊκό κωκ εμφάνισε υψηλή ενεργειακή πυκνότητα αλλά και αυξημένες εκπομπές ρύπων, με περιορισμένη αντιδραστικότητα. Η συνεπεξεργασία των υλικών ανέδειξε σημαντικές συνέργειες, βελτιώνοντας τη θερμική απόδοση και μειώνοντας τις εκπομπές, ιδιαίτερα στα μίγματα με υψηλή αναλογία βιομάζας.

Τα ευρήματα της διατριβής ενισχύουν τη σημασία των στερεών καυσίμων, και ειδικά των μειγμάτων βιομάζας–ορυκτών καυσίμων, ως βασικών συνιστωσών για μια βιώσιμη ενεργειακή μετάβαση με χαμηλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

Τα ευρήματα ενισχύουν τη σημασία των στερεών καυσίμων, και ειδικά των μειγμάτων βιομάζας–ορυκτών καυσίμων, ως βασικών συνιστωσών για μια βιώσιμη ενεργειακή μετάβαση με χαμηλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

ABSTRACT

This thesis focuses on the study of the production and utilization of solid fuels through thermochemical processes of pyrolysis, combustion, and gasification. The research examined samples of acacia, lignite, petroleum coke, and their mixtures in various ratios. The work included extensive characterization of the samples via proximate and ultimate analysis, mineralogical studies, and calculation of slagging indices, as well as thermogravimetric analysis and mass spectrometry experiments to evaluate thermal decomposition and the composition of gaseous products. Furthermore, the thermal behavior, reactivity, and pollutant emissions during combustion were studied, along with the yield and composition of synthesis gas during gasification.

The results highlighted the characteristics and potential of each fuel and their blends. Acacia stood out for its high volatile content, low ash, and environmental friendliness, exhibiting high yields of bio-oil and gas, as well as reduced pollutant emissions. Lignite, with high ash content and moderate calorific value, benefited significantly from blending with biomass, reducing environmental burdens. Petroleum coke demonstrated high energy density but increased pollutant emissions and limited reactivity. Co-processing these materials revealed significant synergies, improving thermal efficiency and lowering emissions, especially in blends with a high biomass fraction.

The findings emphasize the importance of solid fuels, particularly biomass–mineral fuel blends, as key components for a sustainable energy transition with a low environmental footprint.

The results reinforce the significance of solid fuels, especially biomass–mineral fuel blends, as essential elements for a sustainable energy transition with a low environmental footprint.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
ABSTRACT.....	4
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ.....	8
2.1 Ο Ρόλος των Στερεών Καυσίμων στην Παγκόσμια Παραγωγή Ενέργειας.....	8
2.1.1 Ορυκτά καύσιμα	8
2.1.2 Ανανεώσιμα και Εναλλακτικά Καύσιμα	11
2.2 Διεργασίες Ενεργειακής Αξιοποίησης Στερεών Καυσίμων	15
2.2.1 Βασικές αρχές (Πυρόλυση, κάυση, αεριοποίηση)	15
2.2.2. Θερμική ανάλυση λιγνιτών	19
2.2.3. Θερμική ανάλυση βιομάζας	20
2.2.4. Θερμική ανάλυση πετρελαϊκών υπολειμμάτων.	24
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	27
3.1 Αρχικά Δείγματα Καυσίμων.....	27
3.1.1. Συλλογή και προεπεξεργασία δειγμάτων	27
3.1.2. Αναλύσεις καυσίμου.....	28
3.1.3. Αναλύσεις τεφρών.....	31
3.2 Εξοπλισμός.....	32
3.2.1. Σύστημα αντιδραστήρα σταθερής κλίνης.....	32
3.2.2. Σύστημα θερμοβαρυντομετρικής ανάλυσης φασματογράφου μάζας	33
3.3 Μεθοδολογία Πειραμάτων/ Διαδικασία	35
3.3.1. Πειράματα πυρόλυσης.....	35
3.3.2. Πειράματα καύσης.....	36
3.3.3. Πειράματα αεριοποίησης.....	36
3.4 Χημικές Αναλύσεις Προϊόντων/ Επεξεργασία δεδομένων	38
3.4.1. Στερεά Προϊόντα	38
3.4.2. Υγρά Προϊόντα	39
3.4.3. Αέρια Προϊόντα	39
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ	45
4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων.	45

4.1.1. Αναλύσεις καυσίμου.....	45
4.1.2 Αναλύσεις τεφρών.....	46
4.2 Πυρόλυση Δειγμάτων και Μειγμάτων	51
4.2.1 Θερμική συμπεριφορά- Χαρακτηριστικές παράμετροι.....	51
4.2.2 Προϊόντα πυρόλυσης.....	53
4.3 Καύση Δειγμάτων και Μειγμάτων	58
4.3.1. Θερμική συμπεριφορά – Χαρακτηριστικές Παράμετροι	58
4.3.2. Προϊόντα καύσης.....	61
4.4 Αεριοποίηση Δειγμάτων και Μειγμάτων	64
4.4.1 Χαρακτηρισμός εξανθρακωμάτων και παραπροϊόντων πυρόλυσης.....	64
4.4.2 Απόδοση και προϊόντα αεριοποίησης με ατμό.....	65
4.4.3 Απόδοση και προϊόντα αεριοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα.....	70
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	73
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	75
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	82

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η παραγωγή και αξιοποίηση στερεών καυσίμων μέσω διεργασιών πυρόλυσης, καύσης και αεριοποίησης σε δείγματα ακακίας, λιγνίτη και πετρελαϊκού κωκ, καθώς και των μειγμάτων τους σε διάφορες αναλογίες (25:75, 50:50, 75:25). Τα δείγματα επιλέχθηκαν με βάση τη διαφορετική τους χημική σύσταση και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση κάθε τύπου καυσίμου και των συνδυασμών τους στη συνολική απόδοση και περιβαλλοντική συμπεριφορά.

Σκοπός της εργασίας ήταν η συνολική αξιολόγηση της συμπεριφοράς των επιλεγμένων καυσίμων υπό συνθήκες θερμοχημικής μετατροπής και η διερεύνηση των δυνατοτήτων ενεργειακής και περιβαλλοντικά αποδοτικής αξιοποίησής τους, με έμφαση στις συνέργειες των μειγμάτων.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των αρχικών δειγμάτων, μέσω προσεγγιστικής και στοιχειακής ανάλυσης, ώστε να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά, μόνιμο άνθρακα, τέφρα και βασικά στοιχεία (C, H, O, N, S). Παράλληλα, διενεργήθηκαν ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις τέφρας, μέσω περιθλασιμετρίας ακτινών X και χημικής φασματοσκοπίας, με στόχο την αναγνώριση των ορυκτών φάσεων και της σύστασης σε κύρια και ιχνοστοιχεία. Υπολογίστηκαν επίσης δείκτες επικαθίσεων και επισκωριάσεων, ώστε να εκτιμηθεί η συμπεριφορά των υλικών σε πραγματικές συνθήκες καύσης και να αξιολογηθεί η τεχνική καταλληλότητά τους.

Ακολούθως, μελετήθηκε η πυρόλυση δειγμάτων και μειγμάτων, καταγράφοντας τη θερμική αποσύνθεση μέσω πειραμάτων σε σύστημα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης, ενώ προσδιορίστηκαν χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, ρυθμοί αντίδρασης και πτητικά προϊόντα. Με τη βοήθεια φασματομετρίας μάζας (TG-MS), αναλύθηκαν τα αέρια προϊόντα πυρόλυσης, ως προς τη σύστασή τους και την εξέλιξή παραγωγής τους με τη θερμοκρασία.

Στη συνέχεια, εξετάστηκε η καύση των δειγμάτων, με στόχο τη μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς, της αντιδραστικότητας και των χαρακτηριστικών ανάφλεξης. Παράλληλα, έγινε ανάλυση των εκπομπών καύσης, με εστίαση στους ρύπους NO_x και SO₂, ώστε να αξιολογηθεί η περιβαλλοντική επίδοση των καυσίμων.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη της αεριοποίησης, τόσο των καθαρών δειγμάτων όσο και των μειγμάτων, με στόχο την ανάλυση της σύστασης του παραγόμενου αερίου, της θερμογόνου δύναμης και των αποδόσεων σε εξανθράκωμα, έλαιο και αέριο. Τα πειράματα διεξαχθήκαν σε σύστημα αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, σε συνδυασμό με το σύστημα TG-MS για την ανάλυση των προϊόντων. Οι μετρήσεις πλαισιώθηκαν από δομικό χαρακτηρισμό των εξανθρακωμάτων, όπως ειδική επιφάνεια, πορώδες και στοιχειακή σύσταση.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 Ο Ρόλος των Στερεών Καυσίμων στην Παγκόσμια Παραγωγή Ενέργειας.

Τα στερεά καύσιμα αποτελούν διαχρονικά βασική πηγή πρωτογενούς ενέργειας, με ευρεία χρήση στην ηλεκτροπαραγωγή, τη βιομηχανία και την παραγωγή θερμότητας. Σύμφωνα με την International Energy Agency [1], το 2022 τα στερεά καύσιμα συνέβαλαν σε ποσοστό άνω του 25% στο παγκόσμιο ενεργειακό μείγμα, με τον γαιάνθρακα να παραμένει κυρίαρχος. Η γεωγραφική διασπορά των αποθεμάτων γαιάνθρακα, η σχετική οικονομικότητα και η δυνατότητα αποθήκευσης τους, τους καθιστούν κατάλληλους για ενεργειακή αξιοποίηση σε διαφορετικά περιβάλλοντα. Σε πολλές αναπτυσσόμενες χώρες, τα στερεά καύσιμα καλύπτουν ακόμα σημαντικό ποσοστό της εγχώριας ζήτησης, είτε μέσω του ηλεκτρικού δικτύου είτε σε αποκεντρωμένες μονάδες [2].

Το παγκόσμιο ενεργειακό δυναμικό των στερεών καυσίμων παραμένει υψηλό, με εκτιμήσεις που δείχνουν ότι τα διαθέσιμα αποθέματα μπορούν να υποστηρίξουν τη ζήτηση για πολλές δεκαετίες ([1], [3]). Επιπλέον, η αξιοποίηση διαφόρων ειδών στερεών καυσίμων –φυσικής ή τεχνητής προέλευσης– επιτρέπει τη διαφοροποίηση των πηγών τροφοδοσίας και την ευελιξία στις στρατηγικές ενεργειακής ασφάλειας. Η χρήση τους ενισχύεται συχνά σε περιοχές με σταθερή τοπική παραγωγή και περιορισμένη πρόσβαση σε υποδομές υγρών ή αερίων καυσίμων ([1]).

2.1.1 Ορυκτά καύσιμα

Τα ορυκτά καύσιμα, τα οποία περιλαμβάνουν τον γαιάνθρακα, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, προέρχονται από οργανικά υπολείμματα φυτών και ζώων, τα οποία έχουν ταφεί και μετατραπεί σε ενεργειακούς πόρους κατά τη διάρκεια εκατομμυρίων ετών. Αυτά τα καύσιμα είναι βασικοί παράγοντες στην παγκόσμια παραγωγή ενέργειας και έχουν χρησιμοποιηθεί για την υποστήριξη βιομηχανικών διαδικασιών και παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας για πολλά χρόνια.

Ο γαιάνθρακας είναι ένα στερεό καύσιμο που περιέχει οργανικές ενώσεις και ανόργανα συστατικά. Διαφέρει σε θερμαντική αξία και χημική σύνθεση, και διακρίνεται σε τέσσερις βασικούς τύπους: ανθρακίτη, λιθάνθρακα, λιγνίτη και τύρφη [4]. Από αυτούς, ο λιγνίτης είναι ο πιο κοινός και ευρέως χρησιμοποιούμενος τύπος, με κοιτάσματα που βρίσκονται σε πολλές περιοχές του κόσμου. Η εκμετάλλευσή του είναι συχνά οικονομικά συμφέρουσα λόγω της εύκολης προσβασιμότητάς του, καθώς συνήθως εξορύσσεται σε μικρά βάθη και συχνά με υπαίθριες μεθόδους εξόρυξης. Το 2019, 27 χώρες ανέφεραν ότι χρησιμοποιούν λιγνίτη για την παραγωγή ενέργειας, με χώρες όπως η Πολωνία να τον χρησιμοποιούν για το 33-35% της ηλεκτρικής τους ενέργειας [5]. Στην Ευρώπη, σχεδόν το 50% της παραγωγής λιγνίτη προέρχεται από εξορυκτικές δραστηριότητες [6].

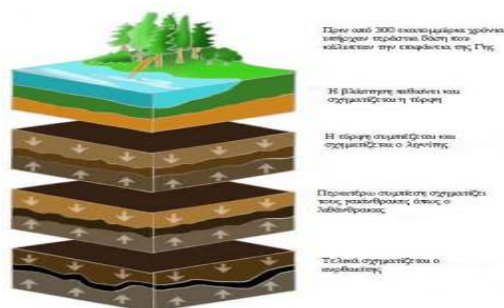
Τα αποθέματα γαιάνθρακα είναι ευρέως κατανομημένα σε όλο τον κόσμο, με πάνω από 100 χώρες να διαθέτουν κοιτάσματα. Αυτή η παγκόσμια διαθεσιμότητα καθιστά τον γαιάνθρακα μια ασφαλή και σταθερή πηγή ενέργειας [7]. Αν και ο γαιάνθρακας παραμένει η δεύτερη πιο χρησιμοποιούμενη πηγή ενέργειας παγκοσμίως, αντιπροσωπεύοντας το 27% της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας, η χρήση του για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας φθάνει το 38%. Ο ρόλος του είναι επίσης κρίσιμος σε βιομηχανίες όπως η παραγωγή σιδήρου και χάλυβα [8].

Η συμβολή του γαιάνθρακα στο παγκόσμιο ενεργειακό μείγμα προβλέπεται να μειωθεί ελαφρά από το 27% το 2017 σε 25% έως το 2023, καθώς η ζήτηση στις αναπτυσσόμενες χώρες συνεχίζει να αυξάνεται, ειδικά στην Ασία ([8]). Η Ινδία, για παράδειγμα, βλέπει τη μεγαλύτερη αύξηση στη χρήση άνθρακα στην παραγωγή ενέργειας, αν και η ανάπτυξη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και η χρήση τεχνολογιών υπερκρίσιμης καύσης ενδέχεται να επιβραδύνουν αυτή την τάση.

Η Κίνα, η οποία είναι ο μεγαλύτερος καταναλωτής γαιάνθρακα στον κόσμο, αντιπροσωπεύει το 14% της παγκόσμιας κατανάλωσης γαιάνθρακα και μπορεί να επηρεάσει τις τιμές του άνθρακα και του φυσικού αερίου παγκοσμίως. Ωστόσο, τα μέτρα για τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα στην Κίνα αναμένεται να μειώσουν τη ζήτηση για άνθρακα στο μέλλον [8]. Αξιοσημείωτο είναι ότι η κατανάλωση γαιάνθρακα στις ΗΠΑ για παραγωγή ενέργειας έχει μειωθεί σημαντικά από το 2001 έως το 2021 [3]. Συνολικά, αν και τα ορυκτά καύσιμα παραμένουν βασικά συστατικά της παγκόσμιας ενεργειακής εφοδιαστικής αλυσίδας, η ανάγκη για καθαρές και βιώσιμες ενεργειακές λύσεις έχει οδηγήσει σε στρατηγικές για τη μείωση της εξάρτησης από αυτά και την ενίσχυση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας [1].

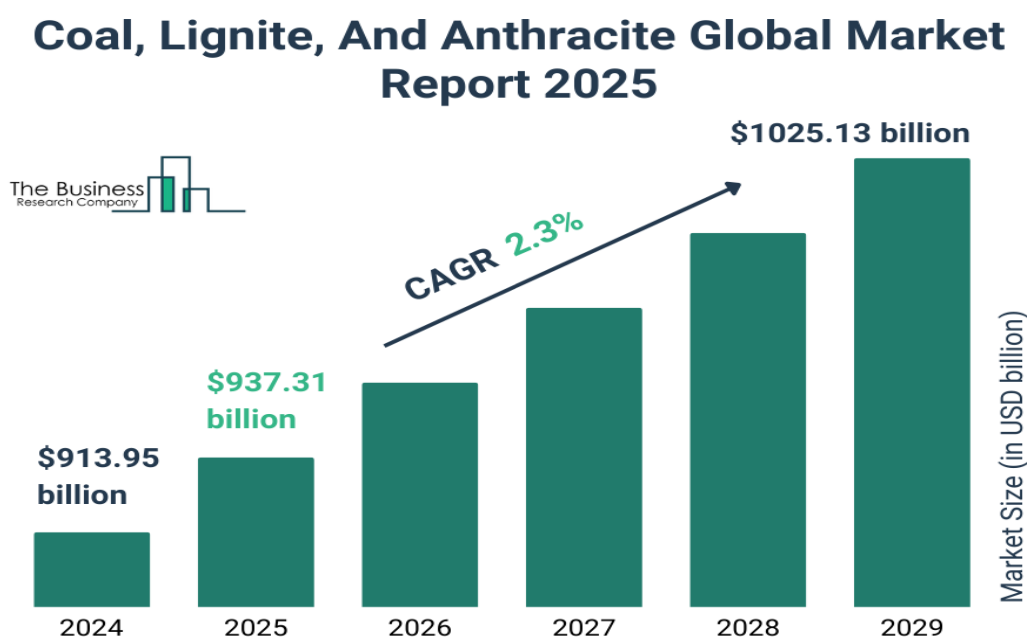
Ο Γαιάνθρακας αποτελεί το πιο γνωστό στερεό καύσιμο και περιέχει οργανικές ενώσεις μαζί με μικρές ποσότητες ανόργανων ουσιών. Υπάρχουν τέσσερα βασικά είδη γαιάνθρακα όπως παρουσίαζονται και την Εικόνα 2.1, που διαφέρουν ανάλογα με τη θερμοκρασία τους, την χημική τους σύσταση και την περιεκτικότητα σε τέφρα. Αυτά είναι:

1. **Ανθρακίτης**
2. **Λιθάνθρακας**
3. **Λιγνίτης**
4. **Τύρφη**



Εικόνα 2.1: Σχηματική Παράσταση Διαδικασίας Δημιουργίας Ανθρακοφόρου Στρώματος

Σύμφωνα με την έκθεση της The Business Research Company για την παγκόσμια αγορά εξόρυξης άνθρακα, λιγνίτη και ανθρακίτη, ο κλάδος αυτός αναμένεται να παρουσιάσει σταθερή ανάπτυξη τα επόμενα χρόνια. Συγκεκριμένα, η αξία της αγοράς προβλέπεται να αυξηθεί από 937,31 δισεκατομμύρια δολάρια το 2025 σε 1.025,13 δισεκατομμύρια δολάρια έως το 2029, με ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης 2,3% όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.2. [9] Η ζήτηση για ηλεκτρική ενέργεια αποτελεί βασικό παράγοντα που ενισχύει την αγορά, καθώς τα στερεά καύσιμα παραμένουν σημαντική πηγή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας σε πολλές χώρες. [9]



Εικόνα 2.2: Μέγεθος Αγοράς Εξόρυξης Άνθρακα, Λιγνίτη και Ανθρακίτη, 2015–2023 (Ιστορικά Δεδομένα) και 2023–2028 (Πρόβλεψη), σε Δισ. Δολάρια. [9]

Οι κύριες τεχνολογίες εξόρυξης περιλαμβάνουν την επιφανειακή και την υπόγεια εξόρυξη, ενώ οι βασικές τελικές χρήσεις είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, η χαλυβουργία και η τσιμεντοβιομηχανία. Η περιοχή Ασίας-Ειρηνικού κατέχει το μεγαλύτερο μερίδιο στην παγκόσμια αγορά, με την Ανατολική Ευρώπη να ακολουθεί.

Ενώ η παγκόσμια τάση είναι η μετάβαση σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, τα ορυκτά καύσιμα εξακολουθούν να αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής ενέργειας. Η στροφή προς πιο καθαρές τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας αποτελεί μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις της σύγχρονης εποχής [10].

2.1.2 Ανανεώσιμα και Εναλλακτικά Καύσιμα

➤ Βιομάζα

Η βιομάζα αποτελεί μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας που προέρχεται από οργανική ύλη φυτικής ή ζωικής προέλευσης, όπως ξυλώδη υλικά, γεωργικά υπολείμματα, οργανικά απόβλητα και ενεργειακές καλλιέργειες. Η αξιοποίηση της βιομάζας για παραγωγή ενέργειας περιλαμβάνει τη μετατροπή αυτών των υλικών σε θερμότητα, ηλεκτρισμό ή βιοκαύσιμα, προσφέροντας μια βιώσιμη εναλλακτική λύση στα ορυκτά καύσιμα και συμβάλλοντας στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου [11].

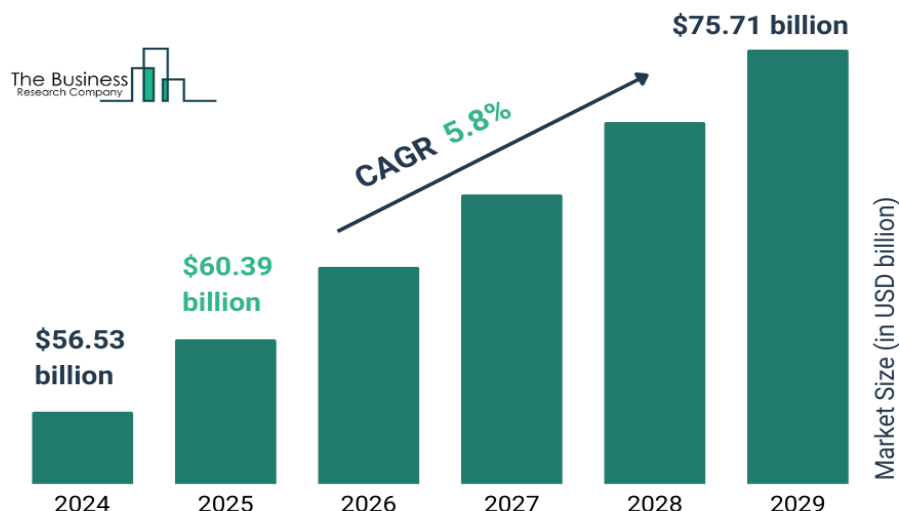
Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα επιτυγχάνεται μέσω διαφόρων τεχνολογιών όπως η καύση, η αεριοποίηση, η αναερόβια χώνευση και η συν-καύση, όπου η βιομάζα μετατρέπεται είτε απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια είτε σε συνθετικό αέριο (syngas) που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρισμού ([12]). Οι κύριες πρώτες ύλες (feedstocks) για την αγορά αυτή περιλαμβάνουν στερεή βιομάζα (όπως ξύλο και γεωργικά υπολείμματα), βιοαέριο, αστικά στερεά απόβλητα και υγρά βιοκαύσιμα (βιοντίζελ, βιοαιθανόλη) [12].

Η αγορά ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα παρουσιάζει σημαντική ανάπτυξη παγκοσμίως, καθώς μειώνει την εξάρτηση από ορυκτά καύσιμα και υποστηρίζει τη βιώσιμη διαχείριση αποβλήτων όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.3. [13] Το μέγεθος της αγοράς αναμένεται να αυξηθεί από 56,53 δισεκατομμύρια δολάρια το 2024 σε 60,39 δισεκατομμύρια δολάρια το 2025, με ετήσιο ρυθμό αύξησης (CAGR) 6,8%, και να φτάσει τα 75,71 δισεκατομμύρια δολάρια το 2029 (CAGR 5,8%) [12].

Η ανάπτυξη της αγοράς στηρίζεται σε παράγοντες όπως η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και της αστικοποίησης, οι αυξημένες επενδύσεις σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, η ανάγκη μείωσης της εξάρτησης από εισαγόμενα ορυκτά καύσιμα και οι κυβερνητικές πολιτικές που ενθαρρύνουν τη χρήση βιομάζας [3]. Επιπλέον, η καινοτομία στον τομέα της υβριδικής παραγωγής ενέργειας (π.χ. συνδυασμός βιοαερίου με ηλιακή ενέργεια) και οι στρατηγικές συνεργασίες εταιρειών για την κατασκευή μονάδων παραγωγής συμβάλλουν περαιτέρω στην ανάπτυξη της αγοράς [12].

Τέλος, η ενίσχυση της αγοράς υποστηρίζεται από σημαντικές κρατικές επιδοτήσεις και επενδύσεις στον ενεργειακό τομέα, όπως η αύξηση των παγκόσμιων επενδύσεων στην ενέργεια που έφτασαν τα 2,4 τρισεκατομμύρια δολάρια το 2022 [3].

Biomass Electricity Global Market Report 2025

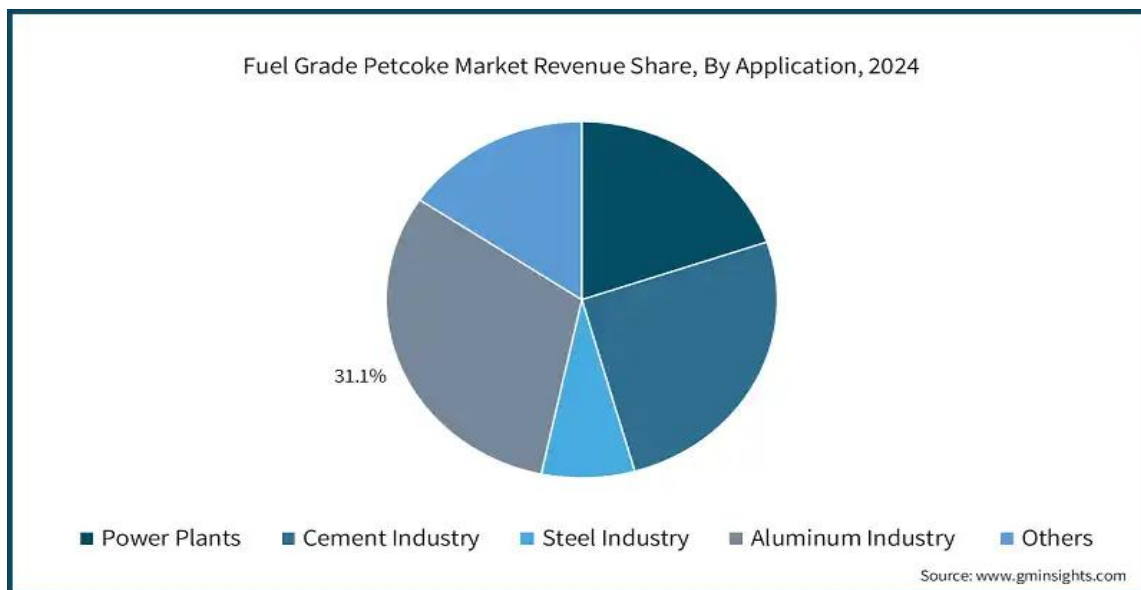


Εικόνα 2.3: Εξέλιξη της Παγκόσμιας Αγοράς Βιομάζας 2024–2029 (Πρόβλεψη), σε Δισ. Δολάρια. [13].

➤ Πετρελαϊκό κωκ

Το πετρελαϊκό κωκ (fuel-grade petcoke) παράγεται μετά τη διύλιση του αργού πετρελαίου, όταν το πετρελαίο και την πυρόλυση των βαρέων υπολειμμάτων του, σε υψηλές θερμοκρασίες (περίπου 500°C) σε κλίβανο, παράγοντας το καύσιμο. Το αποτέλεσμα είναι ένα στερεό καύσιμο με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως για παραγωγή ενέργειας και σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές. Η ενεργειακή του αξιοποίηση μέσω αεριοποίησης επιτρέπει την παραγωγή σύνθετου αερίου και αποτελεί εναλλακτική λύση σε ορισμένες βιομηχανικές εφαρμογές [14].

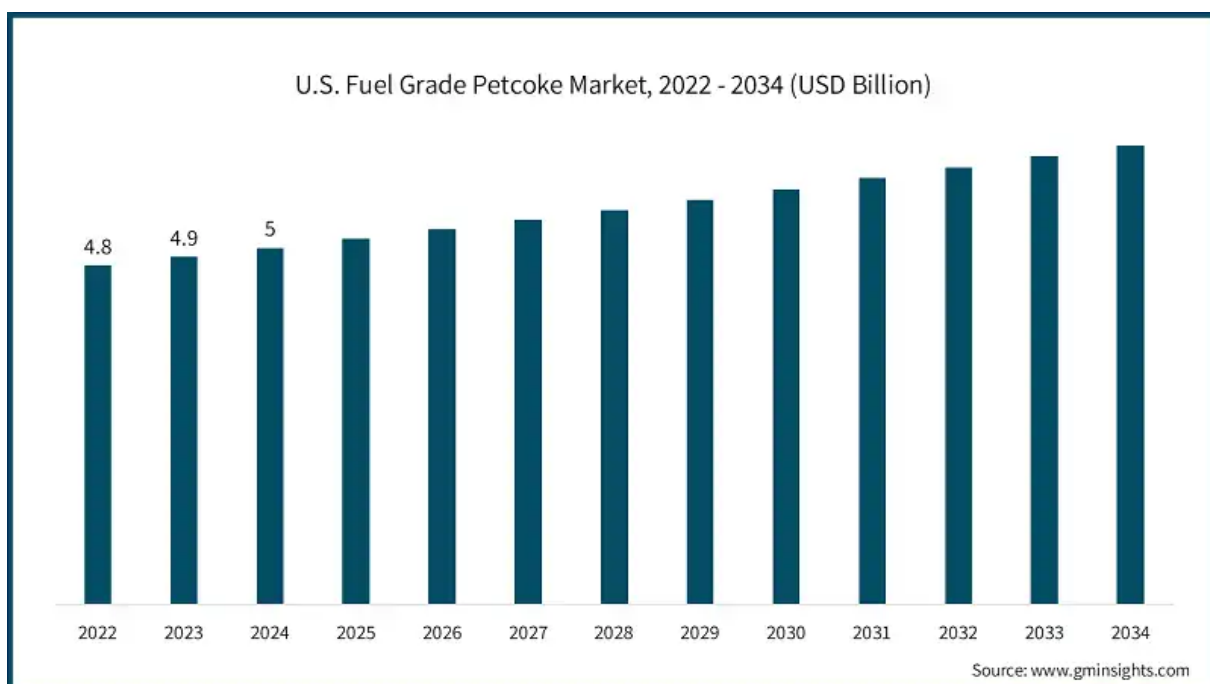
Η παγκόσμια αγορά καυσίμων εκτιμάται ότι θα φτάσει τα 22,1 δισεκατομμύρια δολάρια μέχρι το 2032, με ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης (CAGR) 5,6% από το 2025 έως το 2034. Η συνεχής ζήτηση για καύσιμο πετρελαϊκού κωκ προέρχεται κυρίως από τη βιομηχανία ενέργειας και τσιμέντου, όπου χρησιμοποιείται ως κύρια πηγή ενέργειας [15].



Εικόνα 2.4: Παγκόσμια Αγορά Fuel-Grade Petcoke ανά Τομέα Χρήσης (2024) [16]

Το καύσιμο χρησιμοποιείται κυρίως στις βιομηχανίες παραγωγής ενέργειας, τσιμέντου, αλουμινίου και χάλυβα όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.4. [16]. Η υψηλή του θερμική απόδοση το καθιστά ιδιαίτερα ελκυστικό για βιομηχανικές εφαρμογές, ενώ η χαμηλότερη τιμή του σε σχέση με άλλες μορφές καυσίμων προσφέρει σημαντικά οικονομικά πλεονεκτήματα [15].

Η περιοχή Ασία-Ειρηνικός αναμένεται να παραμείνει ηγέτης στην αγορά καυσίμου, κυρίως λόγω της ταχείας βιομηχανικής ανάπτυξης στην Κίνα και την Ινδία. Στην αγορά των ΗΠΑ, η ζήτηση για πετρελαϊκό κωκ από τη βιομηχανία ενέργειας και τσιμέντου προβλέπεται να φτάσει τα 6,5 δισεκατομμύρια δολάρια μέχρι το 2034 όπως παρουσιάζεται και στην Εικόνα 2.5 [16].



Εικόνα 2.5: Κατανόηση των κατηγοριών Fuel-Grade και Calcined Petcoke και των βιομηχανικών εφαρμογών τους στις ΗΠΑ 2022-2034 [16]

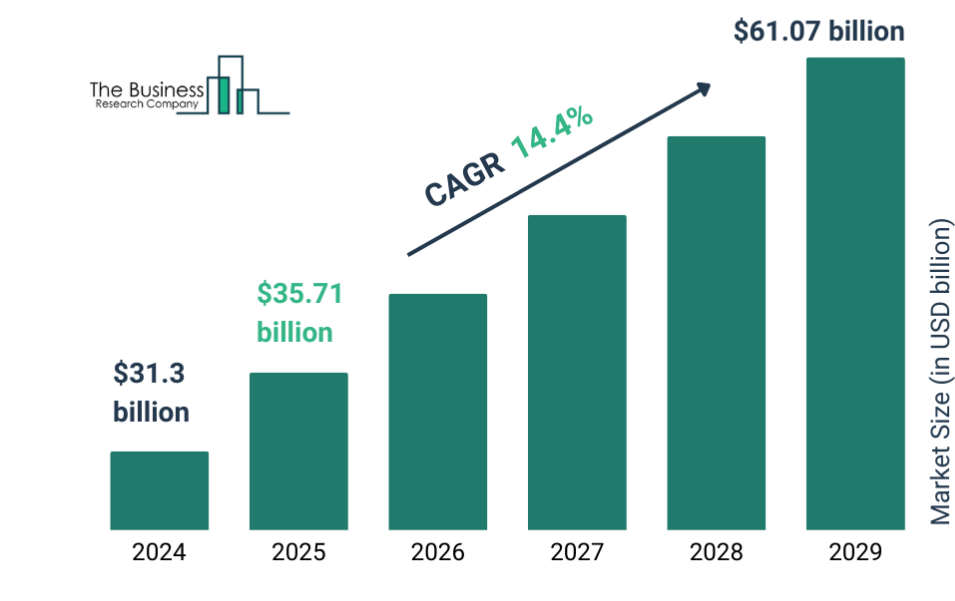
Η αγορά του πετρελαϊκού κωκ (petcoke) παρουσίασε εντυπωσιακή ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια και αναμένεται να συνεχίσει να αναπτύσσεται με ρυθμό 14,1% ετησίως (CAGR), φτάνοντας από τα 31,3 δισεκατομμύρια δολάρια το 2024 στα 35,71 δισεκατομμύρια δολάρια το 2025. Στην Εικόνα 2.6 παρουσιάζεται η αύξηση για το χρονικό διάστημα 2022-2034 που αποδίδεται κυρίως στην αυξανόμενη ζήτηση ενέργειας από αναδυόμενες αγορές, στην επέκταση της παραγωγής τσιμέντου και στη δυναμική αύξηση της παραγωγής χάλυβα [9]

Στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, το πετρελαϊκό κωκ χρησιμοποιείται ως καύσιμο λόγω της υψηλής θερμικής αξίας του, ενώ στη βιομηχανία τσιμέντου χρησιμοποιείται στους κλιβάνους παραγωγής τσιμέντου. Επίσης, αποτελεί σημαντική πρώτη ύλη για τη βιομηχανία χάλυβα και αλουμινίου, όπου χρησιμοποιείται στην παραγωγή άνθρακα και άλλων προϊόντων [9]

Από γεωγραφική άποψη, η περιοχή Ασία-Ειρηνικός αναμένεται να διατηρήσει ηγετική θέση στην αγορά λόγω της βιομηχανικής ανάπτυξης και της αυξανόμενης ζήτησης ενέργειας σε χώρες όπως η Κίνα και η Ινδία. Εν τω μεταξύ, στις Ηνωμένες Πολιτείες, η αγορά του πετρελαϊκού κωκ εκτιμάται ότι θα ξεπεράσει τα 6,5 δισεκατομμύρια δολάρια έως το 2034, κυρίως λόγω της υψηλής ζήτησης από τις βιομηχανίες ενέργειας, τσιμέντου και χάλυβα [9]

Η αγορά του πετρελαϊκού κωκ διακρίνεται κυρίως σε δύο τύπους: το «fuel-grade petcoke», το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως ως καύσιμο για βιομηχανικές εφαρμογές, και το «calcined petcoke», το οποίο χρησιμοποιείται στην παραγωγή άνθρακα και άλλων προϊόντων [9].

Petroleum Coke Global Market Report 2025



Εικόνα 2.6: Εξέλιξη της Παγκόσμιας Αγοράς Πετρελαϊκού Κωκ 2024–2029 (Πρόβλεψη), σε Δισ. Δολάρια [9].

2.2 Διεργασίες Ενεργειακής Αξιοποίησης Στερεών Καυσίμων

2.2.1 Βασικές αρχές (Πυρόλυση, καύση, αεριοποίηση)

Οι τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας ποικίλουν ανάλογα με την πηγή ενέργειας. Για την αξιοποίηση μπορούν να υλοποιηθούν ποικίλες μέθοδοι με διαφορετικά κόστη, τεχνικές, αλλά και αποδόσεις βάσει της προέλευσης της πρώτης ύλης. Ορισμένες από αυτές τις τεχνικές είναι η θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας μέσω της καύσης, της αεριοποίησης ή/και της πυρόλυσης. Οι μέθοδοι αυτοί αναλύονται στην συνέχεια.

➤ Πυρόλυση

Αναλυτικότερα, η πυρόλυση ορίζεται ως μια διεργασία θερμικής αποσύνθεσης της οργανικής μήτρας χωρίς την παρουσία οξυγόνου, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή στερεού εξανθρακώματος, μη συμπυκνώσιμων αερίων και υγρού ελαίου. Το στερεό παράγωγο της πυρόλυσης, είναι αρχικά πολύ σταθερό υλικό, με μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα, το οποίο μέσω της αργής πυρόλυσης μπορεί να επιτύχει αποδόσεις έως και 35%. Τα μη συμπυκνώσιμα αέρια είναι H_2 , CO_2 , CO , CH_4 και υδρογονάνθρακες μικρού μοριακού βάρους, με ανώτερη θερμογόνο δύναμη από 10- 20MJ/Nm³ [17]. Ένα ακόμη σημαντικό προϊόν της πυρόλυσης είναι το υγρό, δηλαδή το έλαιο πυρόλυσης (pyrolysis oil) που σχηματίζεται από τους συμπυκνώσιμους ατμούς και αποτελεί σύνθετο μίγμα νερού και οργανικών χημικών ενώσεων.

Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, τα συστατικά της βιομάζας υφίστανται διαφορετικούς μηχανισμούς δομικής διάσπασης. Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει διάφορες αντιδράσεις και αναδιατάξεις, συμπεριλαμβανομένης της αποβολής υγρασίας, της αποσύνθεσης, του ισομερισμού, της αφυδρογόνωσης, του σχηματισμού αρωματικών ενώσεων και του εξανθρακώματος καθώς και της συμπύκνωσης. Γενικά, η διαδικασία της πυρόλυσης απαρτίζεται από δύο βασικά φαινόμενα ένα εκ των οποίων είναι η αποικοδόμηση (degradation) και το δεύτερο είναι η ανθρακοποίηση (carbonization). Οι χημικοί δεσμοί των οργανικών υλικών διασπώνται σε υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως από 430°C έως 850°C, αναλόγως το είδος του υλικού, αλλά και τις συνθήκες που επικρατούν. Αρχικά, παράγεται μόνο μια μικρή ποσότητα υδρογόνου και αερίων υδρογονανθράκων, αλλά καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται και η ποσότητα αυτών των αερίων [18]. Σε μικρό σχετικά θερμοκρασιακό εύρος 150-350°C αρχίζει και αποσυντίθεται η ημικυτταρίνη, η οποία έχει τη χαμηλότερη θερμική σταθερότητα. Έπειτα, ακολουθεί η κυτταρίνη στους 300-400°C και τέλος η λιγνίνη που έχει την ικανότητα να αποδομηθεί από τους 200 έως και τους 700°C [19]

Αναλόγως των συνθηκών λειτουργίας, η διεργασία της πυρόλυσης μπορεί να χωριστεί σε τρεις κατηγορίες. Την αργή πυρόλυση (slow pyrolysis), την ταχεία πυρόλυση (fast pyrolysis) και την ακαριαία πυρόλυση (flash pyrolysis). Οι διαφορές των κατηγοριών αυτών υπάγονται στον ρυθμό θέρμανσης, το θερμοκρασιακό εύρος, τον χρόνο παραμονής, αλλά και τα μεγέθη σωματιδίων για την τροφοδοσία. Αυτά είναι τα χαρακτηριστικά τα οποία καθορίζουν και το τελικό προϊόν της αντίδρασης. Στον Πίνακα 2.2, υποδεικνύονται οι χαρακτηριστικές αυτές τιμές για κάθε είδος πυρόλυσης.

Πίνακα 2.2 Χαρακτηριστικά τύπων πυρόλυσης [20].

	Τύπος Πυρόλυσης		
	Αργή	Γρήγορη	Ακαριαία
Ρυθμός θέρμανσης (°C/s)	0.1-1	10-200	>1000
Μέγεθος σωματιδίων (mm)	5-50	<1	<0.2
Υγρό (%)	30	75	50
Στερεό (%)	35	12	25
Αέριο (%)	35	13	25
Θερμοκρασία °C	550	400-600	450-550
Χρόνος Παραμονής	Πολύ μεγάλος	Μέτριος (10-20s)	Μικρός (1s)

Η πυρόλυση χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή καυσίμων, διαλυτών, χημικών και άλλων προϊόντων από τη βιομάζα, ενώ έχει επίσης τη δυνατότητα να παράγει ποιοτικό αέριο. Ένα βασικό παραπροϊόν της διεργασίας αυτής είναι το εξανθράκωμα, το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό λόγω των πολλών χρήσεων του. Μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά, αφού η ενέργεια που αποδίδει είναι άμεσα διαθέσιμη για τη στήριξη της ίδιας της διεργασίας ή να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε άλλες εφαρμογές παραγωγής ενέργειας. Επιπλέον, παίζει ρόλο στη δέσμευση άνθρακα, καθώς μπορεί να αποθηκευτεί στο έδαφος σε σταθερή μορφή για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, αλλά και να βελτιώσει τα χαρακτηριστικά του εδάφους. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιείται ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση ρύπων από το νερό, το έδαφος ή από αέρια όπως το CO₂ και το H₂.

Το υγρό προϊόν της πυρόλυσης, το έλαιο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας ως καύσιμο για λέβητες ή, μετά από επεξεργασία (εξευγενισμό), να μετατραπεί σε υγρό καύσιμο κατάλληλο για κινητήρες, ή σε χημικές ουσίες με υψηλότερη προστιθέμενη αξία. Για την πλήρη αξιοποίησή του ως υποκατάστατο συμβατικών καυσίμων, απαιτείται εξειδικευμένη επεξεργασία.

Η αποδοτικότητα της πυρόλυσης εξαρτάται όχι μόνο από τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης, αλλά και από τον τύπο του αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται. Για την βιομάζα οι πιο συχνές διαμορφώσεις αντιδραστήρων περιλαμβάνουν εκείνους της ρευστοποιημένης κλίνης, συμπαρασυρόμενης ροής, περιστρεφόμενου κώνου, κενού και αφαιρετικής πυρόλυσης. Γενικά όταν η διαδικασία πραγματοποιείται σε ειδικά σχεδιασμένα συστήματα, μπορεί να επιτευχθεί σημαντική μείωση των εκπομπών ρύπων και τοξικών αερίων. Σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Περιβάλλοντος (2019), η πυρόλυση βιομάζας υπό ελεγχόμενες συνθήκες μπορεί να μειώσει τις εκπομπές κατά 70% έως 90%, σε σύγκριση με την καύση σε ανοιχτό χώρο [21].

Πέρα από τις συμβατικές μεθόδους πυρόλυσης, έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια η καταλυτική πυρόλυση με χρήση νανοκαταλυτών, η οποία βάσει ερευνών έχει την δυνατότητα να παράγει έλαιο υψηλής ποιότητας, με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο [21]. Στην καταλυτική πυρόλυση, οι καταλύτες αλληλεπιδρούν άμεσα με τα μακρομόρια της βιομάζας και έτσι μπορούν να μειώσουν την απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης των αντιδράσεων, να διευκολύνουν το σχηματισμό ενδιάμεσων ενώσεων και να προάγουν την κινητική αντίδραση των ειδών [22].

➤ Καύση

Η καύση αποτελεί μια διεργασία κατά την οποία η πρώτη ύλη υποβάλλεται σε υψηλές θερμοκρασίες, περίπου 800–1000°C, με στόχο την παραγωγή ενέργειας και θερμών αερίων. Μέσω αυτής της θερμικής μετατροπής μπορεί να παραχθεί είτε θερμική ενέργεια είτε ηλεκτρισμός, με αρκετά υψηλή απόδοση, εφόσον η διαδικασία πραγματοποιείται υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Η απόδοση της καύσης επηρεάζεται σημαντικά από την υγρασία του υλικού όταν η περιεκτικότητα σε υγρασία είναι χαμηλή (κάτω από 20%), η απόδοση βελτιώνεται. Αντίθετα, υψηλά επίπεδα υγρασίας μειώνουν την ενεργειακή απόδοση και προκαλούν προβλήματα στον εξοπλισμό, καθώς συνδέονται με αυξημένες εκπομπές CO, CO₂, αιωρούμενων σωματιδίων και δημιουργία πισσών. Η πτητικότητα του υλικού αποτελεί επίσης κρίσιμο παράγοντα. Υλικά με υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά (80–90%) θεωρούνται πιο εύφλεκτα και μπορούν να καούν αποδοτικά ακόμα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Παράλληλα, οι εκπομπές NO_x επιδρούν αρνητικά στην απόδοση, ενώ οι επικαθίσεις που σχηματίζονται κατά την καύση μειώνουν την αποτελεσματικότητα των συστημάτων και αυξάνουν τις ανάγκες συντήρησης. Τέλος, καθοριστικό ρόλο έχει και η περιεκτικότητα της τέφρας, η οποία διαφέρει ανάλογα με τον τύπο καυσίμου. Για παράδειγμα, η ξυλώδης βιομάζα παράγει μόλις 1% τέφρας, ενώ τα βιομηχανικά ή ζωικά απόβλητα μπορούν να φτάσουν σε ποσοστά 30–35% [23]

Η διεργασία καύσης μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάφορους τύπους συσκευών όπως καυστήρες, φούρνους, λέβητες, θαλάμους κ.α. Βέβαια, σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης επιτυγχάνονται αποδόσεις πάνω από 95%. Ο μηχανισμός καύσης αποτελείται από πολλές διαδοχικές διεργασίες, οι οποίες μπορεί να ποικίλλουν ως προς το είδος και τον βαθμό επικάλυψης τους, βάσει των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του καυσίμου και τις τεχνολογίες ή τα συστήματα καύσης που χρησιμοποιούνται.

Κατά την ξήρανση, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται μετατρέπεται η υγρασία σε υδρατμούς. Όταν η θερμοκρασία αυξηθεί και φτάσει στο επόμενο στάδιο, πραγματοποιείται η θερμική αποσύνθεση και η απομάκρυνση των πτητικών από τη στερεή φάση, στην επιφάνειά της. Μετά την απομάκρυνση των πτητικών, το οξυγόνο διαχέεται στην επιφάνεια και μέσα στους πόρους του υπολειπόμενου εξανθρακώματος. Έτσι, πραγματοποιείται η αντίδραση με το εξανθράκωμα και παράγεται μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα, τα οποία απελευθερώνονται μέσω του ελεύθερου ρεύματος. Μικρή ποσότητα οξυγόνου και άρα μη ικανοποιητική ανάμειξη καυσίμου με τον αέρα οδηγεί σε ατελή καύση και άρα παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα, ενώ περίσσεια αέρα είναι ενεργοβόρα, δεδομένου ότι μεταφέρει τη θερμότητα στο ρεύμα καυσαερίων.

➤ Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση είναι μια θερμοχημική διεργασία κατά την οποία στερεά καύσιμα μετατρέπονται σε σύνθετο αέριο (syngas), κυρίως αποτελούμενο από μονοξείδιο του άνθρακα (CO), υδρογόνο (H₂), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και μεθάνιο (CH₄). Η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε περιορισμένη παροχή οξυγόνου ή αέρα, αποτρέποντας την πλήρη καύση και επιτρέποντας τη δημιουργία καυσίμων αερίων με υψηλή ενεργειακή αξία [29]. Η αεριοποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορα αεριοποιητικά μέσα, κυρίως ατμό (H₂O) ή διοξείδιο

του άνθρακα (CO₂), κάθε ένα από τα οποία επηρεάζει τη σύνθεση και τις ιδιότητες του παραγόμενου αερίου.

Αεριοποίηση με ατμό

Η χρήση υδρατμού ως αεριοποιητικού μέσου επιτρέπει την ενδοθερμική αντίδραση μεταξύ του ατμού και του άνθρακα, παράγοντας κυρίως υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

- $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$
- $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ (αντίδραση μετάπτωσης νερού-αερίου)

Η αεριοποίηση με ατμό έχει ιδιαίτερη σημασία λόγω της υψηλής παραγωγής υδρογόνου, το οποίο αποτελεί καθαρό και ανανεώσιμο καύσιμο με πολλαπλές εφαρμογές στην ενέργεια και τη χημική βιομηχανία [24]. Επιπλέον, η διαδικασία συμβάλλει στη μείωση των εκπομπών οξειδίων του άνθρακα, βελτιώνοντας το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της ενεργειακής αξιοποίησης στερεών καυσίμων [25].

Σύγχρονες μελέτες έχουν επιβεβαιώσει ότι η παρουσία καταλυτών (όπως ασβέστιο ή νικέλιο) μπορεί να ενισχύσει την απόδοση της αεριοποίησης με ατμό, επιταχύνοντας τις αντιδράσεις και αυξάνοντας την καθαρότητα του παραγόμενου υδρογόνου [26]. Επιπλέον, η παραμετροποίηση της θερμοκρασίας και της αναλογίας ατμού προς καύσιμο επηρεάζει σημαντικά την απόδοση και τα χαρακτηριστικά του αερίου σύνθεσης [27].

Αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα (CO₂)

Η αεριοποίηση με CO₂ χαρακτηρίζεται από την αντίδραση:

- $C + CO_2 \rightarrow 2CO$

Η διαδικασία αυτή, αν και πιο αργή από την αεριοποίηση με ατμό, προσφέρει σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη καθώς αξιοποιεί το διοξείδιο του άνθρακα, μειώνοντας έτσι τις εκπομπές του στην ατμόσφαιρα. Το παραγόμενο αέριο είναι πλούσιο σε μονοξείδιο του άνθρακα, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για συνθετικά καύσιμα και χημικές διεργασίες [28].

Η αεριοποίηση με CO₂ παρουσιάζει προκλήσεις σε επίπεδο αποδοτικότητας και ρυθμού αντίδρασης, γι' αυτό και συχνά συνδυάζεται με άλλες τεχνολογίες ή καταλύτες που βελτιώνουν την ενεργειακή απόδοση [29].

Επίσης, η χρήση CO₂ ως αεριοποιητικού μέσου αποτελεί σημαντικό εργαλείο στην προσπάθεια κυκλικής διαχείρισης του άνθρακα και μείωσης του ανθρακικού αποτυπώματος, ιδίως σε συνδυασμό με τεχνολογίες CCS (Carbon Capture and Storage) και CCU (Carbon Capture and Utilization) [30].

2.2.2. Θερμική ανάλυση λιγνιτών

Η θερμική ανάλυση του λιγνίτη έχει μελετηθεί εκτενώς, λόγω της ευρείας χρήσης του ως καύσιμο στη βιομηχανία και την παραγωγή ενέργειας. Η συμπεριφορά του κατά την πυρόλυση, την αεριοποίηση και τη συνκαύση με βιομάζα ή άλλα καύσιμα αποτελεί αντικείμενο έντονης έρευνας, με στόχο τη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης και της περιβαλλοντικής φιλικότητας.

Βάσει της μελέτης των Ban et al. [31], ο λιγνίτης παρουσιάζει σημαντική απώλεια μάζας κατά την πυρόλυση στην περιοχή των 200–600 °C, με αποβολή πτητικών ενώσεων και μετατροπή σε εξανθράκωμα. Η δομή του λιγνίτη περιέχει οξυγονούχες ομάδες και αλειφατικές ενώσεις, οι οποίες αποδομούνται δύσκολα, σε σχέση με άλλους τύπους άνθρακα.

Σύμφωνα με τους Wang et al. [33] η θερμοβαρυμετρική καμπύλη δείχνει εντονότερη μεταβολή στη θερμοκρασία των 300–450 °C, με το υπόλοιπο υλικό να είναι περισσότερο θερμικά σταθερό. Η δομή του λιγνίτη υπόκειται σε μεταβολή κατά την απώλεια πτητικών, με αποτέλεσμα την αύξηση της αρωματικότητας του παραγόμενου υπολείμματος.

Βάσει της μελέτης των Lin et al. [32] η συνκαύση λιγνίτη με σιτάρι έδειξε σαφή συνεργιστικά φαινόμενα, με μετατόπιση της θερμικής αποδόμησης προς χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Στη μελέτη των Naidu et al. [34], η συνκαύση βιομάζας και λιγνίτη έδειξε συνεργιστικά, αλλά και ανασταλτικά φαινόμενα, ανάλογα με τη θερμοκρασία και το είδος της βιομάζας. Τα συνεργιστικά φαινόμενα ενισχύθηκαν σε θερμοκρασίες άνω των 800 °C, με βελτίωση στην παραγωγή αερίου.

Η έρευνα των Cabuk et al. [35] δείχνει ότι ο λιγνίτης μπορεί να αεριοποιηθεί με επιτυχία, ιδιαίτερα όταν συνδυάζεται με βιομάζα. Η χρήση ατμού ως οξειδωτικό οδηγεί σε παραγωγή H₂, CO και CH₄. Η θερμοκρασία πάνω από 800 °C προάγει σημαντικά την αντίδραση αεριοποίησης και βελτιώνει την απόδοση υδρογόνου.

Αντίστοιχα, στη μελέτη των Diao et al. [36], διερευνήθηκε η αεριοποίηση λιγνίτη σε ατμόσφαιρα CO₂ και διαπιστώθηκε ότι η παρουσία αλκαλίων βελτιώνει την επαναδραστικότητα του εξανθρακώματος, λόγω αλλαγών στη μικροδομή και τη διαθεσιμότητα ενεργών θέσεων.

Η χρήση καταλυτών, όπως το CaO και ο δολομίτης, εξετάστηκε από τους Ma et al. [37] και έδειξε μείωση της θερμοκρασίας αεριοποίησης και αύξηση της παραγωγής H₂. Οι καταλύτες διευκολύνουν τις αντιδράσεις διάσπασης των ανθρακούχων δεσμών και βελτιώνουν τη θερμική συμπεριφορά του λιγνίτη.

Η κινητική ανάλυση της θερμικής αποδόμησης του λιγνίτη έδειξε ότι η ενέργεια ενεργοποίησης για τη θερμική αποσύνθεση κυμαίνεται από 150 έως 200 kJ/mol, ενώ μειώνεται σημαντικά όταν συμμετέχει βιομάζα ή εφαρμόζονται καταλύτες. [38]

Η θερμική ανάλυση του λιγνίτη δείχνει ότι η αποδόμησή του γίνεται κυρίως μεταξύ 200–600°C, όπου απελευθερώνονται πτητικά. Η υψηλή υγρασία και τέφρα μειώνουν την ενεργειακή απόδοση, ενώ η σύνθεση του λιγνίτη επηρεάζει την θερμική συμπεριφορά του. Η συν-αεριοποίηση με βιομάζα βελτιώνει την παραγωγή υδρογόνου και την απόδοση λόγω συνεργιστικών φαινομένων, ενώ η χρήση καταλυτών μειώνει την ενεργειακή απαίτηση και τις εκπομπές CO₂. Από τα ευρήματα από πρόσφατες μελέτες παρουσιάζονται τα εξής:

1. **Θερμική αποδόμηση και σύνθεση λιγνίτη:** Η αποδόμηση του λιγνίτη λαμβάνει χώρα κυρίως σε θερμοκρασίες 200–600°C, με την απελευθέρωση πτητικών να παίζει καθοριστικό ρόλο στη μετατροπή του [31]. Η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία και τέφρα μειώνει την ενεργειακή απόδοση και απαιτεί προσεκτικό χειρισμό κατά τη θερμική κατεργασία [33].
2. **Συνεργιστικά φαινόμενα στη συν-αεριοποίηση:** Η ανάμειξη λιγνίτη με βιομάζα παρουσιάζει σημαντική αύξηση στην απόδοση παραγωγής υδρογόνου και συνολική ενεργειακή απόδοση, λόγω βελτιωμένης κινητικής και πιο αποδοτικής αεριοποίησης [39]. Αυτά τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την προοπτική της συνδυασμένης αξιοποίησης για καθαρότερη ενέργεια.
3. **Ρόλος καταλυτών:** Η χρήση καταλυτών όπως το CaO προάγει την ενεργοποίηση της αεριοποίησης, μειώνοντας την απαιτούμενη ενέργεια και αυξάνοντας την παραγωγή H₂, ενώ ταυτόχρονα συμβάλλει στην απομάκρυνση CO₂ από το σύστημα [37]. Αυτό έχει σημασία για την ανάπτυξη τεχνολογιών χαμηλών εκπομπών άνθρακα.
4. **Κινητικές παράμετροι και βελτιστοποίηση:** Οι μελέτες κινητικής αναλύουν τις ενεργειακές απαιτήσεις της αποδόμησης και δείχνουν πως αυτές μπορούν να μειωθούν μέσω βελτιστοποίησης της σύστασης καυσίμου ή προσθήκης καταλυτών, γεγονός που προάγει την οικονομική και περιβαλλοντικά φιλική χρήση του λιγνίτη [38].

2.2.3. Θερμική ανάλυση βιομάζας

Η θερμική ανάλυση αποτελεί κρίσιμο εργαλείο για την κατανόηση της θερμικής συμπεριφοράς της βιομάζας, η οποία χαρακτηρίζεται από ανομοιογένεια, υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά και συχνά υψηλή υγρασία. Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, διερευνήθηκε η θερμική αποδόμηση της βιομάζας κλαδοδεμάτων ακακίας, με στόχο την αξιολόγηση των δυνατοτήτων ενεργειακής αξιοποίησής της μέσω πυρόλυσης και αεριοποίησης. Αν και τα κλαδοδέματα ακακίας δεν έχουν εξεταστεί εκτενώς μεμονωμένα στη διεθνή βιβλιογραφία, η συμπεριφορά της ακακίας μπορεί να συγκριθεί και να συσχετιστεί με άλλες ξυλώδεις βιομάζες παρόμοιας φυσικοχημικής σύστασης.

Μελέτες όπως αυτή των Vamvuka και Sfakiotakis [40] αξιοποίησαν την τεχνική TGA/DTG/MS για τη μελέτη της συνπυρόλυσης ελαιοπυρήνα με απόβλητα βιομάζας. Η ανάλυση ανέδειξε τρία βασικά θερμικά στάδια αποσύνθεσης:

- (1) την εξάτμιση της υγρασίας (<150°C),
- (2) την αποδόμηση της ημικυτταρίνης και κυτταρίνης (200–400°C) και
- (3) τη θερμική αποδόμηση της λιγνίνης (έως 600°C).

Τα δεδομένα αυτά είναι απόλυτα συναφή με τη συμπεριφορά των κλαδοδεμάτων ακακίας, δεδομένου ότι η λιγνοκυτταρινούχος δομή της εμφανίζει αντίστοιχα θερμικά χαρακτηριστικά.

Η εργασία των Vamvuka et al. [41] επεκτάθηκε στη μελέτη της παραγωγής στερεών (βιοεξανθράκωμα), υγρών (πίσσας) και αέριων προϊόντων, καταδεικνύοντας ότι η θερμοκρασία πυρόλυσης επηρεάζει σημαντικά την αναλογία μεταξύ αυτών. Ειδικά για τις ξυλώδεις βιομάζες, η παραγωγή βιοεξανθρακώματος είναι αυξημένη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (<500°C), ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας ενισχύει την παραγωγή αερίου καυσίμου με υψηλότερη θερμογόνο δύναμη.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη των Vamvuka et al. [42] όπου η ατμο-αεριοποίηση αποβλήτων οινοποιίας και των μειγμάτων τους με βιομηχανικά απόβλητα οδήγησε σε παραγωγή αερίου πλούσιου σε υδρογόνο. Η αλληλεπίδραση μεταξύ διαφορετικών τύπων βιομάζας και η χρήση καταλυτών ανέδειξαν ισχυρά συνεργιστικά φαινόμενα, που βελτίωσαν την ποιότητα και την ενεργειακή απόδοση του παραγόμενου αερίου. Αυτές οι διαπιστώσεις είναι ιδιαίτερα σημαντικές για την αξιοποίηση των κλαδοδεμάτων ακακίας σε συνδυασμό με άλλα υλικά.

Συμπληρωματικά, η διπλωματική εργασία της Panagiotidou (2023) [43] εστίασε στην παραγωγή υδρογόνου από βιομηχανικά απόβλητα με χρήση καταλυτών, όπως το CeO_2 και η ερυθρά ιλύς. Η χρήση αυτών των καταλυτών βελτίωσε σημαντικά τον ρυθμό αεριοποίησης και την αποδοτικότητα του συστήματος, γεγονός που μπορεί να εφαρμοστεί και στην περίπτωση των κλαδοδεμάτων ακακίας, ιδίως αν ληφθούν υπόψη οι τυχόν ανόργανες προσμίξεις που φέρει το υλικό μετά την προκατεργασία του.

Η εργασία των Brassard et al. [44] αφορά την παραγωγή μηχανικά σταθερού βιοεξανθρακώματος (engineered biochar) από ξυλώδεις πρώτες ύλες σε αντιδραστήρα πυρόλυσης (Vertical Pyrolysis)). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι παράμετροι θερμοκρασίας και ρυθμού θέρμανσης επηρεάζουν άμεσα την πορώδη δομή του τελικού προϊόντος, η οποία σχετίζεται με τη δυνατότητα δέσμευσης άνθρακα και τη χρήση του βιοεξανθρακώματος ως εδαφοβελτιωτικό ή υλικό ενεργειακής αποθήκευσης.

Επιπλέον, οι Zhang et al. [45] έδειξαν πως η σύσταση της πρώτης ύλης και η θερμοκρασία πυρόλυσης επηρεάζουν τη σταθερότητα, την αποδοτικότητα και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος. Συγκεκριμένα, θερμοκρασίες άνω των 500°C οδήγησαν σε βιοεξανθράκωμα με υψηλότερο πορώδες και σταθερότητα, το οποίο μπορεί να βελτιώσει τη σταθερότητα του εδάφους ή να χρησιμοποιηθεί ως ενεργό μέσο αποθήκευσης θερμότητας ή καυσίμων.

Η μελέτη των Wu et al. [46] επικεντρώθηκε στον σχηματισμό κώκ καταλοίπων κατά την θερμική αποδόμηση πίσσας (tar) που προκύπτει από την πυρόλυση. Αν και το υλικό δεν ήταν κλαδοδέματα ακακίας παρέχει χρήσιμα στοιχεία για τον έλεγχο και τη διαχείριση των πισσών που παράγονται κατά τη θερμική επεξεργασία της βιομάζας.

Ένας από τους κρίσιμους παράγοντες που επηρεάζουν την αποδοτικότητα της καύσης βιομάζας είναι η περιεκτικότητά της σε υγρασία. Υψηλή υγρασία ($>20\%$) μειώνει τη θερμική απόδοση και επιβαρύνει τον εξοπλισμό καύσης, λόγω αυξημένων εκπομπών CO , CO_2 , σωματιδίων και σχηματισμού πίσσας. Παράλληλα, η υψηλή πτητικότητα της βιομάζας (80–90%) συμβάλλει θετικά στην ευφλεκτότητα, ευνοώντας την καύση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι εκπομπές NO_x , καθώς και τα προβλήματα επισκωρίωσης και εναποθέσεων (fouling), μειώνουν την αποδοτικότητα και αυξάνουν τις ανάγκες συντήρησης. Επιπλέον, η περιεκτικότητα σε τέφρα διαφέρει σημαντικά ανάλογα με τον τύπο της βιομάζας, κυμαινόμενη από $\sim 1\%$ για ξυλώδη υλικά έως και 30–35% για βιομηχανικά ή ζωικά απόβλητα, επηρεάζοντας άμεσα τη σταθερότητα της διεργασίας και την απόδοση του καυσίμου [47].

Η συνδυασμένη καύση ξυλωδών υπολειμμάτων με στερεά απόβλητα (SRF/RDF) σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης έδειξε αυξημένη ενεργειακή απόδοση και μείωση των εκπομπών, υπό την προϋπόθεση ότι προηγείται κατάλληλη προεπεξεργασία των πρώτων υλών. Η χρήση βιομάζας συνεισφέρει στην καλύτερη σταθερότητα της φλόγας και μειώνει τις

εκπομπές NO_x , ενώ τα οργανικά απόβλητα βελτιώνουν την πτητικότητα και την θερμογόνο δύναμη του μείγματος [48].

Η συνεπεξεργασία ζωικής ιλύος με ελαιοπυρήνα έδειξε ισχυρές συνέργειες, ιδιαίτερα στη μείωση των εκπομπών CO και NO_x . Η παρουσία βιομάζας ενίσχυσε τη θερμογόνο ικανότητα και επέτρεψε την αποτελεσματική καύση ιλύος, η οποία από μόνη της είναι χαμηλής ποιότητας καύσιμο. Η χρήση ρευστοποιημένης κλίνης αντιδραστήρα απέτρεψε φαινόμενα σκωρίασης και διαβρώσεων [49].

Η χρήση λιγνίτη σε συνδυασμό με βιομάζα (ελαιοπυρήνα, αμπελουργικά κατάλοιπα) οδηγεί σε αυξημένη θερμογόνο δύναμη και καλύτερη θερμική σταθερότητα. Η προσθήκη Ca και Mg ως πρόσθετων στα καύσιμα μειώνει την τάση σχηματισμού σκωρίας και βελτιώνει τη συμπεριφορά της τέφρας. Οι θερμικές συμπεριφορές του μίγματος ήταν ενδιάμεσες των δύο καυσίμων και παρουσίαζαν σημαντική συνέργεια [50].

Η μακροχρόνια μελέτη τέφρας από συν-καύση έδειξε ότι τα μίγματα βιομάζας με λιγνίτη παρουσίασαν μειωμένη περιεκτικότητα σε αλκάλια και μειωμένη δυνατότητα σχηματισμού εναποθέσεων. Η χρήση καταλλήλων λόγων ανάμιξης (20–30% βιομάζα) επέτρεψε τη διατήρηση της απόδοσης χωρίς προβλήματα στη λειτουργία των συστημάτων καύσης [51].

Μια μελέτη εξέτασε την αεριοποίηση με ατμό αποβλήτων οινοποιίας και των μειγμάτων τους με βιομηχανικά κατάλοιπα (π.χ. περιεχόμενα όπως παιπάλη), σε σταθερής κλίνης αντιδραστήρα και με διεργασία δύο σταδίων.

Τα κύρια αποτελέσματα περιλαμβάνουν:

- Επίτευξη παραγωγής αερίου πλούσιου σε H_2 (έως ~74 mol %) και υψηλής ενεργειακής απόδοσης με χρήση καταλυτών όπως CeO_2 και Na_2CO_3
- Ισχυρά συνεργιστικά φαινόμενα λόγω της ανάμιξης βιομάζας με υλικά και καταλύτες, βελτιώνοντας τη μετατροπή του άνθρακα και την ποιότητα του αερίου σύνθεσης.
- Ενίσχυση της δέσμευσης CO_2 με χρήση προσροφητικών υλικών, μειώνοντας δυσμενείς εκπομπές και αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε H_2 [52].

Η εργασία εστιάζει στην απόδοση αεριοποίησης μειγμάτων αχύρου από κριθάρι (barley straw) με λιγνίτη, υπό διαφορετικά ατμοσφαιρικά μέσα (H_2O ή CO_2) σε TG–MS τεχνικές. Κύρια σημεία:

- Το άχυρο από κριθάρι παρουσίασε υψηλότερη απόδοση αερίου σύνθεσης (~0.77 m³/kg, 11.4 MJ/m³) και καλύτερη μετατροπή σε σύγκριση με τον λιγνίτη
- Η ανάμιξη με λιγνίτη οδήγησε σε βελτιωμένες τιμές αερίου σύνθεσης σε σύγκριση με απλό λιγνίτη, αποδεικνύοντας σημαντική συνέργεια.
- Η χρήση ατμού αύξησε την ενεργειακή απόδοση, ενώ το CO_2 βελτίωσε το ποσοστό μετατροπής, αναδεικνύοντας τη σημασία της επιλογής του αερίου αεριοποίησης [53].

Μία πρόσφατη μελέτη από τους Li et al. [54] εστίασε στην αεριοποίηση βιομάζας με την προσθήκη καταλύτη NiO/SiO_2 σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η χρήση του συγκεκριμένου καταλύτη βελτιώνει σημαντικά τη σύνθεση του παραγόμενου αερίου, αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε υδρογόνο έως και 54.35 vol %, σε σύγκριση με μη

καταλυτικά συστήματα. Παράλληλα, παρατηρήθηκε αύξηση της αποδοτικότητας του συστήματος (cold gas efficiency), ενώ μειώθηκε αισθητά η παραγωγή πίσσας και ανεπιθύμητων παραπροϊόντων. Οι ερευνητές επισήμαναν ότι η καταλυτική ενίσχυση αποτελεί μια υποσχόμενη προσέγγιση για την αναβάθμιση της τεχνολογίας αεριοποίησης βιομάζας, ιδιαίτερα για την παραγωγή υδρογόνου υψηλής καθαρότητας.

Η θερμική ανάλυση αποτελεί βασική μεθοδολογία για την κατανόηση της συμπεριφοράς της βιομάζας κατά την πυρόλυση, αεριοποίηση ή καύση. Από τη μελέτη διαφόρων τύπων βιομάζας όπως ελαιοπυρήνας, ξυλώδη κατάλοιπα, γεωργικά απόβλητα και ενεργειακά φυτά, προκύπτουν κρίσιμα συμπεράσματα για τη θερμική τους συμπεριφορά και την καταλληλότητά τους για ενεργειακή αξιοποίηση.

1. Πολυσταδιακή θερμική αποδόμηση: Η βιομάζα γενικά παρουσιάζει πολλαπλά στάδια αποδόμησης κατά την πυρόλυση:

Αρχική εξάτμιση της υγρασίας (έως $\sim 120^{\circ}\text{C}$),

Αποδόμηση ημικυτταρίνης ($\sim 200\text{--}300^{\circ}\text{C}$),

Διάσπαση κυτταρίνης ($\sim 300\text{--}400^{\circ}\text{C}$),

Τελικά, σταθερή αποδόμηση της λιγνίνης σε ευρύτερο θερμοκρασιακό φάσμα ($250\text{--}600^{\circ}\text{C}$) [55], [56], [57].

Αυτό επιβεβαιώνεται με TG/DTG καμπύλες, οι οποίες καταγράφουν σαφή στάδια απώλειας βάρους και αντίστοιχες ενεργειακές μεταβολές.

2. Σημαντική παραγωγή πτητικών ουσιών: Η βιομάζα χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά ($>70\text{ wt.}\%$), γεγονός που την καθιστά ιδανική για θερμοχημικές διεργασίες όπως πυρόλυση και αεριοποίηση. Η ταχεία αποδόμηση οδηγεί σε σημαντική παραγωγή βιοελαίου και αερίων προϊόντων [55], [57].
3. Επιρροή των ανόργανων συστατικών (τέφρα): Η παρουσία ανόργανων στοιχείων, όπως K, Ca, Mg, Fe, Si και Al, επιδρά καταλυτικά στη θερμική αποδόμηση και επηρεάζει τις αποδόσεις αερίου σύνθεσης και βιοεξανθρακώματος. Ορισμένα από αυτά ενισχύουν τη μετατροπή της βιομάζας, μειώνοντας τις θερμοκρασίες αποδόμησης [56], [58]. Ωστόσο, υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσουν σχηματισμό σκωρίας (slagging/fouling) και να περιορίσουν την απόδοση του αντιδραστήρα.
4. Χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα σε σχέση με άλλα καύσιμα: Η βιομάζα έχει μικρότερη ανώτερη θερμογόνο δύναμη (HHV) σε σχέση με υλικά όπως ο γαιάνθρακας ή το πετρελαϊκό κωκ. Παρόλα αυτά, λόγω του υψηλού λόγου H/C και O/C, τα παραγόμενα αέρια είναι πιο πλούσια σε CO και H_2 , ενισχύοντας τη χρήση της σε συστήματα θερμοχημικής μετατροπής [55], [59].
5. Παραγωγή βιοεξανθρακώματος (biochar) με σταθερά χαρακτηριστικά: Το παραγόμενο βιοεξανθράκωμα από την πυρόλυση παρουσιάζει σταθερότητα, αρωματικότητα και δυνατότητα για εφαρμογές ως εδαφοβελτιωτικό, προσροφητικό ή και ως καταλύτης. Ο άνθρακας έχει αυξημένη ειδική επιφάνεια και ικανότητα συγκράτησης μετάλλων ή ρύπων [57], [58].

Δυνατότητες συνέργειας με άλλα υλικά: Η συνεπεξεργασία βιομάζας με άλλα υλικά (π.χ. πετρελαϊκό κωκ, πλαστικά, ιλύεις) οδηγεί σε συνεργιστικά φαινόμενα. Παρατηρούνται: Αυξημένες αποδόσεις πτητικών προϊόντων, βελτιωμένη ποιότητα αερίου σύνθεσης και

χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης [56], [60], [61]. Αυτές οι συνέργειες ενισχύονται όταν χρησιμοποιούνται καταλύτες ή πραγματοποιείται βελτιστοποίηση των θερμικών ρυθμών.

2.2.4. Θερμική ανάλυση πετρελαϊκών υπολειμμάτων.

Το πετρελαϊκό κωκ (petroleum coke) αποτελεί υποπροϊόν της θερμικής επεξεργασίας βαρέων υπολειμμάτων διύλισης πετρελαίου, με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα και χαμηλή πτητικότητα. Η θερμική του συμπεριφορά διαφέρει σημαντικά από εκείνη της βιομάζας, γεγονός που επηρεάζει τη χρήση του ως καύσιμο, ή υλικό πυρόλυσης/αεριοποίησης. Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζεται η θερμική συμπεριφορά του πετρελαϊκού κωκ με βάση επιλεγμένες βιβλιογραφικές μελέτες, που εστιάζουν στις θερμοανλυτικές του ιδιότητες, τους μηχανισμούς αποσύνθεσης και τα παραγόμενα προϊόντα.

Στη μελέτη των Zhang et al. [62], εξετάστηκε η κατάλυση και ο μηχανισμός διάσπασης των πίσσων (tar) που παράγονται κατά την πυρόλυση του πετρελαϊκού κωκ. Οι ερευνητές πραγματοποίησαν θερμική ανάλυση χρησιμοποιώντας TGA-FTIR-GC-MS, επιτρέποντας την ανάλυση των αερίων προϊόντων και τη σύσταση της πίσσας. Παρατηρήθηκε ότι η κύρια θερμική αποδόμηση του πετρελαϊκού κωκ εντοπίζεται σε θερμοκρασίες άνω των 450°C, όπου λαμβάνει χώρα η απομάκρυνση πτητικών ενώσεων και η αποικοδόμηση των μεγάλων αρωματικών ενώσεων που περιέχει η πίσσα. Η χρήση καταλυτών, όπως το Fe₂O₃, προκάλεσε σημαντική μείωση στο σχηματισμό αρωματικών πολυκυκλικών ενώσεων (PAHs), μειώνοντας τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της διεργασίας.

Αντίστοιχα, η μελέτη των Chen et al. [63] επικεντρώθηκε στην αεριοποίηση του πετρελαϊκού κωκ σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με έμφαση στην παραγωγή αερίου πλούσιου σε υδρογόνο. Η θερμοκρασία βρέθηκε να είναι ο καθοριστικός παράγοντας, με αύξηση της απόδοσης υδρογόνου σε θερμοκρασίες άνω των 800°C. Η χρήση καταλύτη Ni-CeO₂ βελτίωσε σημαντικά τη μετατροπή του κωκ, αποτρέποντας τον σχηματισμό στερεών καταλοίπων (coke deposition) στον αντιδραστήρα. Η TGA ανάλυση έδειξε υψηλή θερμική σταθερότητα του πετρελαϊκού κωκ, με αργή αποδόμηση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός που το καθιστά απαιτητικό καύσιμο ως προς τις απαιτούμενες συνθήκες για αεριοποίηση.

Η εργασία των Han et al. [64] εστίασε στη συνεπεξεργασία πετρελαϊκού κωκ με H₂S και υδρατμούς σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης. Η TGA ανάλυση ανέδειξε ότι η παρουσία H₂S και H₂O μειώνει τη θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης του κωκ κατά περίπου 50°C, ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται η παραγωγή H₂ και CO. Το φαινόμενο αποδίδεται σε χημειοροφητικές αλληλεπιδράσεις του H₂S με τις επιφάνειες άνθρακα και στη συμμετοχή του ατμού στις αντιδράσεις μετατροπής. Οι αναλύσεις Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR) επιβεβαίωσαν τη σταδιακή αποδόμηση των αλειφατικών και αρωματικών δομών, με ταυτόχρονη απομάκρυνση θειούχων ενώσεων.

Σε άλλη εφαρμογή, οι Zhang et al. [65] διερεύνησαν την ενεργειακή αξιοποίηση πετρελαϊκού κωκ σε αντιδραστήρα πλάσματος, καταδεικνύοντας την παραγωγή αερίων προϊόντων υψηλής θερμογόνου δύναμης. Η TGA ανάλυση έδειξε εκτεταμένη αποδόμηση σε θερμοκρασίες >900°C, με τη συμμετοχή του ατμού να ενισχύει την παραγωγή H₂ και CO, επιβεβαιώνοντας τον ρόλο της αντίδρασης αναμόρφωσης ατμού στην αύξηση της ενεργειακής απόδοσης. Η πίσσα παρουσίασε μειωμένη απόδοση σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή, γεγονός που

καθιστά τη διεργασία πλάσματος κατάλληλη για την ελαχιστοποίηση των συμπυκνωμένων προϊόντων (tar mitigation).

Αξιοσημείωτη είναι και η έρευνα των Wang et al. [66], όπου η υδροθερμική συν-επεξεργασία πετρελαϊκού κωκ απέφερε στερεό προϊόν (hydrochar) με αυξημένη πορώδη δομή. Αν και η TGA έδειξε μικρή απώλεια βάρους σε θερμοκρασίες $<400^{\circ}\text{C}$, η ενσωμάτωση άλλαξε τη θερμική συμπεριφορά του τελικού υλικού, μειώνοντας τη θερμοκρασία έναρξης αποσύνθεσης και αυξάνοντας τη δραστηριότητα σε εφαρμογές καταλυτικής καύσης.

Η θερμική ανάλυση του πετρελαϊκού κωκ (petroleum coke) αποτελεί κρίσιμο εργαλείο για την αξιολόγηση της καταλληλότητάς του ως εναλλακτικού στερεού καυσίμου. Τα ευρήματα από πρόσφατες μελέτες συντελούν στη διαμόρφωση στρατηγικών θερμικής μετατροπής υψηλής αποδοτικότητας.

1. Υψηλή θερμική σταθερότητα και αδρανής συμπεριφορά: Το πετρελαϊκό κωκ παρουσιάζει περιορισμένη πτητικότητα και σταθερό ανθρακούχο πλέγμα, καθιστώντας το θερμικά αδρανές σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες ($<600^{\circ}\text{C}$). Η κύρια θερμική αποδόμηση εντοπίζεται σε θερμοκρασίες άνω των 700°C , ενώ απαιτείται αυξημένη παροχή ενέργειας για την έναρξη της αεριοποίησης ή πυρόλυσης [59], [67], [68].
2. Καταλύτες και ενίσχυση της αντιδραστηριότητας: Η χρήση καταλυτών, όπως Fe_2O_3 , K_2CO_3 , δολομίτη ή καταλύτες από Fischer–Tropsch σύνθεση, βελτιώνει σημαντικά τη θερμοχημική απόδοση και μειώνει τη θερμοκρασία ενεργοποίησης. Για παράδειγμα, η μελέτη των Lv et al. έδειξε ότι η χρήση σιδηρούχων αποβλήτων μειώνει την ενεργειακή απαίτηση της CO_2 αεριοποίησης κατά 20–30%, ενώ παράλληλα αυξάνει την παραγωγή H_2 [69].
3. Συνεπεξεργασία με βιομάζα: συνέργειες και αύξηση αποδόσεων: Οι μελέτες υποδεικνύουν σημαντική συνεργιστική συμπεριφορά κατά τη συνεπεξεργασία (co-pyrolysis και co-gasification) με βιομάζα ή άλλα απόβλητα, όπως πελέτες ξύλου [60], ελαιοπυρήνα [55], λύμα [61] και αγροτικά απόβλητα [56]. Παρατηρούνται βελτιώσεις στη θερμική διάσπαση, στην κινητική συμπεριφορά και στην ποιότητα του παραγόμενου αερίου σύνθεσης (syngas).
4. Μείωση θείου και άλλων ρύπων: Η θερμική αποδόμηση του πετρελαϊκού κωκ συνοδεύεται από την έκλυση ενώσεων θείου, ιδιαίτερα σε υλικά υψηλής περιεκτικότητας σε S. Μελέτες όπως των Zhong et al. [57] και Yu et al. [70] έδειξαν ότι κατάλληλες θερμοκρασιακές συνθήκες (π.χ. $>1000^{\circ}\text{C}$) και η χρήση καταλυτών ευνοούν την αποθείωση (desulfurization) μέσω σχηματισμού αερίων ενώσεων (π.χ. H_2S), που μπορούν να δεσμευτούν.
5. Παραγωγή H_2 και υψίθερμο syngas: Πειράματα όπως των Wang et al. (2020) και Ba et al. (2020) δείχνουν ότι η χρήση ατμού ή καταλυτών όπως K_2CO_3 ενισχύει την παραγωγή υδρογόνου και συνθετικού αερίου πλούσιου σε CO και H_2 , καθιστώντας τον πετρελαϊκό κωκ ιδιαίτερα ελκυστικό για εφαρμογές σε υδρογόνο-βασισμένες τεχνολογίες ενέργειας [66,68].
6. Δομική μεταβολή και ιδιότητες παραγόμενου εξανθρακώματος: Η θερμική ανάλυση αποκαλύπτει σημαντικές αλλαγές στη μικροδομή του κωκ κατά την πυρόλυση, οδηγώντας σε αύξηση του πορώδους, ιδιαίτερα όταν συνοδεύεται από παράλληλες

τεχνικές όπως TG-MS. Η αναδιάταξη της δομής οδηγεί σε υλικά με αυξημένη ειδική επιφάνεια, κατάλληλα για περαιτέρω χημική ενεργοποίηση ή καταλυτικές εφαρμογές [57,70].

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Αρχικά Δείγματα Καυσίμων

3.1.1. Συλλογή και προεπεξεργασία δειγμάτων

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την υλοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν Πετρελαϊκό κώκ (ΠΕΤ) από την πυρόλυση πετρελαίου των διυλιστηρίων Ελευσίνας στην Κεντρική Ελλάδα, κλαδοδέματα από ακακία (ΑΚ) και λιγνίτης Καρδιάς (ΛΚ).

Το δείγμα του λιγνίτη προήλθε από επιφανειακή εξόρυξη στην περιοχή της Δυτικής Μακεδονίας από το λιγνιτωρυχείο Καρδιάς της Δημόσιας Επιχείρησης Ηλεκτρισμού της Ελλάδας. Η ακακία, συλλέχθηκε από υπολείμματα που απομακρύνθηκαν από την υπόγεια βλάστηση για προστασία από πυρκαγιά, κοντά στην περιοχή του λιγνιτωρυχείου.



Εικόνα 3.1: Μαχαιρόμυλος τύπου Pulverisette 15, της εταιρείας Fritsch

Η ακακία υποβλήθηκε σε άλεση, με μαχαιρόμυλο τύπου Pulverisette 15 της εταιρείας Fritsch (Εικόνα 3.1), ο οποίος βρίσκεται στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων. Ακολούθησε κοσκίνιση, με σκοπό την τελική κοκκομετρία του δείγματος στα $-1 + 0.5$ mm, χρησιμοποιώντας τα κόσκινα των 500 μ m και 1 mm.

Η πρωτογενής θραύση των υλικών λιγνίτη και πετρελαϊκού κωκ έγινε με τη χρήση εργαστηριακού σιαγονωτού σπαστήρα τύπου Blake του κατασκευαστικού οίκου FRITSCH, μοντέλου Pulverisette 01.703. Έπειτα για την λειοτρίβηση χρησιμοποιήθηκε ο εργαστηριακός σφαιρόμυλος του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων του Πολυτεχνείου Κρήτης που φαίνεται στην Εικόνα 3.2. Ο συγκεκριμένος σφαιρόμυλος περιστρέφεται γύρω από τον άξονα του, με της βοήθεια ενός συστήματος περιστρεφόμενων ράουλων.



Εικόνα 3.2: Εργαστηριακός Σφαιρόμυλος με το σύστημα περιστροφής

Στη συνέχεια, επιλέχθηκαν από όλα αντιπροσωπευτικά δείγματα, με μέγεθος σωματιδίων κάτω των 200 μm για τις δοκιμές πυρόλυσης και καύσης στον θερμοβαρνομετρικό αναλυτή, προκειμένου να διεξαχθούν υπό καθεστώς χημικού ελέγχου, και δείγματα με μέγεθος σωματιδίων μικρότερο του 1 mm για τις δοκιμές αεριοποίησης στο σύστημα σταθερής κλίνης. Παρασκευάστηκαν επίσης μίγματα των δειγμάτων σε αναλογίες μάζας 75:25, 50:50 και 25:75, αντίστοιχα.

3.1.2. Αναλύσεις καυσίμου

Αντιπροσωπευτικά δείγματα καυσίμων χαρακτηρίστηκαν με βάση τα πρότυπα ASTM (D5142, D5373, D4239, D5865) στην περίπτωση του λιγνίτη και του πετρελαιοκού κώκ και τα ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC335 στην περίπτωση της βιομάζας, προκειμένου να προσδιοριστούν τα πτητικά συστατικά, η περιεκτικότητα σε μόνιμο άνθρακα και τέφρα, η στοιχειακή σύνθεση και η θερμιδική αξία.

Οι αναλύσεις του καυσίμου, περιλαμβάνουν την προσεγγιστική ανάλυση, την στοιχειακή ανάλυση και τον προσδιορισμό θερμογόνου δύναμης Q.

Προσεγγιστική Ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση πραγματοποιείται με σκοπό τον προσδιορισμό της υγρασίας, της τέφρας, των πτητικών συστατικών και του μόνιμου άνθρακα στα δείγματα υπό εξέταση. Παρακάτω περιγράφονται οι επί μέρους διαδικασίες που ακολουθήθηκαν:

➤ Προσδιορισμός υγρασίας

Για τον υπολογισμό της υγρασίας, ζυγίστηκαν 2 g δείγματος στον αναλυτικό ζυγό, το οποίο έπειτα θερμάνθηκε στον ξηραντήρα, στους 110 °C, για διάρκεια 2 ωρών.

Έπειτα, το δείγμα παρέμεινε σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας για 30 λεπτά και επαναζυγίστηκε. Η περιεχόμενη υγρασία δίνεται από την Σχέση 3.1:

$$\text{Υγρασία (\%)} = \frac{W_o - W_{110}}{W_o} * 100 \quad (3.1)$$

όπου,

W_o : το αρχικό βάρος του δείγματος (g)

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

➤ Προσδιορισμός τέφρας

Ο προσδιορισμός της τέφρας, έγινε με βάση τα πρότυπα EN 14775, πραγματοποιώντας καύση των δειγμάτων στους 550°C για την ακακία και 780 °C για τον λιγνίτη και το πετρελαϊκό κωκ και έπειτα τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έτσι ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια ζυγίστηκαν. Το ποσοστό της τέφρας επί ξηρού υπολογίζεται με την ακόλουθη σχέση:

$$\text{Τέφρα (\% επί ξηρού)} = \frac{W_{550}}{W_{110}} * 100 \quad (3.2)$$

όπου,

W_{550} : το βάρος του δείγματος στους 550°C (g)

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

➤ Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Η διαδικασία του προσδιορισμού των πτητικών συστατικών πραγματοποιήθηκε με τον θερμοζυγό TGA-6 της εταιρείας Perkin Elmer. Πιο αναλυτικά, το δείγμα τοποθετήθηκε στον υποδοχέα του οργάνου και ακολούθησε αύξηση της θερμοκρασίας στους 110°C, θερμοκρασία στην οποία παρέμεινε για ένα χρονικό διάστημα, έτσι ώστε να αποβάλλει την υγρασία του. Αμέσως μετά, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 950°C, όπου και παρέμεινε για συγκεκριμένο χρόνο. Τα πτητικά συστατικά υπολογίζονται με την Σχέση 3.3:

$$\text{Πτητικά (\% επί ξηρού)} = \frac{W_{110} - W_{950}}{W_{110}} * 100 \quad (3.3)$$

όπου,

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

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

➤ Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα

Ο μόνιμος άνθρακας των δειγμάτων υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξής σχέση:

$$\text{Μόνιμος άνθρακας (\% επί ξηρού)} = 100 - \text{Πτητικά (\%)} - \text{Τέφρα (\%)} \quad (3.4)$$

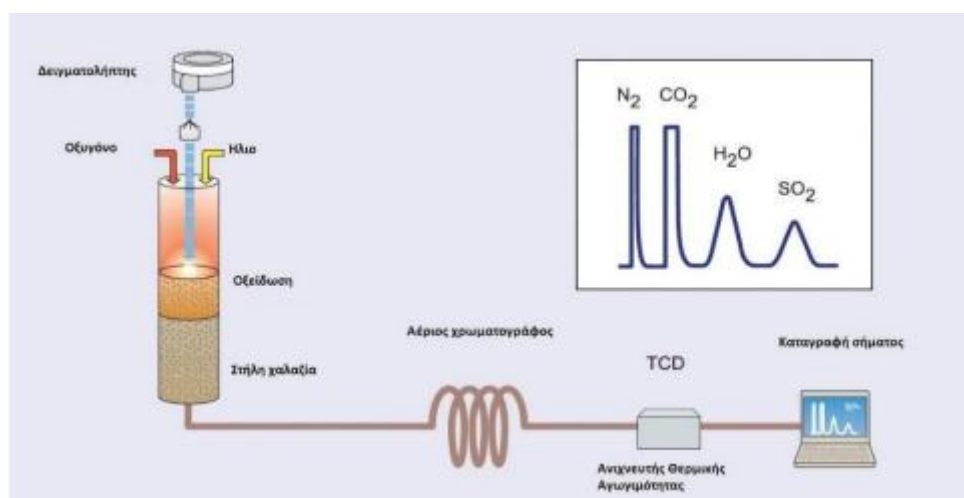
Στοιχειακή ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση συνίσταται στον προσδιορισμό του περιεχόμενου άνθρακα (C), υδρογόνου (H), αζώτου (N), θείου (S) και οξυγόνου (O). Ο ποσοτικός προσδιορισμός των τεσσάρων πρώτων στοιχείων πραγματοποιήθηκε με τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή τύπου Flash 2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific, στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων (Εικόνα 3.3), κατά τα πρότυπα EN 15104 και EN 15289. Το ποσοστό του οξυγόνου υπολογίστηκε από την παρακάτω σχέση: $O(\% \text{ επί ξηρού}) = 100 - C\% - H\% - N\% - S\% - \text{τέφρα}\%$



Εικόνα 3.3: Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής Flash 2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific [71]

Ο αναλυτής (Εικόνα 3.4) αποτελείται από αναλυτικό ζυγό τύπου XP6 και αυτόματο δειγματολήπτη, τύπου MAS 200R, συνδεδεμένο με στήλη χαλαζία. Η στήλη χαλαζία βρίσκεται σε φούρνο θερμοκρασίας 900°C ηλίου (He) και είναι συνδεδεμένη με αέριο χρωματογράφο. Ο αναλυτής λειτουργεί στα 220 V και 50Hz.



Εικόνα 3.4: Διάταξη λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή.

3.1.3. Αναλύσεις τεφρών

- Ορυκτολογική ανάλυση τέφρας

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

- Χημική ανάλυση τέφρας

Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP – MS)

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

Φασματοσκοπίας ακτίνων-X φθορισμού

Η μονάδα φασματοσκοπίας ακτίνων-X φθορισμού είναι τύπου BRUCKER AXS S2 RANGER με λυχνία ακτίνων-X ανόδου Pd. Για να πραγματοποιηθεί αυτή η μέθοδος, δημιουργήθηκε μείγμα από 5g τέφρας του δείγματος μας με 0.5g κερί Wax. Το μείγμα αυτό, μαζί με μικρή ποσότητα βορικού οξέος, τοποθετήθηκε σε μεταλλικό καλούπι για να συμπιεστεί σε υδραυλική πρέσα ώστε να δημιουργηθεί ταμπλέτα που θα αναλυθεί. Είναι μη καταστρεπτική μέθοδος και βασίζεται στη μέτρηση της εκλυόμενης ακτινοβολίας των ακτίνων-X κατά το 0.5 g του δείγματος με αυτές, καθώς το δείγμα διεγείρεται, με την ενέργεια που απορροφάται από τα στοιχεία του δείγματος να επανεκπέμπεται με τη μορφή ακτίνων-X με παράλληλη εκδήλωση του φαινομένου του φθορισμού.

Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

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

Χρωματομετρικός Προσδιορισμός Φωσφόρου

Ο προσδιορισμός των οξειδίων του φωσφόρου που περιέχονταν στις τέφρες πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Χρωματομετρικού Προσδιορισμού του Φωσφόρου, με χρήση του φασματοφωτόμετρου ορατού υπεριώδους τύπου DR/4000 U, της εταιρίας Hach, στο Εργαστήριο Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Αρχικά έγινε σύντηξη, φώσφορος προσδιορίστηκε με το σχηματισμό ενός κίτρινου συμπλόκου, του μολυβδοβαναδοφωσφορικού, το οποίο απορροφά ακτινοβολία μήκους κύματος 460 nm Σε κάθε διάλυμα παρασκευάστηκε το

μολυβδοβαναδοφωσφορικό με συμπλοκοποίηση του φωσφόρου, χρησιμοποιώντας βαναδικό αμμώνιο (NH_4VO_3) και μολυβδενικό αμμώνιο ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). 10 mL από κάθε διάλυμα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 50 mL και σε κάθε μία φιάλη προστέθηκαν 2.5 mL πυκνού HNO_3 , 5 mL βαναδικού αμμωνίου, 10 mL μολυβδαινικού αμμωνίου και τέλος αραιώθηκαν με προσθήκη απιονισμένου νερού μέχρι τα 50 mL. Έπειτα ακολούθησε η μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο.

3.2 Εξοπλισμός

3.2.1. Σύστημα αντιδραστήρα σταθερής κλίνης

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων πυρόλυσης και αεριοποίησης των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε η διάταξη σταθερής κλίνης του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η διάταξη αποτελείται από τον ακόλουθο επιμέρους εξοπλισμό (Εικόνα 3.5):

α) Κυλινδρικός αντιδραστήρας ανοξείδωτου χάλυβα εσωτερικής διαμέτρου 7 cm και ύψους 14 cm, μέσα στον οποίον τοποθετείται το δείγμα, που είναι είτε πρώτη ύλη είτε εξανθράκωμα, πάνω σε μια μεταλλική βάση που φέρει πυρίμαχη σίτα διαπερατή από το αέριο εισαγωγή. Ο κυλινδρικός αντιδραστήρας έχει δυο οπές. Η μια οπή συνδέεται με μεταλλικό σωλήνα από όπου γίνεται η εισαγωγή αζώτου, ενώ στην δεύτερη οπή τοποθετείται στέλεχος του θερμοστοιχείου, ώστε να γίνεται έλεγχος της εσωτερικής θερμοκρασίας της κλίνης. Ο αντιδραστήρας, περιβάλλεται από έναν μεταλλικό σωλήνα 2 m που εξασφαλίζει την σταθερή ροή ατμού και σφραγίζεται από πάνω με πυρίμαχη φλάντζα και καπάκι, το οποίο έχει μια οπή συνδεδεμένη με μεταλλικό σωλήνα, από όπου γίνεται η απομάκρυνση των πτητικών συστατικών.



Εικόνα 3.5: Πυρολυτής Σταθερής Κλίνης

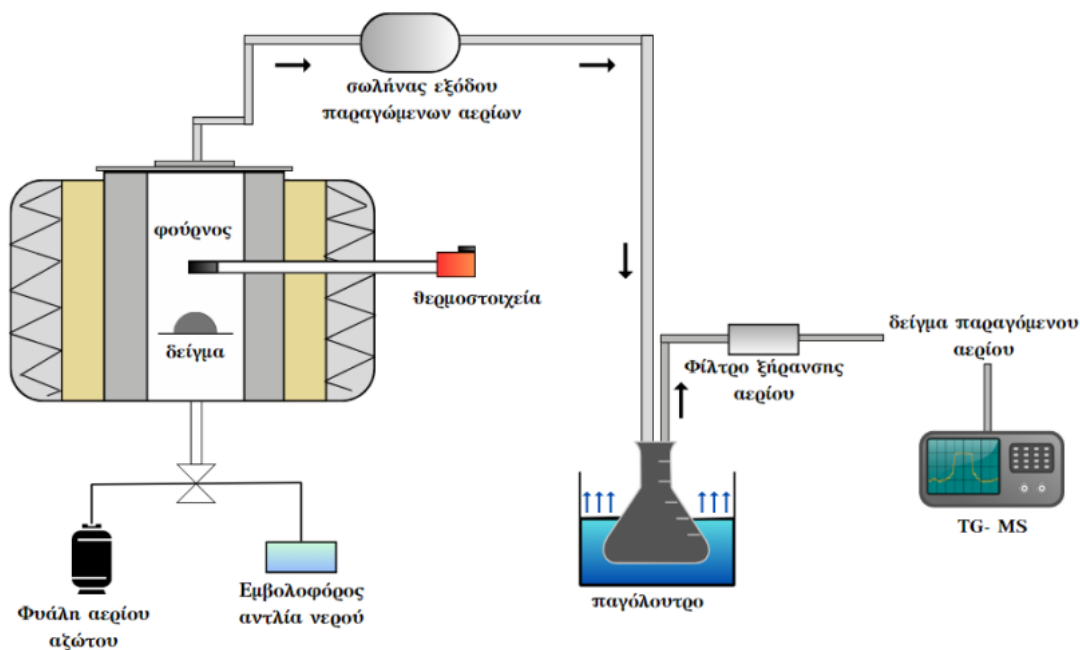
β) Θερμοπρογραμματιζόμενος φούρνος ‘‘Labertherm’’ τύπου L9/5

γ) Παγόλουτρο και κωνική φιάλη

δ) Αντλία παροχής νερού

ε) Φιάλη αζώτου

Τα επί μέρους τμήματα του εξοπλισμού παρουσιάζονται στο σκαρίφημα (Εικόνα 3.6)



Εικόνα 3.6: Σκαρίφημα συνδεσμολογίας εξοπλισμού πειραμάτων πυρόλυσης και αεριοποίησης.

3.2.2. Σύστημα θερμοβαρτομετρικής ανάλυσης φασματογράφου μάζας

Η θερμοβαρτομετρική ανάλυση (TG) αποτελεί μια σημαντική αναλυτική τεχνική για τον προσδιορισμό της θερμικής σταθερότητας υλικών. Η μέθοδος βασίζεται στην παρακολούθηση της μάζας των συστατικών του υλικού υπό συνθήκες ελεγχόμενης ατμόσφαιρας. Με τη χρήση αδρανών αερίων, όπως το άργο (Ar) ή το άζωτο (N₂), καθώς και οξειδωτικών μέσων, καταγράφεται η μεταβολή της μάζας καθώς αυξάνεται σταδιακά η θερμοκρασία με γραμμικό τρόπο. Η θέρμανση του δείγματος επιτυγχάνεται μέσω συνδυασμού ακτινοβολίας και της κυκλοφορίας του φέροντος αερίου.

Ο θερμοβαρτικός ζυγός TG του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων που παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.7 είναι το μοντέλο TGA Pyris 6 της Perkin Elmer, που ανήκει στην κατηγορία των οργάνων με κάθετη στήριξη (top loading). Σε αυτή τη διάταξη, ο δειγματοφορέας τοποθετείται πάνω από τον ζυγό, ενώ η ροή των προστατευτικών αερίων κατευθύνεται από κάτω προς τα πάνω. Το συγκεκριμένο όργανο υποστηρίζει τόσο στερεά όσο και αέρια δείγματα, τα οποία εισάγονται μέσω ειδικών βαλβίδων στο πίσω μέρος της συσκευής. Η λειτουργία του καλύπτει θερμοκρασίες από 0 έως 1000°C, με ρυθμό θέρμανσης που κυμαίνεται από 0 έως 100°C ανά λεπτό. Ο χειρισμός και η επεξεργασία των δεδομένων γίνονται μέσω του λογισμικού PYRIS, σε συνδυασμό με υπολογιστή. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε διαγράμματα που δείχνουν τη μεταβολή της μάζας και της παραγώγου της σε σχέση με τη θερμοκρασία ή/και τον χρόνο.

Η διασύνδεση του θερμοβαρτικού ζυγού με φασματογράφο μάζας (MS) επιτρέπει την ανάλυση των εκλυόμενων ενώσεων κατά τις διαδικασίες αεριοποίησης και πυρόλυσης. Τα παραγόμενα αέρια μεταφέρονται από τον θερμοζυγό στον φασματογράφο μάζας για περαιτέρω μελέτη. Η σύνδεση επιτυγχάνεται μέσω θερμαινόμενης πλάκας 200°C για αποφυγή απόθεσης

συμπυκνωμάτων και τριχοειδούς στήλης με διάμετρο 0.32 mm, η οποία είναι μονωμένη για την αποφυγή θερμικών απωλειών. Στην είσοδο του φασματογράφου υπάρχει σύστημα σταθεροποίησης της τριχοειδούς στήλης και μικρομετρική βαλβίδα ελέγχου της ροής του αερίου, ώστε να διασφαλίζεται η ομαλή λειτουργία του οργάνου και να αποτρέπονται προβλήματα λόγω υπερβολικής πίεσης στον χώρο ιονισμού.

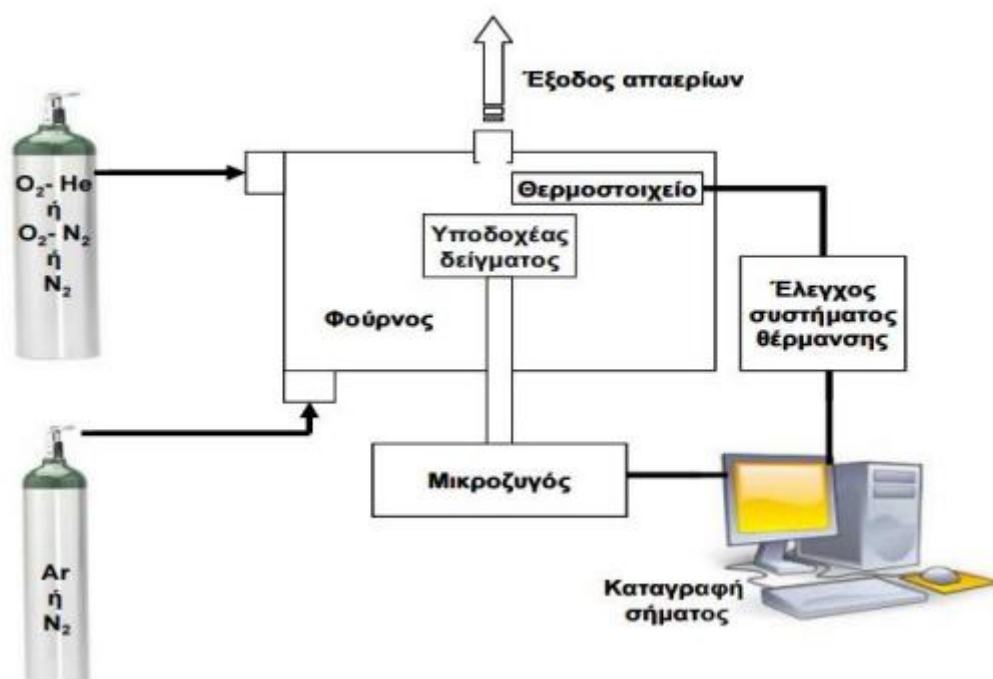
Ο φασματογράφος μάζας (Quadstar QMS 422) της εταιρείας Balzers διαθέτει σύστημα ιονισμού κρούσης ηλεκτρονίων και τετραπολικό αναλυτή μαζών, που συμβάλλουν στην καταγραφή και ανάλυση των σημάτων στο φάσμα μάζας.



Εικόνα 3.7: Σύνδεση θερμοζυγού και φασματογράφου μάζας (TG – MS). Στο σχήμα διακρίνονται: α) ο θερμοζυγός, β) ο σύνδεσμος μεταφοράς των αερίων, γ) η συσκευή θέρμανσης της τριχοειδούς στήλης και δ) ο φασματογράφος μάζας.

Συνοψίζοντας, η διάταξη της Εικόνας 3.8 αποτελείται από τα εξής βασικά μέρη:

- Ηλεκτρονικός Υπολογιστής
- Θερμοζυγός τύπου TGA-6
- Φασματογράφος Μάζας Quadstar QMS 422
- Σύστημα διασύνδεσης θερμοζυγού-φασματογράφου μάζας
- Όργανο θέρμανσης
- Σύστημα εισόδου στον φασματογράφο μάζας
- Φιάλη Αργού (Ar)



Εικόνα 3.8: Διάταξη λειτουργίας θερμοζυγού

3.3 Μεθοδολογία Πειραμάτων/ Διαδικασία

Η πρώτη βασική παράμετρος που να λήφθηκε υπόψη είναι η κοκκομετρία του δείγματος, διότι όσο πιο μικρή είναι η κοκκομετρία, τόσο πιο μεγάλος ο λόγος επιφάνειας προς όγκο, καθιστώντας ταχύτερη και πληρέστερη τη διαδικασία της καύσης. Ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας ήταν η πυκνότητα του δείγματος στον δειγματοφορέα. Η αραιή τοποθέτηση του δείγματος επιφέρει μείωση της θερμικής αγωγιμότητας, λόγω ύπαρξης θυλάκων αέρα μεταξύ στρωμάτων του υλικού, με αποτέλεσμα να υπάρξουν αποκλίσεις μεταξύ θερμοκρασίας δείγματος και θερμοκρασίας φούρνου και την ανομοιόμορφη κατανομή μέσα στο δείγμα. Με την πυκνή τοποθέτηση του υλικού εμποδίζεται η έξοδος των εκλυόμενων αερίων, προκαλώντας θερμοκρασιακή μετατόπιση της TG καμπύλης (Κυριάκου, 2000). Τέλος μικρές μάζες δειγμάτων (20-25 mg), με μεγέθη κόκκων μικρότερα των 250μm, είναι κατάλληλες για να χρησιμοποιηθούν στα πειράματα.

3.3.1. Πειράματα πυρόλυσης

Για την εκτέλεση πειραμάτων πυρόλυσης στο θερμοζυγό (TGA/DTG, Perkin Elmer) διοχετεύτηκε στο φούρνο, αέριο άζωτο με ρυθμό ροής 35 mL/min. Το άζωτο χρησιμεύει στον έλεγχο της ατμόσφαιρας στο εσωτερικό του φούρνου, καθώς εκδιώκει τον αέρα από το εσωτερικό του. Επίσης παρασύρει και απομακρύνει άμεσα τα πτητικά αέρια προϊόντα από το χώρο της αντίδρασης για την ελαχιστοποίηση των δευτερογενών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των αερίων προϊόντων και του θερμού στερεού. Στη διαδικασία των πειραμάτων της πυρόλυσης το δείγμα παρέμεινε στους 30°C για ένα λεπτό και μετά η θερμοκρασία ανυψώθηκε στους 110°C με ρυθμό 10°C/min με παραμονή 15 λεπτά για την απομάκρυνση της υγρασίας. Κατόπιν η θερμοκρασία αυξήθηκε από τους 110°C στους 950°C με σταθερό ρυθμό 10°C/min και παρέμεινε σε αυτή την τιμή για 15min.

Μετά την ολοκλήρωση του κάθε πειράματος πραγματοποιήθηκε ψύξη του εκάστοτε δείγματος και επαναφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Το σύστημα του θερμοζυγού είναι συνδεδεμένο με H/Y και μέσω του λογισμικού Pyris λαμβάνονται τα διαγράμματα μεταβολής της μάζας σε σχέση με την θερμοκρασία, τα λεγόμενα θερμογραφήματα.

Η επεξεργασία των θερμογραφημάτων περιλαμβάνει την εξαγωγή δεδομένων από αυτά, προκειμένου στη συνέχεια να υπολογιστούν ορισμένοι παράγοντες, απαραίτητοι για τον χαρακτηρισμό της συμπεριφοράς των δειγμάτων. Τα δεδομένα αυτά περιλαμβάνουν:

- την θερμοκρασία στην οποία ξεκινά η πυρόλυση (T_i)
- την τελική θερμοκρασία (T_f)
- την μέγιστη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, κατά την οποία πραγματοποιείται η αντίδραση του δείγματος (T_{max})
- τον μέγιστο ρυθμό της αντίδρασης (R_{max}), ο οποίος αντιστοιχεί στην θερμοκρασία T_{max}
- την τιμή R_{max} (min^{-1})

Παράλληλα, μέσω σύνδεσης με ένα τετραπολικό φασματομετρητή μάζας (QME-200), γινόταν << online >> ανάλυση των αερίων προϊόντων που εκλύονταν σε πραγματικό χρόνο, με τη γραμμή μεταφοράς αερίων να διατηρείται στους 200°C για αποφυγή συμπίκνωσης.

3.3.2. Πειράματα καύσης

Για την εκτέλεση των πειραμάτων καύσης των εξανθρακωμάτων που προέκυψαν από την πυρόλυση διοχετεύτηκε στο φούρνο, συνθετικός αέρας (21% O_2 & 79% He) με ρυθμό ροής 35 mL/min. Το εξανθράκωμα προς καύση παρήχθη στο θερμοζυγό στην επιθυμητή ποσότητα (5-10 mg, κοκκομετρίας <200 μm , όπως προαναφέρθηκε) από την πυρόλυση κατάλληλης ποσότητας αρχικού δείγματος βιομάζας.

Μετά την ολοκλήρωση του κάθε πειράματος πραγματοποιήθηκε ψύξη του εκάστοτε δείγματος και επαναφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, διακόπτοντας τη ροή του διοξειδίου του άνθρακα και επαναφέροντας τη ροή του αζώτου, με ρυθμό ροής 35 mL/min. Το πρόγραμμα ήταν ρυθμισμένο για θερμοκρασίες από 25°C-950°C με 10°C/min. Η ανάλυση των αερίων προϊόντων γινόταν παρόμοια με την πυρόλυση, με online καταγραφή των αερίων μέσω της φασματομετρίας μάζας.

3.3.3. Πειράματα αεριοποίησης

Αεριοποίηση εξανθρακώματος με ατμό

Μετά την προεπεξεργασία των δειγμάτων, ακολούθησε η πυρόλυση για την παραγωγή εξανθρακωμάτων. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε σύστημα αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Περίπου 25 g δείγματος ζυγίστηκαν με ακρίβεια και τοποθετήθηκαν σε πυρίμαχη σίτα εντός ανοξείδωτου χαλύβδινου αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας σφραγίστηκε με πυρίμαχη φλάντζα και καπάκι, τοποθετήθηκε στον φούρνο και συνδέθηκε με βιομηχανική φιάλη αζώτου. Η ροή αζώτου ρυθμίστηκε σταθερά στα 150 mL/min με χρήση μανοεκτονωτή και βαλβίδας στραγγαλισμού, εξασφαλίζοντας αδρανή ατμόσφαιρα. Η θέρμανση ξεκίνησε μετά από 30 λεπτά ροής αζώτου, με ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 10°C/min έως τους 600°C. Κατά την

πυρόλυση, τα εκλυόμενα αέρια περνούσαν μέσω κωνικής φιάλης τοποθετημένης σε παγόλουτρο, για συμπύκνωση των πτητικών συστατικών. Η θερμοκρασία διατηρήθηκε στους 600°C για μία ώρα, ολοκληρώνοντας την πυρόλυση. Ο αντιδραστήρας στη συνέχεια ψύχθηκε υπό ροή αζώτου και το παραγόμενο εξανθράκωμα αφαιρέθηκε, ζυγίστηκε και αποθηκεύτηκε σε ξηραντήρα. Το υγρό συμπύκνωμα φυγοκεντρήθηκε στις 6000 rpm για 20 λεπτά. Το παραγόμενο έλαιο ανακτήθηκε από το ανώτερο στρώμα για περαιτέρω ανάλυση. Τα παραγόμενα αέρια αναλύθηκαν μέσω θερμοζυγού-φασματογράφου μάζας (TG-MS).

Για την αεριοποίηση με ατμό, ζυγίστηκε ακριβής ποσότητα εξανθρακώματος και τοποθετήθηκε εκ νέου στον αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε στον φούρνο, ενώ η ροή αζώτου διατηρήθηκε στα 150 mL/min. Ο φούρνος προγραμματίστηκε με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min έως τους 1000°C. Όταν η θερμοκρασία έφτασε στους 600°C, μέσω ειδικής βαλβίδας, εισήχθη ατμός στο σύστημα με αντλία παροχής νερού. Η παροχή ρυθμίστηκε ώστε να διατηρείται σταθερός ο λόγος ατμού προς άνθρακα (S/B) ίσος με 3. Κατά την αεριοποίηση, στην έξοδο του αντιδραστήρα τοποθετήθηκε φίλτρο χαλαζία για την κατακράτηση στερεών και τη δειγματοληψία ξηρού αερίου. Η δειγματοληψία των αερίων πραγματοποιήθηκε περιοδικά, με ειδική γυάλινη σύριγγα αερίου PTFE Luer Lock (Merck kGaA, Darmstadt, Γερμανία), στις θερμοκρασίες: 650°C, 700°C, 750°C, 800°C, 850°C, 900°C και 1000°C. Τα δείγματα εισάγονταν στο σύστημα TG-MS για ανάλυση των παραγόμενων αερίων. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας και την επιστροφή του φούρνου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το εναπομείναν εξανθράκωμα αφαιρέθηκε και ζυγίστηκε. Τέλος, ο εξοπλισμός καθαρίστηκε προσεκτικά με ακετόνη και πεπιεσμένο αέρα.

Αεριοποίηση εξανθρακώματος με διοξείδιο του άνθρακα

Τα πειράματα αεριοποίησης υπό ατμόσφαιρα διοξειδίου του άνθρακα πραγματοποιήθηκαν σε σύστημα θερμοζυγού-φασματογράφου μάζας (TG-MS), το οποίο κατέγραφε συνεχώς τη μεταβολή της μάζας κάθε δείγματος και τον ρυθμό απώλειας μάζας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και τον χρόνο, καθώς και τα παραγόμενα αέρια προϊόντα. Κάθε δείγμα εξανθρακώματος ή μίγμα εξανθρακωμάτων θερμάνθηκε έως τους 1000°C, με ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 10°C/min, υπό ροή διοξειδίου του άνθρακα 35 mL/min. Παράλληλα, ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε αργόν, με ροή 45 mL/min, ώστε να αποτραπεί η είσοδος ατμοσφαιρικού αέρα στο σύστημα. Η αξιολόγηση της σύστασης του παραγόμενου αερίου έγινε με φασματογραφία μάζας, ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφηκε προηγουμένως.

Η αεριοποίηση με ατμό και η αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) παρουσιάζουν ορισμένα κοινά πειραματικά χαρακτηριστικά, αλλά και βασικές διαφοροποιήσεις. Και στις δύο περιπτώσεις, ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε εξανθράκωμα προερχόμενο από πυρόλυση, το οποίο θερμάνθηκε μέχρι τους 1000°C με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10°C/min, υπό αδρανή ατμόσφαιρα. Η ανάλυση των παραγόμενων αερίων έγινε εκτός σύνδεσης με χρήση θερμοζυγού φασματογράφου μάζας (TG-MS), ενώ χρησιμοποιήθηκαν τεχνικές δειγματοληψίας μέσω σύριγγας ή φίλτρου χαλαζία.

Ωστόσο, η κύρια διαφορά εντοπίζεται στο ρευστό αεριοποίησης, στην αεριοποίηση με ατμό χρησιμοποιείται ατμός, ο οποίος εισάγεται στον αντιδραστήρα μέσω αντλίας παροχής νερού και ρυθμίζεται ώστε να επιτυγχάνεται συγκεκριμένος λόγος ατμού προς άνθρακα (S/B), ενώ στη περίπτωση της αεριοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα εισάγεται απευθείας CO₂ με

σταθερή ροή 35 mL/min. Τέλος η αποδοτικότητα της αεριοποίησης υπολογίστηκε βάσει της εξίσωσης:

$$GE = (m_g / m_c) \times 100 (\%) \quad (3.5)$$

Όπου:

- m_g : η μάζα του παραγόμενου αερίου,
- m_c : η αρχική μάζα του αρχικού εξανθρακώματος.

Η απόδοση του αερίου σύνθεσης ($H_2 + CO$) υπολογίστηκε ως:

$$V_{Syn} = x_{syn} \times V_g \text{ (m}^3\text{/kg)} \quad (3.6)$$

Όπου:

- x_{syn} : το ποσοστό (κατ' όγκο) του H_2 και CO στο παραγόμενο αέριο,
- V_g : ο συνολικός όγκος του αερίου (m^3/kg).

3.4 Χημικές Αναλύσεις Προϊόντων/ Επεξεργασία δεδομένων

3.4.1. Στερεά Προϊόντα

Κατά τις θερμοχημικές διεργασίες (πυρόλυση, καύση και αεριοποίηση), προκύπτουν στερεά υπολείμματα, τα οποία διαφέρουν ως προς τη φύση και τη σύστασή τους ανάλογα με τη διεργασία. Τα στερεά προϊόντα αναλύθηκαν βάσει προσεγγιστικής ανάλυσης, στοιχειακής ανάλυσης και εκτιμήθηκε η ανώτερη θερμογόνος δύναμη βάσει συσχέτισης (Εξίσωση 3.7).

$$HHV = 33.5C + 142.3H - 11.4O - 14.5N \quad (3.7)$$

Όπου: C,H,O,N: περιεκτικότητα του δείγματος σε άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο και άζωτο (% κατά βάρος), μονάδα μέτρησης της θερμογόνου δύναμης MJ/kg.

- Πυρόλυση: Παράγεται κυρίως εξανθράκωμα (char), πλούσιο σε άνθρακα. Αποτελεί το κύριο στερεό προϊόν και παρουσιάζει υψηλό ποσοστό άνθρακα, χαμηλή υγρασία και περιεκτικότητα σε τέφρα.
- Καύση: Το στερεό κατάλοιπο είναι η ανόργανη τέφρα, που περιέχει μεταλλικά οξείδια (π.χ. CaO , SiO_2). Είναι δευτερεύον προϊόν καθώς η διεργασία στοχεύει στην πλήρη οξείδωση.
- Αεριοποίηση: Παράγεται υπόλειμμα εξανθρακώματος (μη πλήρως μετατρεπόμενο) και τέφρα. Η ποσότητά τους είναι μικρότερη από την πυρόλυση. Η αναλογία τέφρας προς στερεό είναι ένδειξη βαθμού μετατροπής.

Η σύσταση των στερεών προϊόντων συνδέεται άμεσα με την απόδοση και την ενεργειακή αξία κάθε διεργασίας.

3.4.2. Υγρά Προϊόντα

Τα υγρά προϊόντα εντοπίζονται κυρίως στην πυρόλυση, ενώ στις υπόλοιπες διεργασίες είναι αμελητέα ή απουσιάζουν.

Πυρόλυση: Παράγεται πυρολυτικό έλαιο (bio-oil), το οποίο περιέχει πτητικές οργανικές ενώσεις. Το έλαιο συλλέχθηκε με φυγοκέντρηση και στη συνέχεια αναλύθηκε στοιχειακά και ενεργειακά. Υπολογίστηκε η θερμογόνος του δύναμη με τη σχέση:

$$Q_{oil} = 0.3383 * C + 1.4222 * \left(H - \frac{O}{8} \right) \quad (3.8)$$

Το υγρό προϊόν θεωρείται δευτερεύον σε σχέση με τα αέρια, αλλά σημαντικό ως πιθανή καύσιμη ύλη ή χημική πρώτη ύλη.

Καύση και αεριοποίηση: Στην παρούσα εργασία, τόσο η καύση όσο και η αεριοποίηση πραγματοποιήθηκαν επί του υπολείμματος της πυρόλυσης (εξανθρακώματος). Επομένως, τα πτητικά συστατικά και η υγρασία είχαν ήδη απομακρυνθεί κατά το στάδιο της πυρόλυσης, με αποτέλεσμα να μην παράγονται υγρά προϊόντα κατά τις διεργασίες αυτές. Το μόνο υγρό που ενδέχεται να εμφανιστεί είναι το νερό υπό μορφή υδρατμών, το οποίο μπορεί να συμπυκνωθεί κατά την ψύξη των αερίων προϊόντων, κυρίως στην περίπτωση της αεριοποίησης. Ωστόσο, δεν χαρακτηρίζεται ως υγρό προϊόν της διεργασίας, καθώς δεν προέρχεται άμεσα από την αντίδραση, αλλά από την ψυκτική συμπύκνωση των υδρατμών.

3.4.3. Αέρια Προϊόντα

Τα αέρια προϊόντα διαφοροποιούνται σημαντικά μεταξύ των διεργασιών και αναλύθηκαν ποσοτικά και ποιοτικά με χρήση θερμοζυγού (TG) και φασματογράφου μάζας (MS). Τα κύρια αέρια προϊόντα και οι συγκεντρώσεις τους καθορίστηκαν με τη χρήση λογισμικών Pyris v3.5 και Quadstar 422.

- Πυρόλυση: Παράγονται H_2 , CO , CO_2 , C_xH_y καθώς και CH_4 . Τα H_2 και CO είναι κύρια καύσιμα αέρια. Η παρουσία CH_4 και άλλων υδρογονανθράκων ταυτοποιήθηκε με τις κατάλληλες τιμές m/z στο φασματογράφημα.
- Καύση: Τα κύρια προϊόντα είναι CO_2 και H_2O (υδρατμός). Παράγονται επίσης σε δευτερεύουσες ποσότητες ρύπων όπως:

- NO_x (οξείδια του αζώτου)
- SO_2 (διοξείδιο του θείου)

Οι ενώσεις αυτές εξαρτώνται από την περιεκτικότητα του καυσίμου σε άζωτο και θείο και είναι περιβαλλοντικά κρίσιμες.

- Αεριοποίηση: Παράγεται συνθετικό αέριο (syngas) αποτελούμενο από H_2 και CO , τα οποία είναι τα κύρια αέρια προϊόντα. Επίσης ανιχνεύονται CO_2 , CH_4 , C_xH_y και ιχνοποσότητες H_2S , NH_3 ανάλογα με την περιεκτικότητα του δείγματος (ποιοτική ανάλυση).

Η απόδοση αεριοποίησης (GE) και η απόδοση syngas (V_{syn}) υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις εξισώσεις 3.5 & 3.6.

Επεξεργασία δεδομένων

Πρωταρχικό βήμα, πριν την έναρξη ανάλυσης των αερίων, ήταν η βαθμονόμηση του οργάνου. Αρχικά, με την χρήση μανοεκτονωτή και βαλβίδα στραγγαλισμού, πραγματοποιήθηκε η εισαγωγή του αργού με σταθερή ροή στο σύστημα. Έπειτα, με το λογισμικό Quadstar 422, μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή της διάταξης, και με μία ειδική βελονοειδή βάνα, ρυθμίστηκε η ροή και συνεπώς η πίεση στον προκαθορισμένο χώρο του φασματογράφου μάζας, ίση με $3 \cdot 10^{-6}$ mbar. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία της θερμαινόμενης πλάκας καθώς και της τριχοειδούς στήλης τέθηκε στους 200°C, μέσω του οργάνου θέρμανσης της διάταξης. Μέσω του προγράμματος Quadstar 422, ελέγχεται το σύστημα ως προς την ύπαρξη υγρασίας και αέρα και έπειτα αναμένεται η σταθεροποίηση των εντάσεων των θραυσμάτων των αέριων ενώσεων, έτσι ώστε να προκύψει μία αντιπροσωπευτική τιμή ως τιμή αναφοράς.

Έχοντας βαθμονομήσει το σύστημα, ξεκίνησε η καταγραφή των τιμών με την εισαγωγή του αέριου δείγματος που συλλέχθηκε κατά την αεριοποίηση των εξανθρακωμάτων. Το δείγμα, έχοντας ληφθεί με μία γυάλινη σύριγγα αερίου, εισήχθη στη διάταξη μέσω μίας ειδικής βαλβίδας που βρίσκεται στο πίσω μέρος του θερμοζυγού. Έτσι, αποτυπώθηκε το τελικό φασματογράφημα έντασης θραυσμάτων συναρτήσει του χρόνου, με την μορφή καμπυλών με κορυφές, που υποδηλώνουν τους λόγους m/z των ενώσεων που εμφανίστηκαν στο κάθε δείγμα από την αεριοποίηση των εξανθρακωμάτων.

Ο Πίνακας 3.1 συνοψίζει τις εντάσεις των θραυσμάτων των αέριων ενώσεων που μελετήθηκαν. Για κάθε ένωση ξεχωριστά, αποδίδεται μία μέγιστη τιμή σήματος (100) για κάποιο λόγο m/z , ενώ υπάρχουν κι άλλες τιμές στις οποίες παρουσιάζονται θραύσματα με σχετική ένταση. Σε παρένθεση, αναγράφεται και ο συντελεστής βαθμονόμησης για τις κορυφές εντάσεων για κάθε ένωση, σε μονάδες $mg/(A \cdot s)$. Τέλος, τονίζεται ότι οι εντάσεις και οι κορυφές μεταξύ διαφορετικών ενώσεων δεν μπορούν να συγκριθούν μεταξύ τους.

Πίνακας 3.1: Εντάσεις θραυσμάτων αερίων (%μέγιστου) και ο συντελεστής βαθμονόμησης σε mg/(A*sec)) (σε παρενθέσεις) [72]

m/z	CO ₂	CH ₄	CO	H ₂	NH ₃	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂ O	Ar
2				100 (149)							
12	6		4.5								
13		7.7				3.5					
14		15.6	0.6		2.2	6.3		3.9	25		
15		85.8			7.5		4.6	5.9	39		
16	8.5	100 (719)	0.9		80						
17					100					23	
18										100 (1389)	
20											20
24						3.7					
25						11.7	4.2				
26						62.3	23	11.3	76		
27						64.8	33.3	38.4	37.9		
28	11.4		100 (704)			100 (1331)	100 (998)		59.1		
29			1.1				21.7		100 (2500)		
30			0.2				26.2				
37								13.4			
38								20.3	4.9		
39								74	16.2		
40								29			100
41								100 (1799)	12.4		
42								69.6	5.1		
43									22.3		
44	100 (1042)								26.2		

Τα φασματογραφήματα έντασης θραυσμάτων-χρόνου, που προέκυψαν από την ανάλυση των δειγμάτων στη διάταξη του θερμοζυγού-φασματογράφου μάζας TG-MS, επεξεργάστηκαν περαιτέρω. Η μορφή τους αποτυπώνει καμπύλες γραμμές, με έντονες κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν στον λόγο m/z κάθε ένωσης ή στοιχείου που περιλαμβάνεται στο δείγμα. Με αυτόν τον τρόπο, καθίσταται δύσκολη η σύγκριση των εντάσεων μεταξύ διαφορετικών ενώσεων και έτσι, ορίζεται ένας συντελεστής βαθμονόμησης CF.

Ο συντελεστής βαθμονόμησης CF, έχει ρόλο συσχετισμού της έντασης του ρεύματος για συγκεκριμένο κλάσμα m/z με τον ρυθμό μεταβολής των moles της ένωσης (Εξίσωση 3.9), ή διαφορετικά, με τη συχνότητα εισροής των αντίστοιχων θραυσμάτων στον χώρο ιονισμού του οργάνου.

$$\frac{dn}{dt} = CF * I \quad (3.9)$$

όπου,

$\frac{dn}{dt}$: ρυθμός μεταβολής moles για συγκεκριμένη ένωση

CF: συντελεστής βαθμονόμησης,

I: ένταση ρεύματος

Οι συντελεστές βαθμονόμησης διαφέρουν για κάθε ένωση και κάθε λόγο m/z, καθώς εξαρτώνται άμεσα από την διαδικασία ιονισμού στον φασματογράφο αλλά και από την καταγραφή του σήματος της έντασης θραυσμάτων [72]. Για τις ενώσεις H₂O, CO₂, CO, ο υπολογισμός των συντελεστών βαθμονόμησης πραγματοποιήθηκε πειραματικά με ένυδρο οξαλικό ασβέστιο, η θερμική διάσπαση του οποίου παράγει σε διακριτά θερμοκρασιακά εύρη τις συγκεκριμένες ενώσεις.

Ολοκληρώνοντας την Εξίσωση 3.8, για χρονικό διάστημα (t₁-t₂), που αντιπροσωπεύει το εύρος της θερμικής διάσπασης μίας ένωσης, δίνεται η Εξίσωση 3.10:

$$n_{ολ} = CF * \int_{t_1}^{t_2} I * dt \quad \text{ή} \quad CF = \frac{m_{ολ}}{MW * \text{Εμβαδον}(I,t)} \quad (3.10) [72]$$

Πρακτικά, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων με το ένυδρο οξαλικό ασβέστιο, εφαρμόζοντας την Εξίσωση 3.10 και μέσω της κλίσης από την καμπύλη m – εμβαδόν (I-t), υπολογίστηκαν οι τιμές των συντελεστών βαθμονόμησης, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4. [72].

Πίνακας 3.2: Συντελεστές βαθμονόμησης CF για τα αέρια H₂O, CO₂ και CO (για m/z στο 100)

	H ₂ O (m/z=18)	CO ₂ (m/z=44)	CO (m/z=28)
CF (mg/(A*sec))	1389	1042	704

Για τον υπολογισμό των συντελεστών βαθμονόμησης των αερίων H₂, CH₄ και C_xH_y, που προκύπτουν ως αέρια προϊόντα από την αεριοποίηση, χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα αέρια γνωστής συγκέντρωσης, εφαρμόζοντας τις ίδιες πειραματικές συνθήκες βαθμονόμησης (ροή Ar, πίεση κενού, θερμοκρασία) καθώς και η Εξίσωση 3.11. Με αυτή τη μεθοδολογία, προέκυψαν οι συντελεστές βαθμονόμησης των αερίων που δίνονται στον Πίνακα 3.3 [72].

$$\frac{CF_x \cdot I_x}{CF_{CO_2} \cdot I_{CO_2}} = \frac{C_x}{C_{CO_2}} \quad (3.11)$$

όπου,

CF_x : συντελεστής βαθμονόμησης του αερίου ($mg/(A \cdot sec)$)

CF_{CO_2} : συντελεστής βαθμονόμησης του CO_2 ($mg/(A \cdot sec)$)

I_x : ένταση ρεύματος στο προκύπτον φασματογράφημα του υπό βαθμονόμηση αερίου (A)

I_{CO_2} : ένταση ρεύματος στο προκύπτον φασματογράφημα του αερίου CO_2 (A)

C_x : συγκέντρωση του αερίου βαθμονόμησης σε πρότυπο μίγμα με το Ar (%v/v)

C_{CO_2} : συγκέντρωση του CO_2 σε πρότυπο μίγμα με το Ar (%v/v)

Πίνακας 3.3: Συντελεστές Βαθμονόμησης των αερίων H_2 , CH_4 και C_xH_y (για m/z στο 100) [64]

	$H_2(m/z=2)$	$CH_4 (m/z=15)$	$C_xH_y (m/z=27)$
CF ($mg/(A \cdot sec)$)	149	719	2000

Έχοντας υπολογίσει τους συντελεστές βαθμονόμησης όλων των εκλυόμενων αερίων από την κάθε διεργασία και λαμβάνοντας το φασματογράφημα έντασης – χρόνου που προέκυψε από την ανάλυση του αερίου δείγματος, έγινε περαιτέρω ανάλυση των δεδομένων. Πιο συγκεκριμένα, το φασματογράφημα, μέσω του λογισμικού QUADSTAR 422, μετατράπηκε σε μορφή ASCII και στη συνέχεια, σε XML. Έπειτα, ανοίγοντας το αρχείο με το πρόγραμμα Excel, πραγματοποιήθηκαν οι υπολογισμοί των ποσοστών μαζών, των moles καθώς και η θερμογόνο δύναμη των αερίων σε διάφορες θερμοκρασίες για κάθε δείγμα από την πυρόλυση, καύση και αεριοποίηση.

Στο αρχείο XML, με τα δεδομένα του δείγματος, δημιουργήθηκαν διαγράμματα με τα μεγέθη έντασης και χρόνου για όλα τα αέρια. Από αυτά, επιλέχθηκαν με βάση τις καμπύλες των H_2 , CO_2 , CO , οι χρονικές διάρκειες, στις οποίες η ένταση ξεκινά να φθίνει λίγο μετά το μέγιστο της κορυφής και φτάνει μέχρι το σημείο συνύπαρξης των τριών αερίων. Έπειτα, εφαρμόζοντας την Εξίσωση 3.10, επιλυμένη ως προς την μάζα, προέκυψε η μάζα κάθε αερίου ξεχωριστά για κάθε χρονική στιγμή σε συγκεκριμένα εύρη, καθώς και η συνολική μάζα του μίγματος όλων των αερίων που εκλύθηκαν κατά τη διάρκεια των διεργασιών (H_2O , H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , C_xH_y). Έχοντας υπολογίσει τα ποσοστά των μαζών συναντήσει του χρόνου, προέκυψε μία μέση τιμή μάζας για κάθε αέριο. Παράλληλα, προσδιορίστηκε ο αριθμός mole για κάθε αέριο ξεχωριστά, αλλά και του μίγματος των αερίων, για κάθε χρονική στιγμή, στο εύρος που επιλέχτηκε στην αρχή. Επόμενο βήμα, ήταν ο υπολογισμός του ποσοστού των mole για κάθε αέριο και έτσι, προέκυψε και μία μέση τιμή. Τελευταίο στάδιο της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων αποτέλεσε ο προσδιορισμός της θερμογόνο δύναμης του αερίου δείγματος, χρησιμοποιώντας την ακόλουθη σχέση (Εξίσωση 3.12):

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

(3.12)

Όπου,

HHV : θερμογόνο δύναμη(MJ/m^3)

n_x : μοριακό κλάσμα κάθε αερίου x

HHV_x : συντελεστής θερμογόνου δύναμης για κάθε αέριο x

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων και των αναλύσεων που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 3.

4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων.

4.1.1. Αναλύσεις καυσίμου

Στον Πίνακα 4.1. παρουσιάζονται η προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση των αρχικών δειγμάτων λιγνίτη, πετρελαϊκού κωκ και βιομάζας (κλαδέματα ακακίας).

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

Δείγμα	Πτητική ύλη	Μόνιμος άνθρακας	Τέφρα	C	H	N	O	S	ΑΘΔ*(MJ/kg)
Λιγνίτης Καρδιάς ΛΚ	53.3	13.4	33.3	36.0	2.9	1.2	25.9	0.7	12
Πετρελαϊκό Κωκ ΠΚ	5.9	93.3	0.8	92.2	1.0	0.7	-	5.3	32.2
Κλαδέματα Ακακίας ΚΑ	87.2	10.7	2.1	48.9	6.7	1.1	41.2	-	19.3

*Ανώτερη θερμογόνος δύναμη σε ξηρή βάση άνευ τέφρας

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 4.1, η βιομάζα (ακακία) έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά (τα πτητικά συστατικά συνεισφέρουν στη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου) από τον λιγνίτη και το πετρελαϊκό κωκ, που σημαίνει ότι η βιομάζα καίγεται και αναφλέγεται ευκολότερα.

Όσον αφορά τα ποσοστά του μόνιμου άνθρακα, φαίνεται ότι η ακακία έχει το μικρότερο ποσοστό με μικρή διαφορά από τον λιγνίτη, αντίθετα το ποσοστό του πετρελαϊκού κωκ είναι εξαιρετικά υψηλό. Επίσης, τα ποσοστά τέφρας της βιομάζας και του πετρελαϊκού κωκ βρίσκονται σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με του λιγνίτη Καρδιάς. Το χαμηλότερο ποσοστό τέφρας σε συνδυασμό με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε πτητικά καθιστούν τη βιομάζα καλύτερης ποιότητας καύσιμο σε σχέση με το γαιάνθρακα (λιγνίτη).

Αναφορικά για την στοιχειακή ανάλυση, ο άνθρακας και το υδρογόνο συνεισφέρουν θετικά στη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου, σε αντίθεση με την τέφρα και το στοιχειακό οξυγόνο, το οποίο βρίσκεται σε υψηλό ποσοστό στην βιομάζα και στον λιγνίτη, ελαττώνοντας τη θερμογόνο δύναμη τους. Ο άνθρακας στον πετρελαϊκό κωκ παρουσιάζει το υψηλότερο ποσοστό (92.2 %).

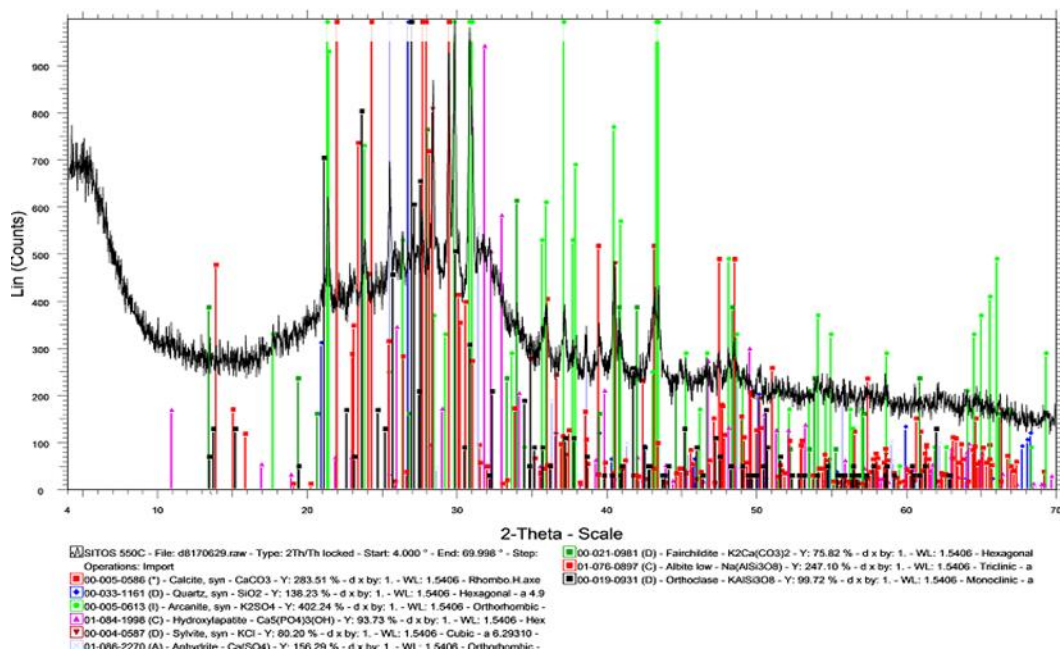
Το ποσοστό του θείου για την ακακία ήταν μηδενικό, υποδηλώνοντας αμελητέες εκπομπές θειούχων αερίων (SO₂) κατά την καύση. Αντίθετα, το πετρελαϊκό κωκ εμφανίζει σημαντικό ποσοστό θείου, γεγονός που μπορεί να δημιουργήσει αυξημένες εκπομπές τοξικών ενώσεων κατά την θερμική επεξεργασία. Ωστόσο, τα ποσοστά του αζώτου των δειγμάτων είναι σχετικά χαμηλά, με το πετρελαϊκό κωκ να παρουσιάζει με μικρή διαφορά το μικρότερο ποσοστό αζώτου.

Η μέγιστη θερμογόνος δύναμη αντιστοιχεί στο πετρελαϊκό κωκ, εξαιτίας της υψηλότερης περιεκτικότητάς του σε άνθρακα και της χαμηλότερης περιεκτικότητάς του σε οξυγόνο.

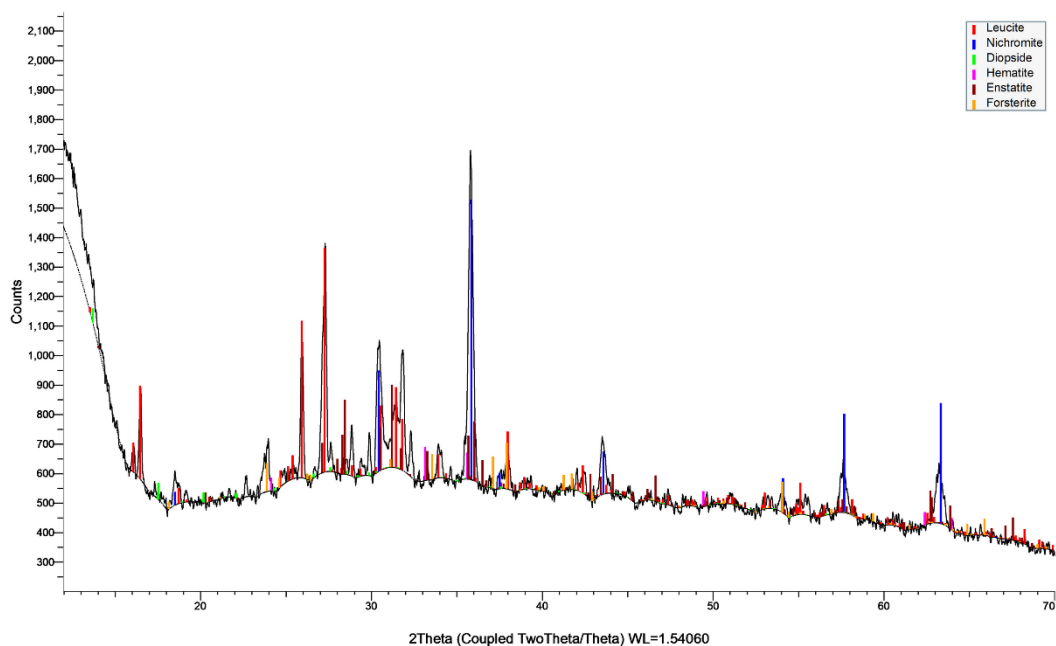
4.1.2 Αναλύσεις τεφρών

- Ορυκτολογική Ανάλυση

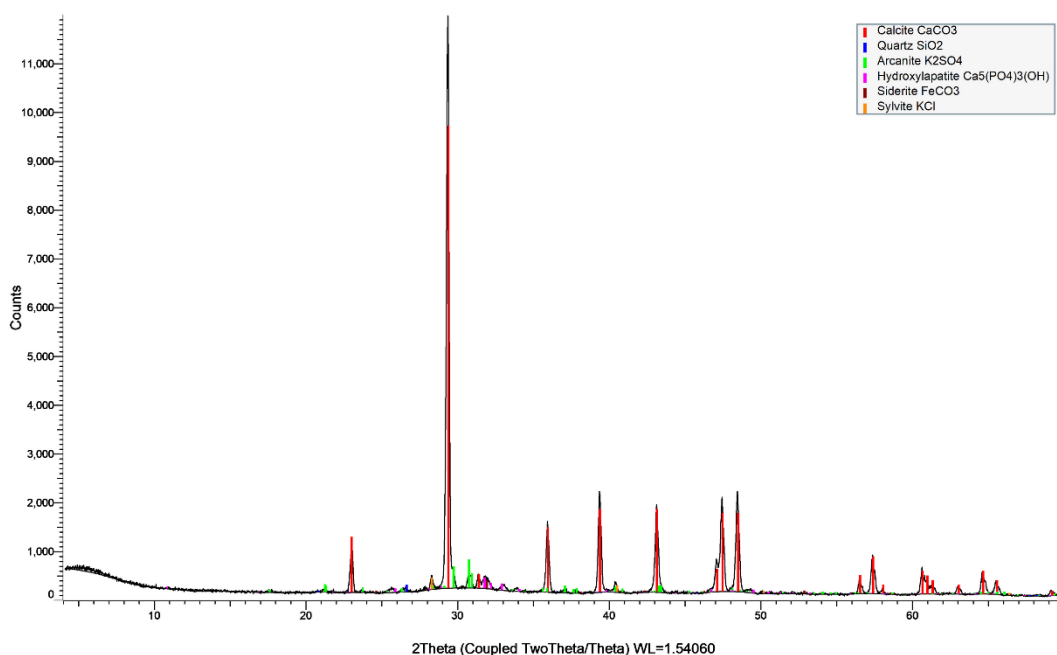
Παρακάτω θα παρουσιαστεί η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων, παρέχοντας μια λεπτομερή επισκόπηση των ορυκτολογικών φάσεων που εντοπίστηκαν και τη σύνδεσή τους με τη χημική σύσταση και τις φυσικές ιδιότητες των τεφρών.



Σχήμα 4.1.α. Ορυκτολογική ανάλυση Λιγνίτη.



Σχήμα 4.1.β. Ορυκτολογική ανάλυση Πετρελαϊκού κωκ.



Σχήμα 4.1.γ. Ορυκτολογική ανάλυση Ακακίας.

Η φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X (XRD) των τεφρών παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.1.α,β,γ. Αυτές οι τέφρες παρήχθησαν σε θερμοκρασία 550 °C, προκειμένου να εντοπιστούν τυχόν ανόργανες φάσεις πριν μετατραπούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Η τέφρα του λιγνίτη της Καρδιάς ήταν πλούσια σε φάσεις ασβεστίου και πυριτίου, κυρίως υπό τη μορφή ασβεστίτη (σημείο τήξης > 1300 °C), ανυδρίτη (σημείο τήξης > 1300 °C) και χαλαζία (σημείο τήξης 1700 °C) [73]. Περιείχε επίσης σημαντικές ποσότητες ορυκτών αλουμινίου και σιδήρου με υψηλά σημεία τήξης, ενώ είχε χαμηλότερη περιεκτικότητα σε αλκάλια ενσωματωμένα σε αργίλους και αστρίους.

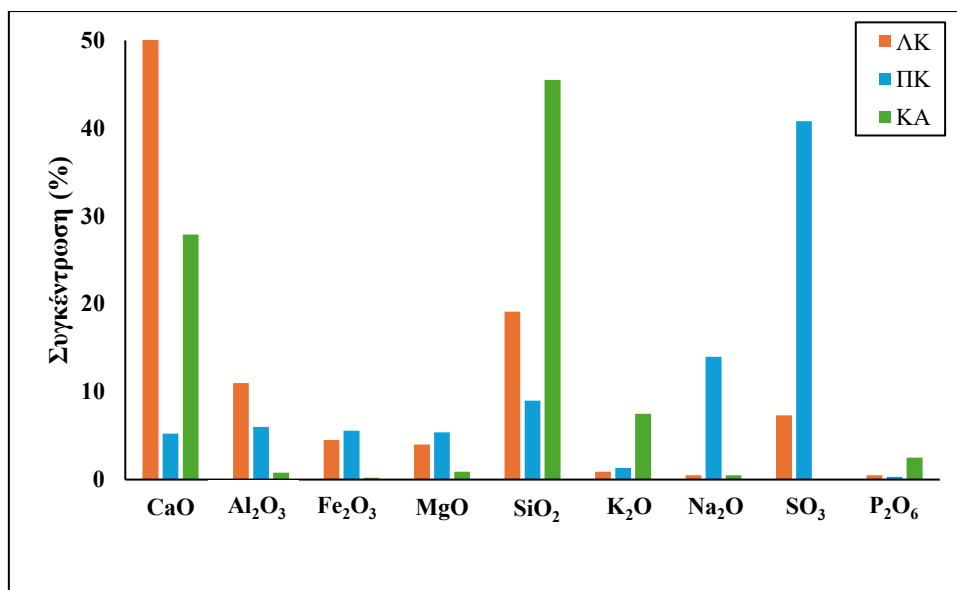
Το ασβέστιο (Ca) και το πυρίτιο (Si) στην τέφρα της ακακίας εμφανίζονται υπό τη μορφή ασβεστίτη και χαλαζία, ενώ το κάλιο (K) και ο φώσφορος (P) υπό τη μορφή αρκανίτη/σιλβίτη και υδροξυαπατίτη, αντίστοιχα. Η τέφρα του πετρελαϊκού κωκ κυριαρχείται από πυριτικές ενώσεις ασβεστίου, μαγνησίου και καλίου, καθώς και αιματίτη [24].

• Χημική Ανάλυση

Η ανάλυση των τεφρών που παράγονται από τη θερμική επεξεργασία καυσίμων είναι σημαντική για την ασφαλή λειτουργία των συστημάτων και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

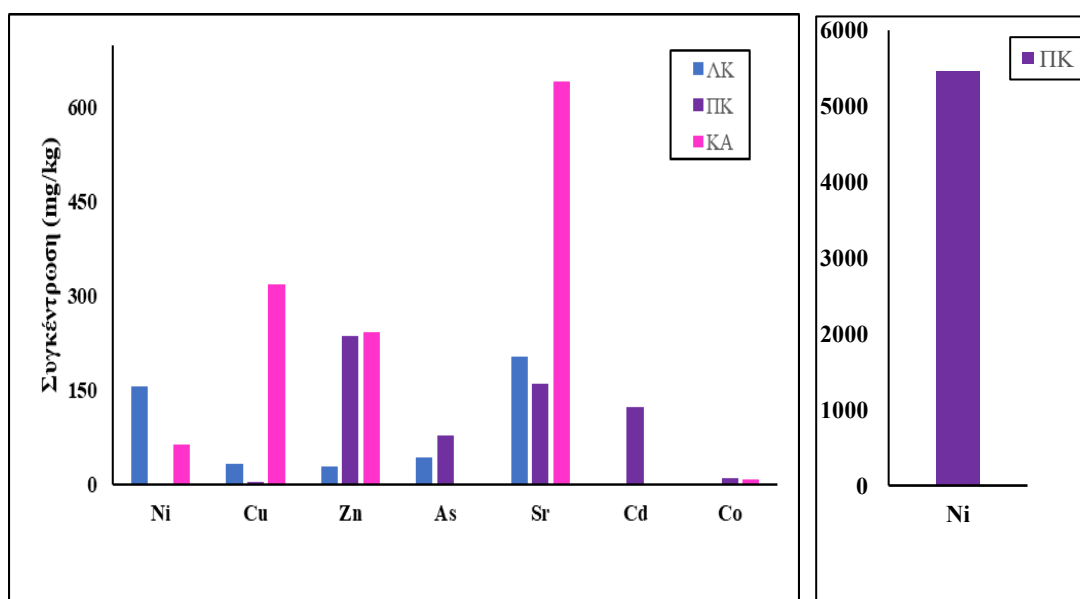
Από τη χημική ανάλυση που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2, παρατηρείται ότι η τέφρα του λιγνίτη ήταν πλούσια σε ασβέστιο (Ca) και πυρίτιο (Si), ενώ η τέφρα ακακίας ήταν πλούσια σε ασβέστιο (Ca) και πυρίτιο (Si) και, σε μικρότερο βαθμό, σε κάλιο (K) και φώσφορο (P).

Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις αλουμινίου (Al), πυριτίου (Si), σιδήρου (Fe), μαγνησίου (Mg) και ασβεστίου (Ca) ήταν συγκρίσιμες στην τέφρα του πετρελαϊκού κωκ, ενώ η περιεκτικότητα σε θείο (S) ήταν υψηλή.



Σχήμα 4.2 Χημική ανάλυση τεφρών σε κύρια στοιχεία.

Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες των δειγμάτων σε ό,τι αφορά τα ιχνοστοιχεία. Σημαντική είναι η ποσότητα του στροντίου (Sr) σε όλα τα δείγματα, με την ακακία να έχει την μεγαλύτερη περιεκτικότητα. Η αυξημένη συγκέντρωση του στροντίου στις τέφρες, αποτελεί ένα στοιχείο που θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψη στην περίπτωση χρησιμοποίησης ή απόθεσης των τεφρών αυτών στο έδαφος. Επίσης αξιοσημείωτες είναι οι ποσότητες χαλκού (Cu) και ψευδαργύρου (Zn) για την ακακία. Μεταξύ των ιχνοστοιχείων, τα επίπεδα του βαναδίου (V) και του νικελίου (Ni) ήταν αξιοσημείωτα στην τέφρα του πετρελαϊκού κωκ 5457 (mg/kg), συμφωνώντας με προηγούμενες μελέτες [24]. Τα τοξικά στοιχεία αρσενικό (As), και κάδμιο (Cd) παραμένουν σε πολύ χαμηλά επίπεδα σε όλα τα δείγματα, με μικρές ποσότητες στο πετρελαϊκό κωκ.



Σχήμα 4.3. Χημική ανάλυση τεφρών σε ιχνοστοιχεία.

- **Δείκτες επικαθίσεων/επισκωριάσεων**

Για να εκτιμηθεί η τάση επικαθίσεων των υπό εξέταση δειγμάτων, υπολογίστηκαν οι ευρέως διαδεδομένοι δείκτες επικαθίσεων, που στηρίζονται στην χημική ανάλυση της τέφρας των δειγμάτων. Ωστόσο, επειδή οι δείκτες αυτοί βασίστηκαν πρωτίστως στην αποτίμηση της συμπεριφοράς τήξης των γαιανθράκων, η εφαρμογή τους στις βιομάζες, με διαφορετική χημική σύνθεση, αν και είναι σε γενικές γραμμές τεχνικά επιτυχής, σε κάθε περίπτωση πρέπει να εφαρμόζεται με προσοχή, ιδιαίτερα κατά την ερμηνεία των αποτελεσμάτων για το σχεδιασμό του ανάλογου εξοπλισμού και της λειτουργίας του. Οι κυριότεροι χρησιμοποιούμενοι στη βιβλιογραφία δείκτες επικαθίσεων είναι οι κάτωθι [18]:

- **Ο δείκτης αλκαλίων (AI)**

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

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

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

- **Ο λόγος βάσεων προς οξέα (B/A)**

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

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

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

- **Ο δείκτης επικαθίσεων (Fs) και ο δείκτης Babcock (Rs)**

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

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

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

όπου S είναι το ποσοστό θείου στο ξηρό καύσιμο.

Ο δείκτης επικαθίσεων (fouling) Fs θα μπορούσε να θεωρηθεί ο πιο κατάλληλος για τη βιομάζα διότι, αν και στηριζόμενος στον B/A, λαμβάνει περισσότερο υπόψη τα αλκαλικά (πτητικά) στοιχεία της βιομάζας, που είναι και από τους κύριους παράγοντες δημιουργίας των επικαθίσεων [74,75].

Όταν $Fs < 0.6$ και $Rs < 0.6$, η τάση εναπόθεσης είναι χαμηλή, όταν $0.6 < Fu < 40$ και $0.6 < Rs < 2$ η τάση εναπόθεσης είναι μέτρια, όταν $Fu > 40$ και $Rs > 2$, η τάση εναπόθεσης είναι υψηλή.

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

Υπολογίζεται ως εξής:

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

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

Στον Πίνακα 4.2. που ακολουθεί παρουσιάζονται οι δείκτες επικαθίσεων/επισκωριάσεων των δειγμάτων και των μειγμάτων καθώς και η τάση εναποθέσεων. Ο λιγνίτης, το πετρελαϊκό κωκ,

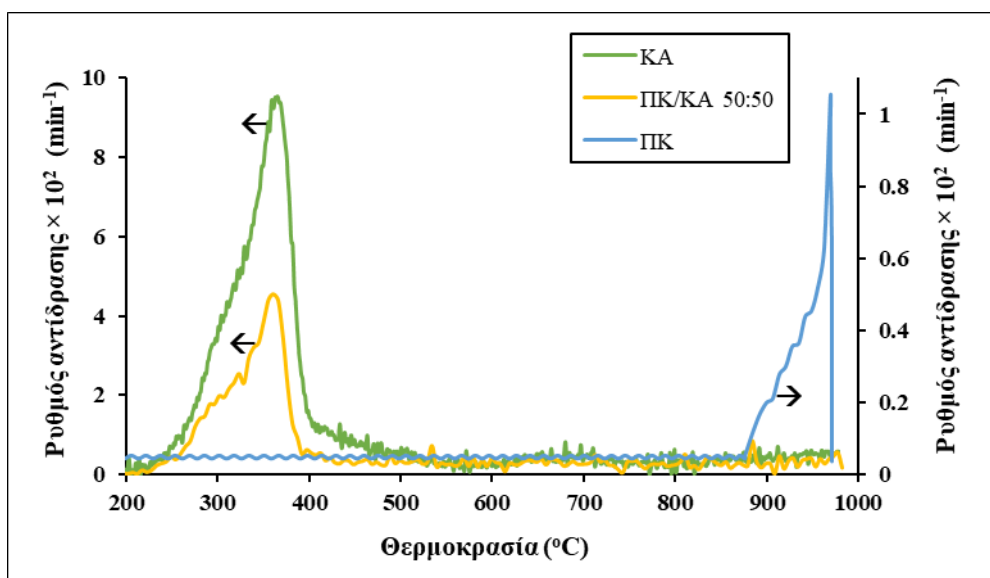
το μείγμα σε περιεκτικότητα 50:50 ακακίας και πετρελαικου κωκ και το μείγμα λιγνίτη ακακία σε περιεκτικότητα 50:50 εμφανίζουν υψηλή τάση εναποθέσεων. Τέλος το δείγμα της ακακία παρουσιάζει χαμηλή προς μέτρια τάση εναποθέσεων.

Πίνακας 4.2. Δείκτες επικαθίσεων/επισκωριώσεων αρχικών δειγμάτων και μειγμάτων.

Δείγμα	AI	B/A	Rs	Sv	Fs	Τάση εναποθέσεων
ΛΚ	-	2.03	1.42	24.2	121.3	Υψηλή
ΠΚ	-	6.2	32.8	15.5	1463	Υψηλή
ΚΑ	0.081	0.8	-	61.1	1353	Χαμηλή έως μέτρια
ΛΚ/ΚΑ 50:50	-	1.4	0.7	42.7	1400	Υψηλή
ΠΚ/ΚΑ 50:50	-	3.5	16.4	38.7		Υψηλή

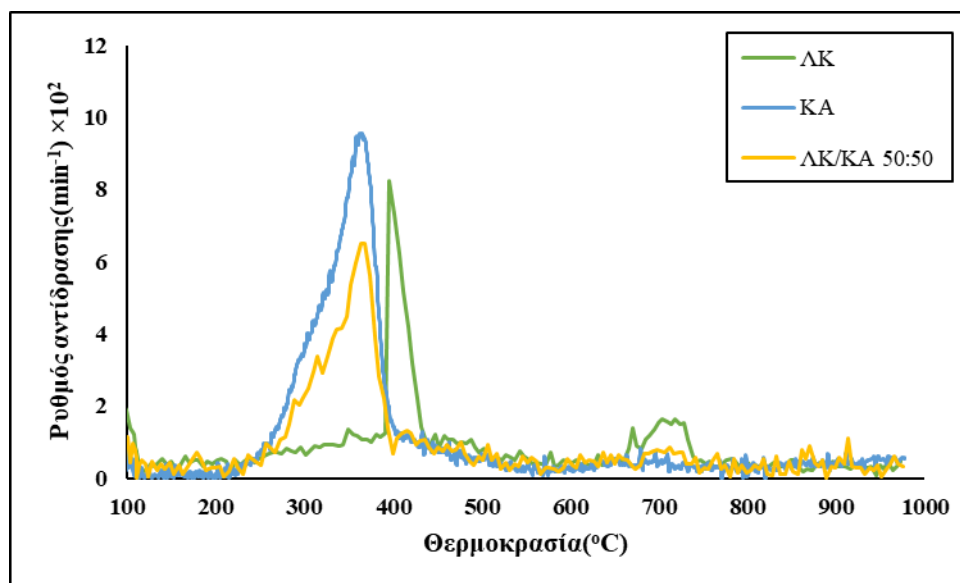
4.2 Πυρόλυση Δειγμάτων και Μειγμάτων

4.2.1 Θερμική συμπεριφορά- Χαρακτηριστικές παράμετροι



Σχήμα 4.4. Καμπύλες ρυθμού πυρόλυσης (DTG) συναρτήσει θερμοκρασίας των δειγμάτων Πετρελαϊκό κωκ, Ακακία & μείγμα αυτών σε αναλογία 50:50.

Στο Σχήμα 4.4. παρουσιάζεται ο ρυθμός πυρόλυσης συναρτήσει της θερμοκρασίας, του πετρελαϊκού κωκ, της ακακίας και μείγματος αυτών σε αναλογία 50:50. Παρατηρείται ότι από την θερμοκρασία 220°C έως περίπου τους 360°C τα πτητικά συστατικά της βιομάζας (ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και μέρος της λιγνίνης) απελευθερώνονται και η πυρόλυση ολοκληρώνεται περίπου στους 750°C για την ακακία. Επειδή το πετρελαϊκό κωκ αντιδρά μετά τους 575°C, με μέγιστη θερμοκρασία 964°C και η πυρόλυση ολοκληρώνεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 990°C, δεν είναι εμφανής η πλήρης καμπύλη του ρυθμού στο παραπάνω σχήμα. Η αντίδραση του μείγματος έχει παρόμοια συμπεριφορά με το μείγμα της ακακίας.



Σχήμα 4.5. Καμπύλες ρυθμού πυρόλυσης (DTG) συναρτήσει θερμοκρασίας των δειγμάτων Λιγνίτη Καρδιά , Ακακία & μείγμα αυτών σε αναλογία 50:50.

Στο Σχήμα 4.5. παρουσιάζεται ο ρυθμός πυρόλυσης συναρτήσει της θερμοκρασίας, του λιγνίτη, της ακακίας και μείγματος αυτών σε αναλογία 50:50. Ο λιγνίτης αντιδράει μετά τους 195°C με μέγιστη θερμοκρασία 395°C και η πυρόλυση ολοκληρώνεται σε θερμοκρασία 855°C. Η αντίδραση του μείγματος πραγματοποιείται μετά τους 213°C με μέγιστη θερμοκρασία 364°C και η πυρόλυση ολοκληρώνεται σε θερμοκρασία 800°C.

Στον Πίνακα 4.3. παρουσιάζονται οι παράμετροι πυρόλυσης των δειγμάτων.

Πίνακας 4.3. Χαρακτηριστικές παράμετροι πυρόλυσης.

Δείγμα	T _i (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} × 10 ² (min ⁻¹)	R _{max} /T _{max} × 10 ⁴ (min ⁻¹ C ⁻¹)	T _f (°C)	Πτητικά (% επί ξηρού)	Εξανθράκωμα (% επί ξηρού)
ΛΚ	195	395	8.25	2.08	855	58.2	41.8
ΠΚ	575	964	0.79	-	>990	9.6	90.4
ΚΑ	220	363	9.59	2.64	750	93.2	6.8
ΛΚ/ΚΑ 75:25	219	364	4.71	1.29	800	63.1	36.9
ΛΚ/ΚΑ 50:50	213	364	6.59	1.81	800	74.7	25.3
ΛΚ/ΚΑ 25:75	219	360	7.9	2.19	781	80.8	19.2
ΠΚ/ΚΑ 75:25	220	361	2.89	0.8	750	30.2	69.8
ΠΚ/ΚΑ 50:50	220	361	4.65	1.29	750	49.4	50.6
ΠΚ/ΚΑ 25:75	220	362	7.1	1.96	750	72.1	27.9

Από τον Πίνακα 4.3. η αρχική θερμοκρασία (T_i) είναι παρόμοια (195°C- 220°C) για τα δείγματα, με εξαίρεση το πετρελαϊκό κωκ που διασπάται αργά σε θερμοκρασία 575°C. Η μέγιστη θερμοκρασία (T_{max}) είναι παρόμοια για τα δείγματα ακακίας και τα μείγματα με τον λιγνίτη. Ο λιγνίτης

εμφανίζει μέγιστη θερμοκρασία στους 395°C και το πετρελαϊκό κωκ σε ακόμη μεγαλύτερη στους 964°C. Ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης είναι του δείγματος της ακακίας. Χρησιμοποιώντας το R_{max} , τον λόγο δηλαδή $R_{\text{max}}/T_{\text{max}}$, μπορούμε να διαπιστώσουμε πιο από τα δείγματα και τα μείγματα τους είναι πιο αντιδραστικά. Όσο μεγαλύτερος είναι αυτός ο λόγος, τόσο πιο αντιδραστικό είναι το δείγμα.

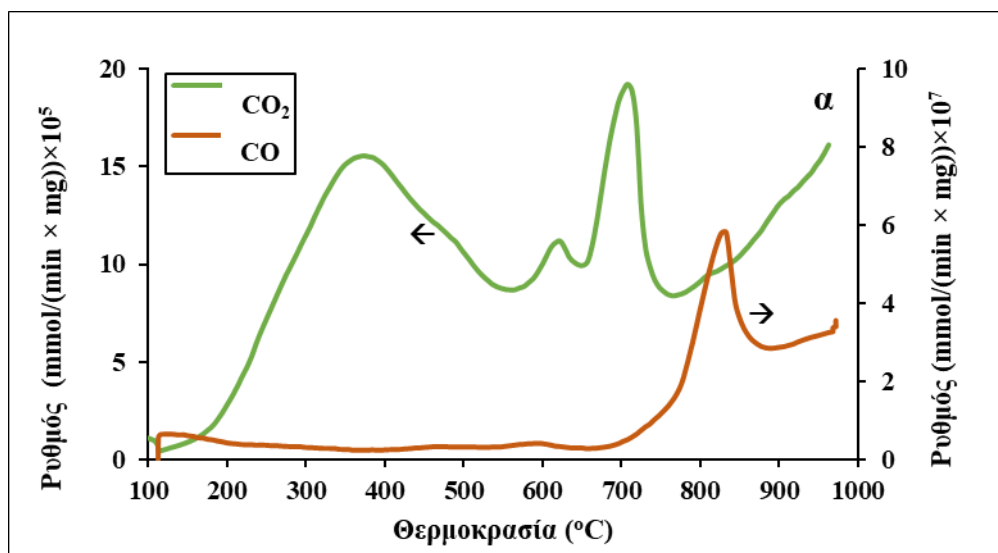
Από τα προφίλ πυρόλυσης DTG που απεικονίζονται στο Σχήμα 4.4, παρατηρείται ότι η θερμική αποικοδόμηση της ακακίας ξεκίνησε γύρω στους 200 °C, κορυφώθηκε στη ζώνη θερμοκρασιών 250-400 °C όπου έλαβε χώρα η αποσύνθεση των ημικυτταρινών και της κυτταρίνης και στη συνέχεια σταμάτησε μέχρι τους 550 °C περίπου, όπου έλαβε χώρα η αποσύνθεση του λιγότερο αντιδρώντος συστατικού τη λιγνίνη. Από την άλλη πλευρά, το πετρελαϊκό κωκ, είχε χαμηλή περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά, παρουσίασε πολύ χαμηλότερο ρυθμό αντίδρασης στους 964 °C και απαιτούσε υψηλότερη θερμοκρασία για πλήρη μετατροπή. Ο Πίνακας 4.3 δείχνει σαφώς ότι η αντιδραστικότητα του καυσίμου ακακίας ήταν πάνω από 30 φορές υψηλότερη από εκείνη του πετρελαϊκού κωκ κατά τη διαδικασία απομάκρυνσης των πτητικών ουσιών. Επιπλέον, καθώς τα δύο καύσιμα αντέδρασαν σε εντελώς διαφορετικό θερμοκρασιακό εύρος, τα μείγματά τους παρουσίασαν συμπεριφορά προσθετικότητας. Η κορυφή των μειγμάτων συνέπεσε με εκείνη της ακακίας, ενώ ο ρυθμός αντίδρασης και τα μέγιστα της παρέμειναν πολύ κοντά στις μέσες τιμές. Κατά συνέπεια, όταν το πετρελαϊκό κωκ αναμίχθηκε με την ακακία, η αντιδραστικότητά του ενισχύθηκε και η θερμική αποσύνθεση μετατοπίστηκε σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. [24,73]

4.2.2 Προϊόντα πυρόλυσης

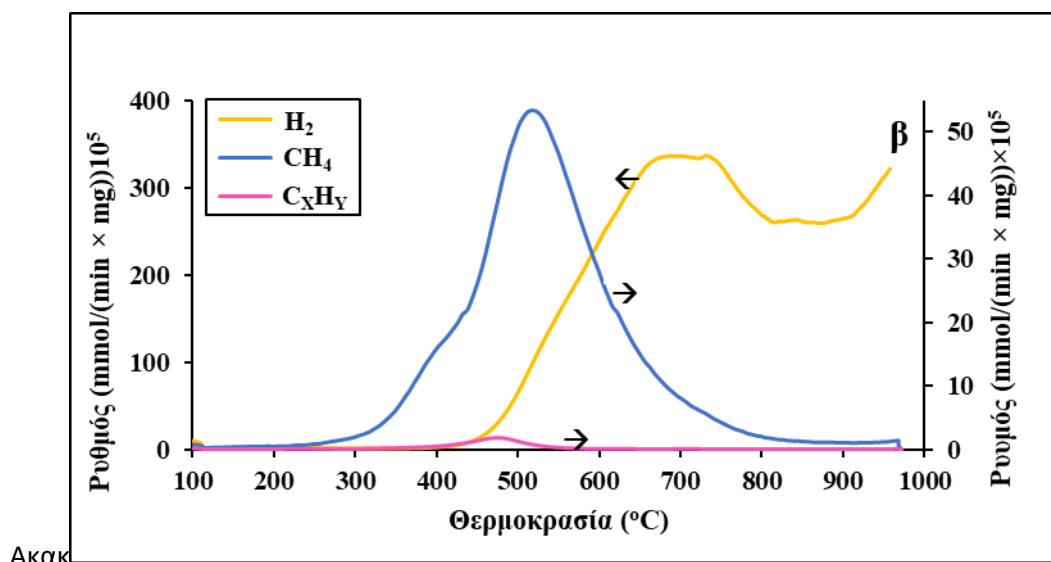
Στα Σχήματα 4.6. , 4.7. και 4.8. παρουσιάζονται τα διαγράμματα των εκλυόμενων αερίων για την πυρόλυση, όπως ανακτήθηκαν από φασματογράφο μάζας (TG-MS) που ήταν συνδεδεμένος “online” με τον θερμοζυγό.

Στο Σχήμα 4.6.α. εμφανίζονται τα κύρια αέρια πυρόλυσης του λιγνίτη που είναι τα CO₂ και CO. Η έκλυση αυτών των αερίων παρουσιάζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200°C για το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και μεγαλύτερες από 700°C για το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Η παραγωγή των αερίων αυτών σε θερμοκρασίες κάτω των 550 °C αποδίδεται κυρίως στη θερμική διάσπαση δεσμών τύπου C–O, C=O και C–O–C ή στην αποσύνθεση καρβοξυλικών ομάδων [76,73]. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>650 °C), η παραγωγή CO και CO₂ σχετίζεται με διεργασίες ανθρακοποίησης που οδηγούν στο σχηματισμό συμπυκνωμένων αρωματικών δομών [77].

Στο Σχήμα 4.6.β. παρουσιάζονται τα υπόλοιπα εκπεμπόμενα αέρια πυρόλυσης του λιγνίτη. Το H₂ εκλύεται σε θερμοκρασίες άνω των 400°C, γεγονός που υποδεικνύει τη διάσπαση πιο ισχυρών δεσμών, όπως C–H, κατά τις πιο προχωρημένες θερμικές μετατροπές της οργανικής ύλης [78]. Το μεθάνιο (CH₄) αρχίζει να εκλύεται περίπου στους 300 °C και η εκπομπή του συνεχίζεται έως και τους 800 °C. Οι ελαφροί υδρογονάνθρακες (C_xH_y) παρατηρούνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στην περιοχή 400–550 °C, πιθανότατα λόγω ρηγματώσεων αλειφατικών αλυσίδων και θερμικής διάσπασης πλαγίων ομάδων [79].



Σχήμα 4.6.α. Προϊόντα πυρόλυσης Λιγνίτη Καρδιάς (βασικά αέρια).



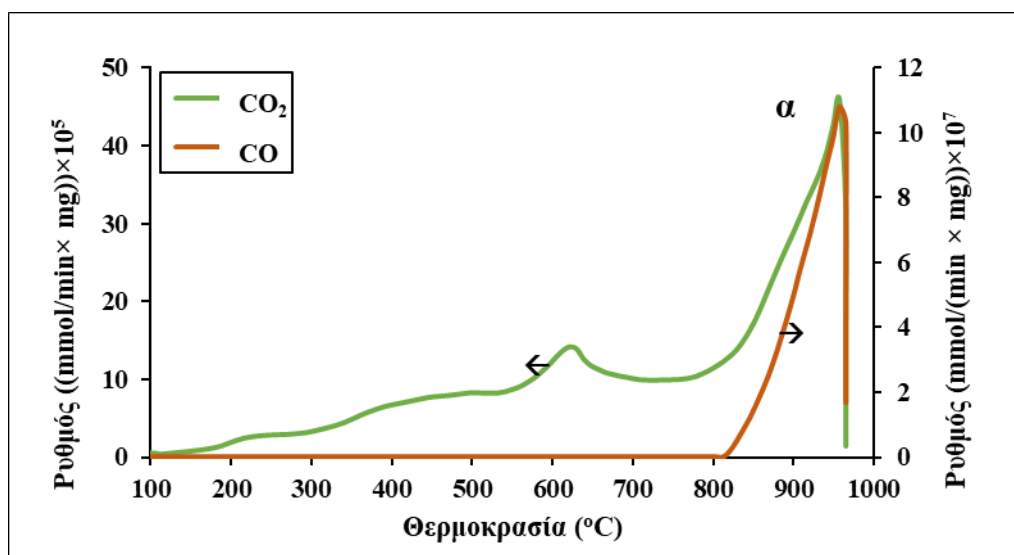
Σχήμα 4.6.β. Προϊόντα πυρόλυσης Λιγνίτη Καρδιάς (δευτερεύοντα αέρια).

Στο Σχήμα 4.7.α. εμφανίζονται τα κύρια αέρια πυρόλυσης του πετρελαϊκού κωκ που είναι τα CO_2 και CO . Η έκλυση αυτών των αερίων παρουσιάζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200°C για το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και μεγαλύτερες από 800°C για το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Η παραγωγή CO_2 σε θερμοκρασίες κάτω των 550°C αποδίδεται κυρίως στη διάσπαση καρβοξυλικών ομάδων και εστερών, ενώ η παραγωγή CO σε υψηλότερες θερμοκρασίες σχετίζεται με τη διάσπαση δεσμών τύπου $\text{C}-\text{O}$ και $\text{C}=\text{O}$, καθώς και με διεργασίες ανθρακοποίησης που οδηγούν στο σχηματισμό συμπυκνωμένων αρωματικών δομών.

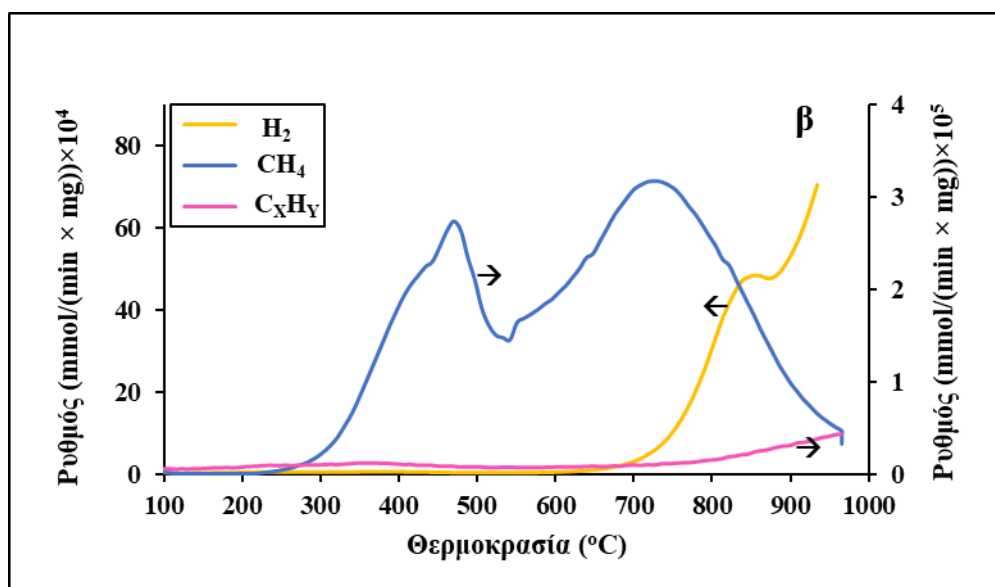
Στο Σχήμα 4.7.β. παρουσιάζονται τα υπόλοιπα εκπεμπόμενα αέρια πυρόλυσης του κωκ. Το H_2 και οι υδρογονάνθρακες εκπέμπονται σε θερμοκρασίες άνω των 700°C . Το CH_4 , H_2 και οι C_xH_y εκλύθηκαν σε μικρές ποσότητες σε θερμοκρασίες άνω των 800°C (Σχήμα 4.7.β). Το CH_4 παρουσίασε διτροπικές κατανομές, με την κορυφή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ($<500^\circ\text{C}$) να αποδίδεται στη διάσπαση των δεσμών $-\text{OCH}_3$. Η εκπομπή όλων

των αερίων πάνω από 600 °C ήταν αποτέλεσμα διεργασιών ανθρακοποίησης και διάσπασης ισχυρότερων αλειφατικών ή αρωματικών δακτυλίων [24,73].

Η χαμηλή αποδόμηση του πετρελαϊκού κωκ οφείλεται στη πολυμερισμό και στη θερμική διάσπαση των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων του κατά τη διαδικασία “flexicoke”, γεγονός που οδήγησε σε υψηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας και πυκνότητας [24].



Σχήμα 4.7.α. Προϊόντα πυρόλυσης Πετρελαϊκό κωκ (βασικά αέρια).

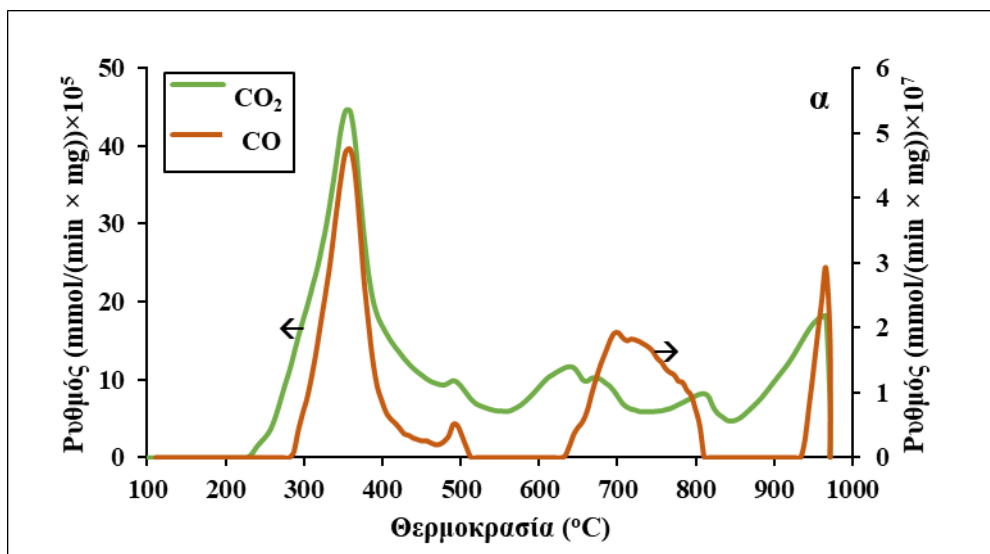


Σχήμα 4.7.β. Προϊόντα πυρόλυσης Πετρελαϊκό κωκ (δευτερεύοντα αέρια).

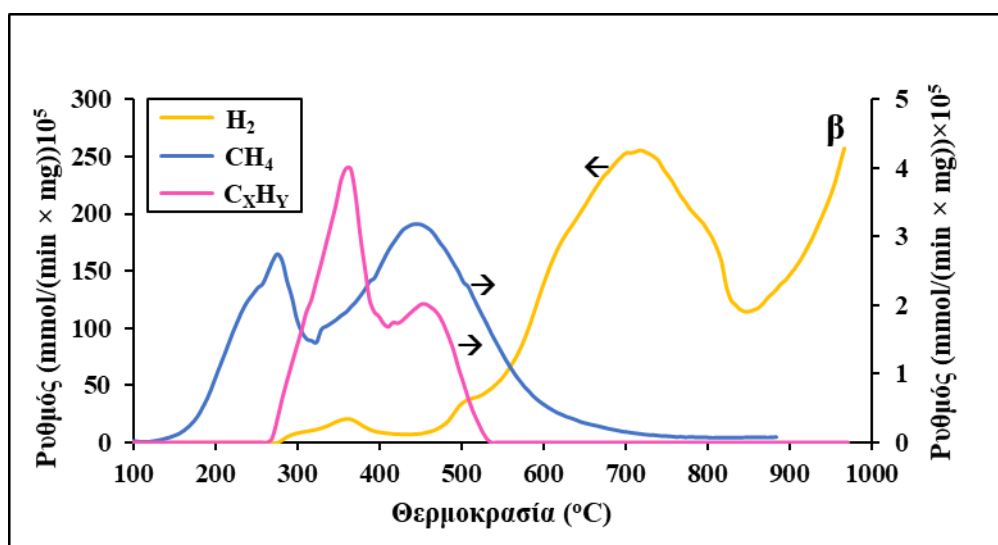
Στο Σχήμα 4.8.α. παρουσιάζονται τα κύρια αέρια πυρόλυσης της ακακίας που είναι τα CO₂ και CO. Η έκλυση αυτών των αερίων παρουσιάζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 250°C για το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και μεγαλύτερες από 300°C για το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Η παραγωγή αυτών των αερίων σχετίζεται με τη θερμική διάσπαση των

οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης, μέσω ρήξης δεσμών τύπου C–O, C=O και C–O–C [80].

Στο Σχήμα 4.8.β. παρουσιάζονται τα υπόλοιπα εκπεμπόμενα αέρια πυρόλυσης της ακακίας. Το H_2 εκπέμπεται σε θερμοκρασίες άνω των $500^\circ C$ με μέγιστο στους $750^\circ C$, λόγω της αποικοδόμησης ισχυρών δεσμών C–H και της επανασύνθεσης ελαφρών μορίων υδρογόνου κατά τις δευτερογενείς αντιδράσεις [81]. Το CH_4 παρουσιάζει ευρεία κατανομή εκπομπής, μεταξύ $150^\circ C$ και $750^\circ C$, γεγονός που αποδίδεται τόσο στη θερμική διάσπαση των μεθυλοομάδων ($-OCH_3$) όσο και στην αποικοδόμηση των αλειφατικών αλυσίδων της κυτταρίνης. Οι υδρογονάνθρακες (C_xH_y) παρατηρούνται κυρίως στην περιοχή $280-550^\circ C$, και σχετίζονται με την αποσύνθεση πλαγίων αλειφατικών δομών ή με μικρής κλίμακας αρωματισμό [82].



Σχήμα 4.8.α. Προϊόντα πυρόλυσης Ακακίας (βασικά αέρια).

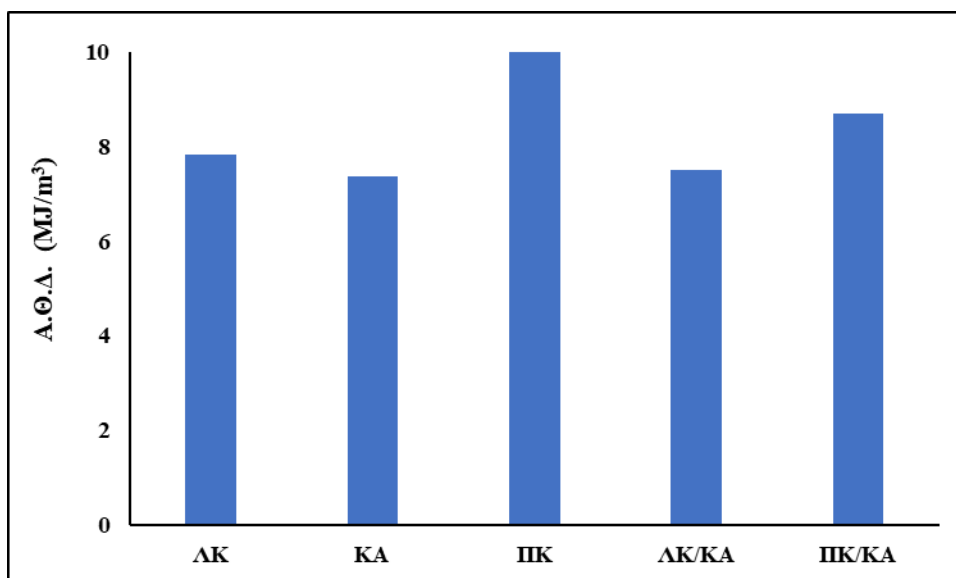


Σχήμα 4.8.β. Προϊόντα πυρόλυσης Ακακίας (δευτερεύοντα αέρια).

Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη του αερίου όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.9 του πετρελαϊκού κωκ ήταν 10 MJ/m^3 του λιγνίτη 7.8 MJ/m^3 , ενώ αυτή της ακακίας ήταν 7.3 MJ/m^3 , χαρακτηριζόμενες ως ικανοποιητικές, για τις ενεργειακές απαιτήσεις της διαδικασίας.

Το πετρελαϊκό κωκ φαίνεται ότι έχει περισσότερη ποσότητα CO. Το CO επηρεάζει τη θερμογόνο δύναμη, καθώς είναι καύσιμο αέριο, αλλά με χαμηλότερη απόδοση από το CH_4 ή το H_2 . Σε βέλτιστες συνθήκες, μπορεί να συμβάλει στη συνολική θερμική απόδοση [83].

Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι ανιχνεύθηκαν ίχνη θειούχων αερίων (SO_2 , H_2S , CS_2 , COS και CH_3SH) κατά την πυρόλυση του ΠΚ. Μόνο το SO_2 εκλύθηκε σε θερμοκρασίες κάτω των 500°C , υποδηλώνοντας μετατροπή των μερκαπτανίων στο αρχικό δείγμα [24], ενώ όλα τα υπόλοιπα αέρια εμφανίστηκαν σε θερμοκρασίες άνω των 900°C , πιθανώς λόγω διάσπασης και πολυμερισμού θειοφαίνης και σουλφοξειδίου του ακατέργαστου ΠΚ [24].

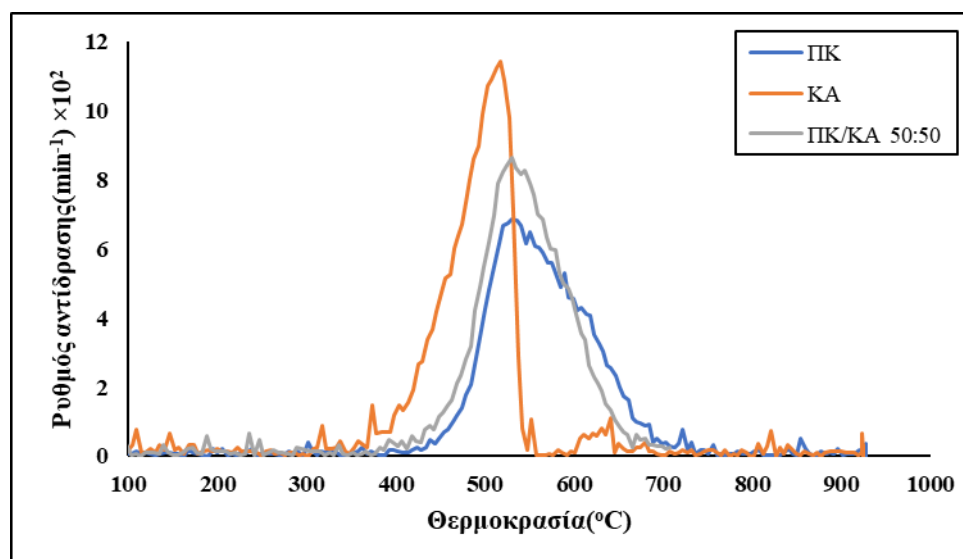


Σχήμα 4.9 Ανώτερη θερμογόνος δύναμη του αερίου πυρόλυσης των δειγμάτων.

4.3 Καύση Δειγμάτων και Μειγμάτων

4.3.1. Θερμική συμπεριφορά – Χαρακτηριστικές Παράμετροι

Τα προφίλ DTG καύσης των δειγμάτων παρουσιάζονται στα παρακάτω Σχήματα 4.10. & 4.11.

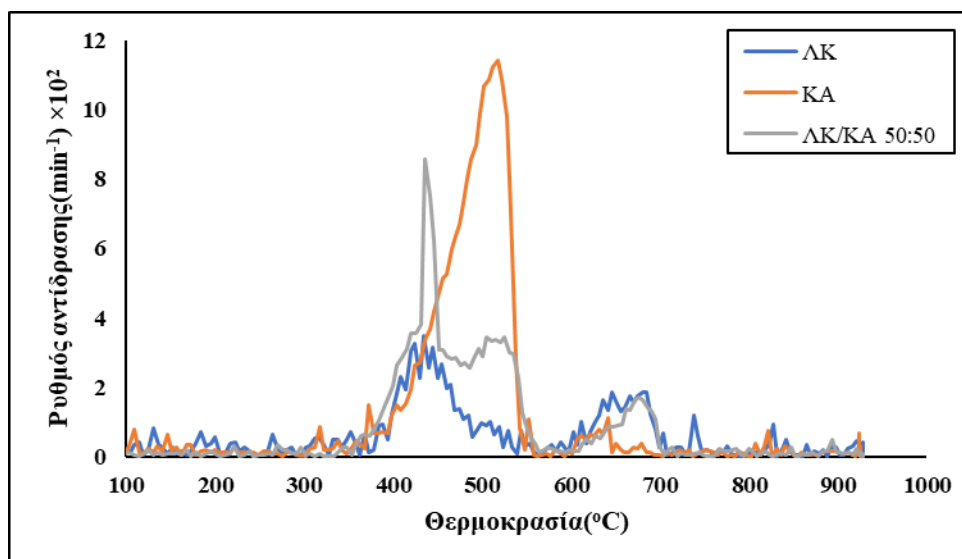


Σχήμα 4.10. Καμπύλες ρυθμού καύσης (DTG) συναρτήσει της θερμοκρασίας των δειγμάτων Πετρελαϊκό κωκ, Ακακία & μείγμα αυτών σε αναλογία 50:50.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.10 παρουσιάζεται ο ρυθμός καύσης σε σχέση με τη θερμοκρασία, του δείγματος πετρελαϊκού κωκ, του δείγματος ακακίας και του μείγματος αυτών σε αναλογία 50:50. Το πετρελαϊκό κωκ εμφανίζει μια κορυφή από τους 420°C μέχρι τους 735°C. Παράλληλα η ακακία εμφανίζει μια κορυφή από τους 330°C μέχρι τους 600°C, όπου σε αυτές τις θερμοκρασίες απελευθερώνονται και καίγονται τα πτητικά συστατικά, και μια ακόμη μικρότερη κορυφή περίπου στους 650°C όπου καίγεται το υπολειπόμενο εξανθράκωμα. Το μείγμα εμφανίζει μία κορυφή με μέγιστο στους 380°C. Ο ρυθμός καύσης της ακακίας είναι υψηλότερος, άρα το δείγμα είναι πιο αντιδραστικό.

Σύμφωνα με προηγούμενη μελέτη στο εργαστήριο [24], η απομάκρυνση των πτητικών ουσιών μέσω της θερμικής επεξεργασίας της πυρόλυσης οδήγησε σε σημαντική αύξηση του όγκου των μικροπόρων και της ειδικής επιφάνειας της ακακίας, με την ειδική επιφάνεια να αυξάνεται από 2.3 m²/g στο αρχικό δείγμα σε 257.7 m²/g μετά τη θερμική επεξεργασία (αύξηση περίπου 112 φορές). Για το πετρελαϊκό κωκ, του οποίου η αποδόμηση ήταν μικρή λόγω της σταθερότητάς του, η αύξηση στην ειδική επιφάνεια ήταν μικρή (12.5 m²/g). Το μείγμα ακακίας-πετρελαϊκού κωκ παρουσίασε ειδική επιφάνεια 135.1 m²/g μετά την θερμική επεξεργασία, ενώ ο λιγνίτης, σύμφωνα με σχετική μελέτη [73], παρουσίασε αύξηση της ειδικής επιφάνειας από 1,5 m²/g πριν έως 42,1 m²/g μετά τη θερμική επεξεργασία.

Η σημαντικά μεγαλύτερη αύξηση της ειδικής επιφάνειας στην ακακία εξηγεί τη μεγαλύτερη αντιδραστικότητά της σε σύγκριση με το πετρελαϊκό κωκ, καθώς η αυξημένη πορώδης δομή ευνοεί τις θερμοχημικές αντιδράσεις [24].



Σχήμα 4.11. Καμπύλες ρυθμού καύσης (DTG) συναρτήσεως της θερμοκρασίας των δειγμάτων Λιγνίτη Καρδιά , Ακακία & μείγμα αυτών σε αναλογία 50:50.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.11 παρουσιάζεται ο ρυθμός καύσης σε σχέση με τη θερμοκρασία, του δείγματος λιγνίτη Καρδιάς, του δείγματος ακακία και του μείγματος αυτών σε αναλογία 50:50. Ο λιγνίτης εμφανίζει δύο κορυφές από τους 330°C μέχρι τους 725°C. Το μείγμα εμφανίζει αντίστοιχα δύο κορυφές από 330°C μέχρι τους 700°C. Ο ρυθμός καύσης της ακακίας είναι υψηλότερος, άρα το δείγμα είναι πιο αντιδραστικό. Για τα δείγματα, διερευνήθηκαν τυχόν επιδράσεις συνέργειας υπολογίζοντας την απόκλιση μεταξύ πειραματικής και θεωρητικής καμπύλης DTG, η οποία κατασκευάστηκε ως εξής:

$$(dw/dt)_{\text{sum}} = x_1(dw/dt)_{\text{υλικού } \alpha} + x_2(dw/dt)_{\text{υλικού } \beta}$$

όπου dw/dt είναι ο κανονικοποιημένος ρυθμός απώλειας βάρους και x_1/x_2 είναι τα κλάσματα μάζας των δειγμάτων στο μείγμα.

Στον Πίνακα 4.4. παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των δειγμάτων και των μειγμάτων που μελετήθηκαν.

Πίνακας 4.4 Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης.

Δείγμα	T _i (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} × 10 ² (min ⁻¹)	R _{max} /T _{max} × 10 ⁴ (min ⁻¹ °C ⁻¹)	T _f (°C)	Απόκλιση Πειραματικής & Θεωρητικής καμπύλης (%)
ΛΚ	326	432	3.59	0.83	720	-
ΠΚ	420	529	6.96	1.31	735	-
ΚΑ	330	514	12.07	2.35	658	-
ΛΚ/ΚΑ 75:25	325	432	3.7	0.86	720	9.2
ΛΚ/ΚΑ 50:50	326	433	8.57	1.62	700	10.7
ΛΚ/ΚΑ 25:75	325	514	5.7	1.11	710	20.3
ΠΚ/ΚΑ 75:25	395	525	6.99	1.33	710	15.2
ΠΚ/ΚΑ 50:50	383	529	8.57	1.62	700	13.2
ΠΚ/ΚΑ 25:75	333	524	8.8	1.68	670	7.95

Η μελέτη των χαρακτηριστικών παραμέτρων καύσης των δειγμάτων και των μειγμάτων παρέχει σημαντικές πληροφορίες για την αντιδραστικότητα και τη θερμική συμπεριφορά τους κατά την αποπτητικοποίηση. Η θερμοκρασία ανάφλεξης (T_i), ο μέγιστος ρυθμός καύσης (R_{max}), η θερμοκρασία μέγιστης αντίδρασης (T_{max}), καθώς και ο δείκτης αντιδραστικότητας (R_{max}/T_{max}), αποτελούν βασικούς δείκτες που αξιολογούν τη συμπεριφορά των καυσίμων.

Ο λιγνίτης (ΛΚ) παρουσιάζει θερμοκρασία ανάφλεξης 326°C και μέγιστη θερμοκρασία καύσης 432°C, με μέγιστο ρυθμό καύσης $3.59 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Ο δείκτης αντιδραστικότητας του είναι ο χαμηλότερος σε σύγκριση με τα άλλα δείγματα.

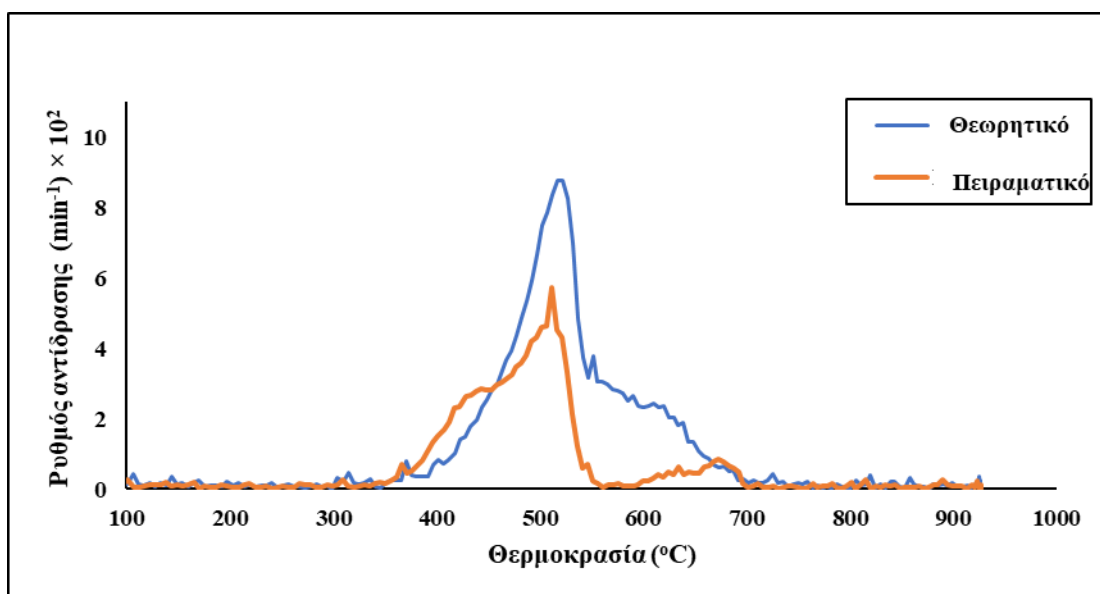
Το πετρελαϊκό κωκ (ΠΚ) χαρακτηρίζεται από υψηλότερη θερμοκρασία ανάφλεξης 420°C και μέγιστη θερμοκρασία καύσης 529°C, καθώς και μεγαλύτερο μέγιστο ρυθμό καύσης $6.96 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Ο δείκτης αντιδραστικότητας του πετρελαϊκού κωκ ($1.31 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \text{ °C}^{-1}$) είναι σχετικά χαμηλός, δείχνοντας πιο αργή θερμική αποσύνθεση, η οποία οφείλεται στην παρουσία πιο σταθερών χημικών δεσμών στο καύσιμο.

Η ακακία (ΚΑ) διακρίνεται για την χαμηλότερη θερμοκρασία ανάφλεξης (330°C) και υψηλή μέγιστη θερμοκρασία καύσης (514°C), ενώ παρουσιάζει τον υψηλότερο μέγιστο ρυθμό καύσης $12.07 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ και δείκτη αντιδραστικότητας. Αυτό αποδεικνύει την πολύ υψηλή θερμική αντιδραστικότητα της βιομάζας, η οποία είναι πάνω από 30 φορές μεγαλύτερη από αυτή του πετρελαϊκού κωκ, γεγονός που ευνοεί την ταχεία αποπτητικοποίηση και καύση (σύμφωνα με τις μετρήσεις του Πίνακα 4.4).

Τα μείγματα λιγνίτη/ακακίας (ΛΚ/ΚΑ) παρουσιάζουν θερμοκρασίες ανάφλεξης κοντά σε αυτές του λιγνίτη (325-326°C), ενώ η μέγιστη θερμοκρασία καύσης κυμαίνεται μεταξύ των δυο συστατικών του μείγματος. Ο μέγιστος ρυθμός καύσης των μειγμάτων αυξάνεται σημαντικά όταν αυξάνεται το ποσοστό της ακακίας, ενώ ο δείκτης αντιδραστικότητας δείχνει βελτιωμένη απόδοση σε σύγκριση με τον σκέτο λιγνίτη. Τα μείγματα πετρελαϊκού κωκ/ακακίας (ΠΚ/ΚΑ) εμφανίζουν θερμοκρασίες ανάφλεξης από 333°C έως 395°C και μέγιστη θερμοκρασία καύσης κοντά στις τιμές των δύο συστατικών. Οι τιμές του μέγιστου

ρυθμού καύσης και του δείκτη αντιδραστικότητας είναι αυξημένες σε σχέση με τον καθαρό πετρελαϊκό κωκ, υποδεικνύοντας ότι η ανάμιξη με την ακακία προάγει τη θερμική αποσύνθεση του κωκ και βελτιώνει τη συνολική αντιδραστικότητα των μειγμάτων. Η μείωση της τελικής θερμοκρασίας καύσης από 735°C (ΠΚ) σε 670°C (μείγμα 25% ΠΚ – 75% ΚΑ) επιβεβαιώνει την ενίσχυση της θερμικής αποδόμησης μέσω φαινομένων συνέργειας [24,73]

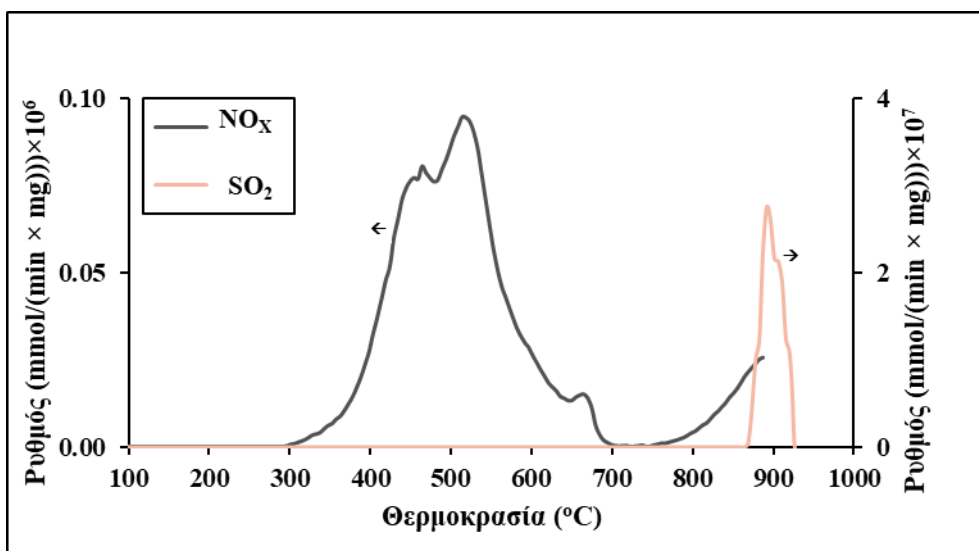
Από τον Πίνακα 4.4, η απόκλιση της θεωρητικής καμπύλης από την πειραματική φανερώνει ότι υπήρξαν φαινόμενα συνέργειας μεταξύ των δειγμάτων. Στο Σχήμα 4.12.α. παρουσιάζεται ενδεικτικά το φαινόμενο συνέργειας μεταξύ πετρελαϊκού κωκ και ακακίας σε αναλογία 25:75. Τα υπόλοιπα διαγράμματα σχετικά με τα φαινόμενα συνεργίας θα παρατίθενται στο Παράρτημα.



Σχήμα 4.12.α. Φαινόμενο συνέργειας Πετρελαϊκού κωκ & Ακακίας 25:75.

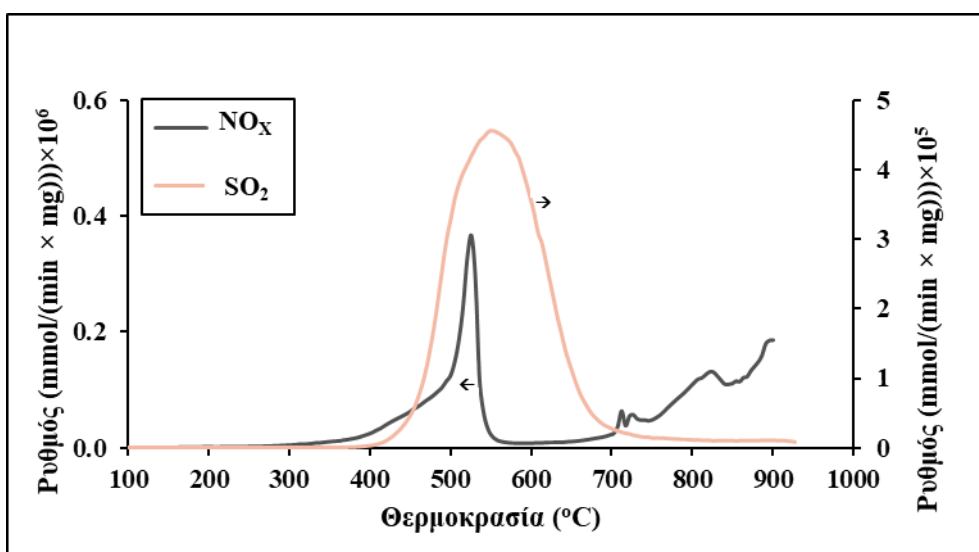
4.3.2. Προϊόντα καύσης

Στο Σχήματα 4.13, 4.14. και 4.15 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των ρυπογόνων εκλυόμενων αερίων για την καύση. Η καύση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με σύνδεση του θερμοζυγού και του φασματογράφου μάζας (TG-MS). Παρακάτω ακολουθεί ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των ρυπογόνων αερίων NO_x και SO₂.



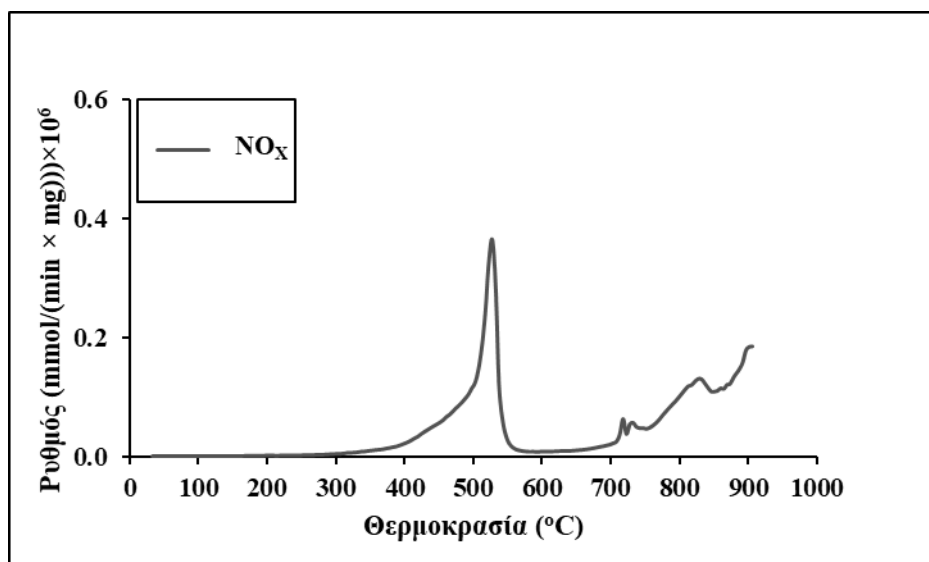
Σχήμα 4.13. Προϊόντα καύσης Λιγνίτη Καρδιάς.

Παρατηρώντας το Σχήμα 4.13. για την καύση του λιγνίτη, φαίνεται ότι σε θερμοκρασίες μεταξύ 300 – 900°C εκλύονται τα οξείδια του αζώτου (NO_x) με μέγιστο ρυθμό έκλυσης της τάξης των 0.1×10^{-6} ($\text{mmol}/(\text{min} \times \text{mg})$). Επίσης, το SO_2 εκλύεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (860°C-920°C), με μέγιστο ρυθμό έκλυσης της τάξης των 0.07×10^{-7} ($\text{mmol}/(\text{min} \times \text{mg})$).



Σχήμα 4.14. Προϊόντα καύσης Πετρελαϊκό κωκ.

Στην περίπτωση του πετρελαϊκού κωκ (Σχήμα 4.14.) φαίνεται ότι σε θερμοκρασίες μεταξύ 300 – 900°C εκλύονται τα οξείδια του αζώτου (NO_x) με μέγιστο ρυθμό έκλυσης της τάξης των 0.3×10^{-6} ($\text{mmol}/(\text{min} \times \text{mg})$). Επίσης το SO_2 εκλύεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (400°C-700°C), με μέγιστο ρυθμό έκλυσης της τάξης των 0.59×10^{-5} ($\text{mmol}/(\text{min} \times \text{mg})$).



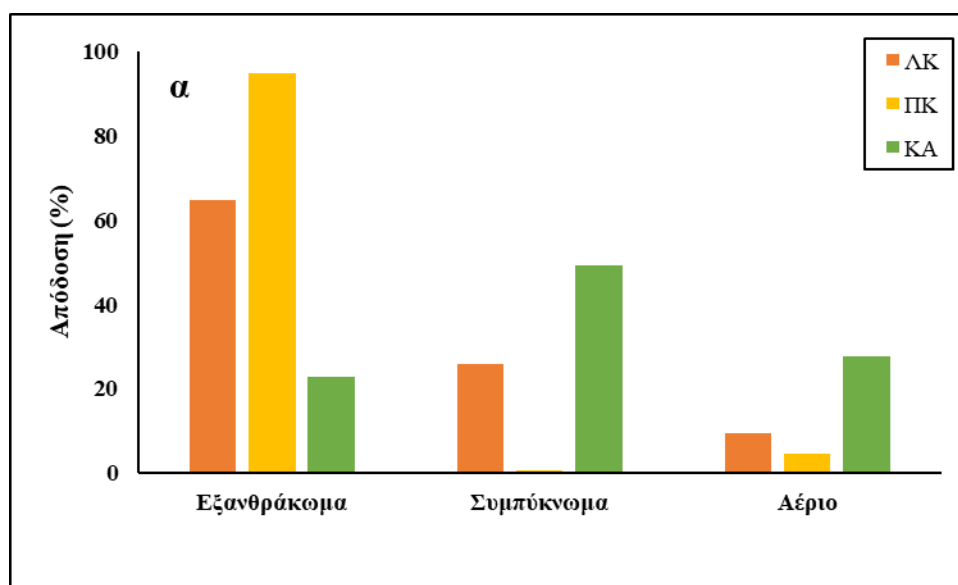
Σχήμα 4.15. Προϊόντα καύσης Ακακίας.

Στο Σχήμα 4.15. παρουσιάζεται ο ρυθμός έκλυσης NO_x κατά την καύση της ακακίας, καθώς η ακακία δεν περιείχε θείο (Πίνακας 4.1). Φαίνεται ότι σε θερμοκρασίες μεταξύ 300 – 900°C εκλύονται τα οξείδια του αζώτου (NO_x) με μέγιστο ρυθμό έκλυσης ($\text{mmol}/(\text{min} \times \text{mg})$) της τάξης των 0.3×10^{-6} ($\text{mmol}/(\text{min} \times \text{mg})$). Ο ρυθμός έκλυσης των NO_x και SO_2 του ΠΚ είναι μεγαλύτερος σε τιμή από τον ρυθμό της ΚΑ.

4.4 Αεριοποίηση Δειγμάτων και Μειγμάτων

4.4.1 Χαρακτηρισμός εξανθρακωμάτων και παραπροϊόντων πυρόλυσης

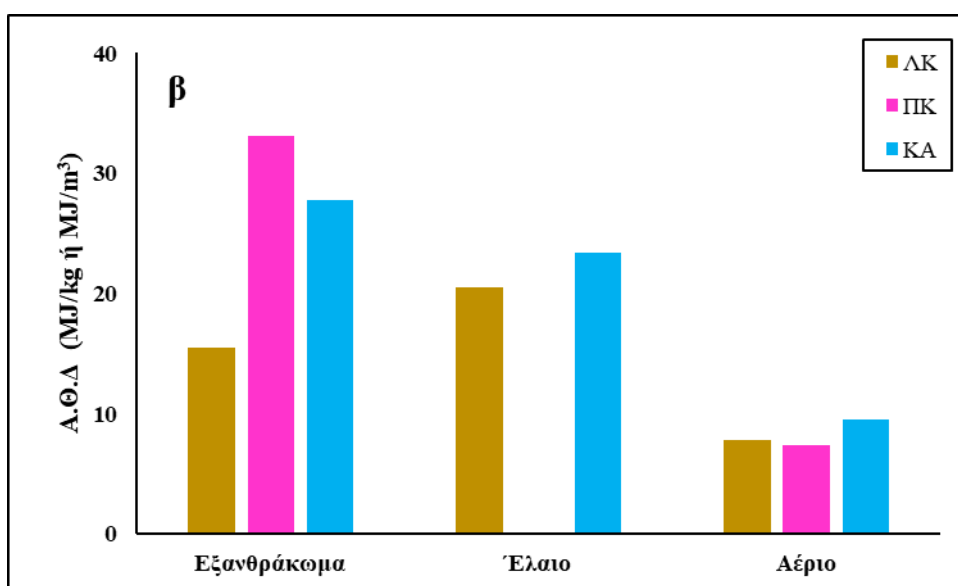
Στο Σχήμα 4.16.α, φαίνεται η απόδοση (%) σε εξανθράκωμα, συμπύκνωμα και αέριο, που προέκυψε μετά την πυρόλυση των δειγμάτων στους 600°C.



Σχήμα 4.16.α. Απόδοση προϊόντων πυρόλυσης από 600°C.

Από το παραπάνω σχήμα προκύπτει ότι την μεγαλύτερη απόδοση σε εξανθράκωμα την έδωσε το πετρελαιοειδές κωκ (94.8%), και σε συμπύκνωμα την μεγαλύτερη απόδοση την έδωσε η ακακία (49.4%). Τέλος την υψηλότερη απόδοση σε αέριο την έδωσε η ακακία (27.7%).

Στο Σχήμα 4.16.β, παρουσιάζεται η ανώτερη θερμογόνο δύναμη των προϊόντων της πυρόλυσης στους 600°C.



Σχήμα 4.16.β Ανώτερη θερμογόνο δύναμη προϊόντων πυρόλυσης στους 600°C.

Από το Σχήμα 4.16.β, παρατηρείται ότι το εξανθράκωμα του ΠΚ έχει υψηλότερη ανώτερη θερμογόνο δύναμη (33.1 MJ/kg), γιατί οι χαμηλότερες μοριακές αναλογίες H/C και O/C δείχνουν μια πιο γραφιτική δομή [17].

Η ακακία έδωσε την υψηλότερη ανώτερη θερμογόνο δύναμη ελαίου (23.4 MJ/kg). Παρόμοιες τάσεις έχουν αναφερθεί από άλλες έρευνες [24].

Επίσης παρατηρείται ότι η ακακία έχει υψηλότερη ανώτερη θερμογόνο δύναμη σε αέριο (9.5 MJ/kg). Αυτό οφείλεται στην έκλυση των αερίων πυρόλυσης όπως παρουσιάστηκε στο Σχήμα 4.8.α., έως 600°C η ακακία έχει περισσότερο CO & CH₄ τα οποία είναι καύσιμα αέρια.

Στον Πίνακα 4.5, παρουσιάζεται η προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση (% επί ξηρού) και τα δομικά χαρακτηριστικά των εξανθρακωμάτων.

Πίνακας 4.5 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση (% επί ξηρού), δομικά χαρακτηριστικά εξανθρακωμάτων.

Δείγμα	Οργανική ύλη	Τέφρα	C	H	N	O	S	ΑΘΔ (MJ/kg)	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	Όγκος πόρων (cm ³ /g)	Μέσο μέγεθος πόρων (Å)
ΛΚ	50.6	49.4	41.7	1.3	1.1	6.2	0.3	15.3	42.1	4.1	14.1
ΠΚ	99.2	0.8	95.6	0.6	0.6	-	2.2	33.1	12.5	1.5	14.1
ΚΑ	90.8	9.2	79.9	1.7	1.0	8.3	-	27.8	257.7	15.1	14.1
ΛΚ/ΚΑ 50:50	70.7	29.3	60.8	1.5	1.0	7.3	0.1	21.5	149.9	9.6	14.1
ΠΚ/ΚΑ 50:50	95	5	88.3	1.1	0.8	4.2	0.1	30.3	135.1	8.3	14.1

Το εξανθράκωμα εμπλουτίστηκε σε άνθρακα και τέφρα μετά την έκλυση των πτητικών συστατικών, ενώ το υδρογόνο και το οξυγόνο μειώθηκαν. Η ΑΘΔ αυξάνεται όταν αυξάνεται ο άνθρακας και μειώνεται με την περιεκτικότητα οξυγόνου και τέφρας. Στον παραπάνω Πίνακα παρουσιάζεται το ΠΚ με την μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη και έπειτα το μίγμα ΠΚ/ΚΑ 50:50.

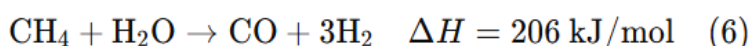
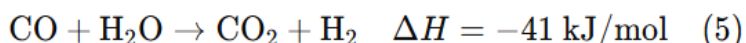
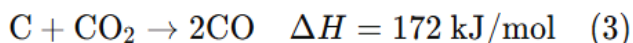
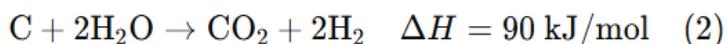
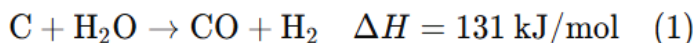
Σχετικά με τα δομικά χαρακτηριστικά, μπορεί να παρατηρηθεί ότι η απομάκρυνση των πτητικών συστατικών με θερμική επεξεργασία αύξησε σε μεγάλο βαθμό το μικροπορώδες και την ειδική επιφάνεια της ακακίας έως και 112 φορές, σε σύγκριση με το ακατέργαστο δείγμα (2,3 m²/g) όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.5. Προφανώς, για το πετρελαιο κωκ του οποίου η αποπτητικοποίηση ήταν μικρή λόγω της σταθερότητάς του, η αύξηση της συγκεκριμένης επιφάνειας ήταν μικρή. Αυτή η παράμετρος είναι γνωστό ότι είναι κρίσιμη για την αντιδραστικότητα των καυσίμων.

4.4.2 Απόδοση και προϊόντα αεριοποίησης με ατμό

Στον Πίνακα 4.6 και στο Σχήμα 4.16 παρουσιάζονται η ανώτερη θερμογόνο δύναμη (MJ/m³) καθώς και η σύσταση του αερίου (%), για θερμοκρασία αεριοποίησης μέχρι τους 1000°C.

Η διαδικασία αεριοποίησης ατμού είναι αρκετά περίπλοκη, καθώς πολλές αντιδράσεις σε στερεά και αέρια φάση λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα στον αντιδραστήρα.

Κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης ατμού λαμβάνουν χώρα πολλές ταυτόχρονες αντιδράσεις, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι οι ακόλουθες [11]:



Η αντίδραση μετάπτωσης νερού-αερίου (5) βρίσκεται σε ισορροπία και η παραγωγή υδρογόνου ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ οι αντιδράσεις παραγωγής μεθανίου (4) και (6) ευνοούνται υπό υψηλές πιέσεις.

Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι ο λιγνίτης παρουσιάζει σταθερά υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο (H_2), που αυξάνεται από 45.3 % mol στους 650 °C σε 60.6 % mol στους 1000 °C, ενώ ταυτόχρονα η συγκέντρωση μονοξειδίου του άνθρακα (CO) μειώνεται από 22.9 % mol σε 11.5 % mol στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος. Η περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) παρουσιάζει μείωση στις υψηλές θερμοκρασίες, ενώ η περιεκτικότητα σε μεθάνιο (CH_4) και σε υδρογονάνθρακες (C_xH_y) είναι χαμηλή. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη του αερίου κυμαίνεται από 10.8 MJ/m³ στους 650 °C έως 11.3 MJ/m³ στους 1000 °C.

Στην περίπτωση του πετρελαϊκού κωκ, η επίδραση της θερμοκρασίας στην κατανομή των αερίων στο μείγμα ήταν η ίδια. Ωστόσο, στους 1000 °C η συγκέντρωση του CO αυξήθηκε σημαντικά και αυτή του H_2 ελαττώθηκε υποδηλώνοντας ότι η αντίδραση Boudouard (4) προωθήθηκε σε υψηλές θερμοκρασίες. Η μέγιστη περιεκτικότητα σε H_2 στους 900 °C ήταν 53.5 % mol και η θερμογόνος ικανότητα του αερίου ήταν 11.2 MJ/m³.

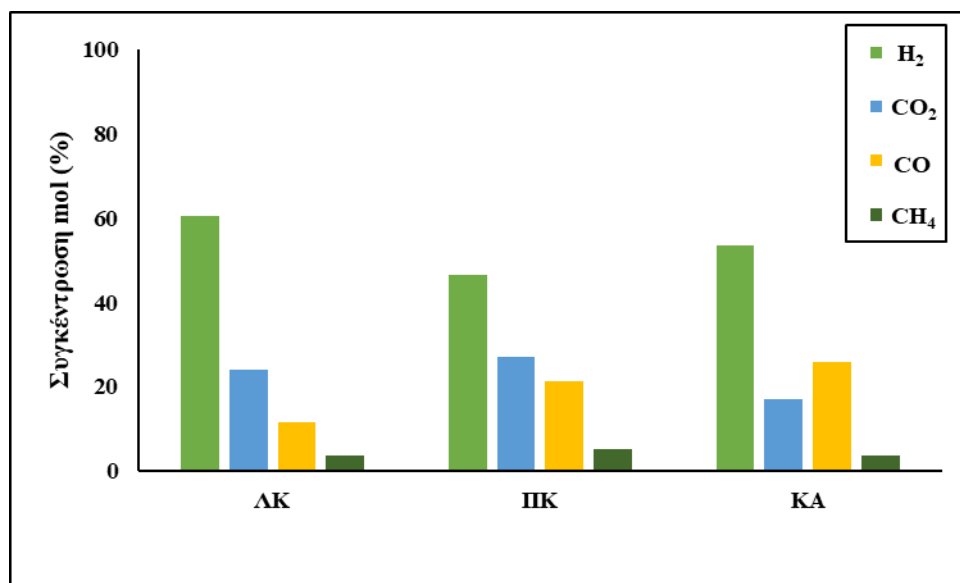
Στην περίπτωση της ακακίας, μπορεί να παρατηρηθεί ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες (650-700 °C) το κύριο συστατικό του αερίου μείγματος ήταν το CO. Καθώς η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 850 °C, η συγκέντρωση του CO μειώθηκε σημαντικά, ενώ εκείνες του CO_2 , CH_4 και ιδιαίτερα H_2 ενισχύθηκαν. Προφανώς, καθώς η θερμοκρασία αυξανόταν, προωθήθηκαν οι ενδόθερμες αντιδράσεις (1), (2) και (3) και η αντίδραση μετάπτωσής νερού-αερίου (5) και η αντίστροφη αντίδραση (6). Σε υψηλές θερμοκρασίες ευνοήθηκε επίσης η αντίδραση Boudouard (4), ωστόσο το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου CO καταναλώθηκε στην αέρια φάση. Η μείωση του CO έως 850 °C είχε ως αποτέλεσμα ελαφρώς χαμηλότερη θερμογόνος ικανότητα του παραγόμενου αερίου. Μια περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας έως 1000 °C ευνόησε όλες τις ενδόθερμες αντιδράσεις και την αντίστροφη αντίδραση μετάπτωσης νερού-αερίου (5), έτσι ώστε τα μοριακά κλάσματα του H_2 και του CO στο αέριο προϊόν αυξήθηκαν, εις βάρος του CO_2 και CH_4 . Η μέγιστη ποσότητα H_2 στους 1000 °C ήταν 53.5 % mol και η θερμογόνος ικανότητα αερίου ήταν 11.7 MJ/m³ ελαφρώς υψηλότερη σε σχέση με τα άλλα δείγματα.

Τα μείγματα λιγνίτη και ακακίας καθώς και πετρελαϊκού κωκ και ακακίας παρουσίασαν ενδιαμέση συμπεριφορά. Για το μείγμα λιγνίτη/ακακίας (50:50) το ποσοστό H_2 αυξήθηκε από 46.9 % mol στους 650 °C σε 58.2 % mol στους 1000 °C. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη του

αερίου αυξήθηκε από 11.6 MJ/m³ σε 11.7 MJ/m³ αντίστοιχα. Το μείγμα πετρελαϊκού κωκ/ακακίας (50:50) εμφάνισε μικρότερη αύξηση του H₂ και μικρότερη μείωση του CO στους υψηλότερους βαθμούς θερμοκρασίας, με ΑΘΔ αερίου από 12.3 MJ/m³ στους 750 °C έως 10.6 MJ/m³ στους 1000 °C. Η συμπεριφορά αυτού του μείγματος αντανακλά την απόδοση των συστατικών των καυσίμων. Αξίζει να σημειωθεί ότι μικρές ποσότητες NH₃ ανιχνεύθηκαν στο αέριο προϊόν και των καυσίμων, καθώς και H₂S, και COS στο μείγμα αερίων από το πετρελαϊκό κωκ, λόγω της αυξημένης ποσότητας θείου.

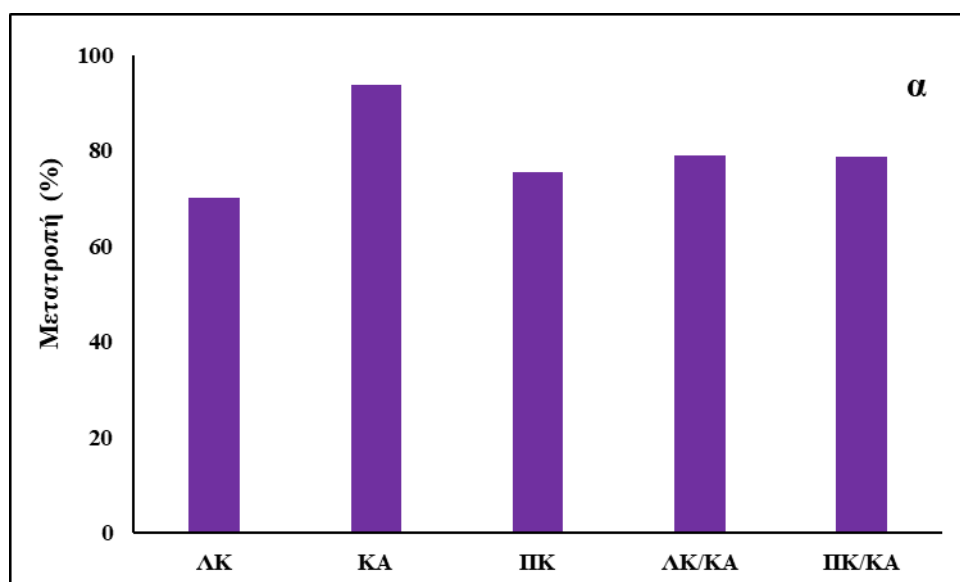
Πίνακας 4.6 Προϊόντα και θερμογόνος δύναμη αεριοποίησης με ατμό συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	Σύσταση αερίου (mol %)					ΑΘΔ αερίου (MJ/m ³)
		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C _x H _y	
ΛΚ	650	45.3	26.6	22.9	5.1	0.1	10.8
	700	49.7	33.6	10.5	6.2	0.1	10.2
	750	51.2	31.9	10.9	5.9	-	10.3
	800	50.3	30.9	12.9	5.8	-	10.4
	850	53	25.5	16.8	4.7	-	10.8
	900	52.9	26	16.8	4.3	-	10.4
	1000	60.6	24.1	11.5	3.7	-	11.3
ΠΚ	750	52.8	30.4	12.2	4.6	0.02	10.1
	800	46.2	29.9	19.3	4.5	0.03	10.3
	850	52.6	29.2	13.3	5.0	0.02	10.4
	900	53.5	29.6	11.6	5.3	0.02	11.2
	1000	46.5	27.1	21.2	5.1	0.02	11.3
ΚΑ	650	15.2	13.1	70.9	0.7	0.1	11.9
	700	33.1	20.3	40.1	6.4	0.1	12.0
	750	40.9	23	28.1	7.9	0.1	11.3
	800	48.2	27	17.7	7.1	-	11.3
	850	47.7	23.2	23.4	5.6	-	11.6
	900	46.5	20.5	27.8	5.1	-	11.6
	1000	53.5	16.9	25.9	3.7	-	11.7
ΛΚ/ΚΑ 50:50	650	46.9	16.4	33.4	3.3	0.1	11.6
	700	45.3	31.5	16.7	6.4	0.1	10.5
	750	48.1	31.6	13.8	6.5	0.1	10.5
	800	50.6	24.5	19.7	5.2	-	11.1
	850	53.5	27	14.7	4.8	-	10.7
	900	51.4	25.6	17.9	5.1	-	10.9
	1000	58.2	18.4	19.8	3.6	-	11.7
ΠΚ/ΚΑ 50:50	750	35	22.6	37.2	5.2	0.1	12.3
	800	43.6	32.8	17.4	6.2	-	10.3
	850	50.3	29.5	14.6	5.6	-	10.5
	900	47.8	35.1	11.3	5.7	-	10.9
	1000	47.9	25.8	21.4	4.9	-	10.6



Σχήμα 4.17. Σύσταση αερίου αεριοποίησης σε θερμοκρασία 1000°C.

Μια σύγκριση της μετατροπής των εξανθακωμάτων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας γίνεται στο Σχήμα 4.18.α. Όπως αναμενόταν, η αύξηση της θερμοκρασίας από 650 °C σε 1000 °C αύξησε δραματικά τη μετατροπή, λόγω της προώθησης των ενδόθερμων αντιδράσεων της διαδικασίας. Οι τελικές τιμές ήταν 76.1 % για το πετρελαϊκό κώκ, 93.7 % για την ακακία και 70% για τον λιγνίτη. Η αντίδραση αεριοποίησης του πετρελαϊκού κώκ ήταν αργή κάτω από τους 800 °C και η αντιδραστικότητα του ήταν πολύ χαμηλότερη από εκείνη της ακακίας και του λιγνίτη. Αυτή η συμπεριφορά του πετρελαϊκού κώκ σχετίζεται στενά με τα δομικά και χημικά χαρακτηριστικά του. Όπως φάνηκε προηγουμένως, το ΠΚ είχε πολύ χαμηλότερη ειδική επιφάνεια (Πίνακας 4.5) και χαμηλότερες γραμμομοριακές αναλογίες H/C και O/C (πιο γραφιτική δομή).



Σχήμα 4.18.α Μετατροπή επί ξηρού αεριοποίησης σε θερμοκρασία 1000°C

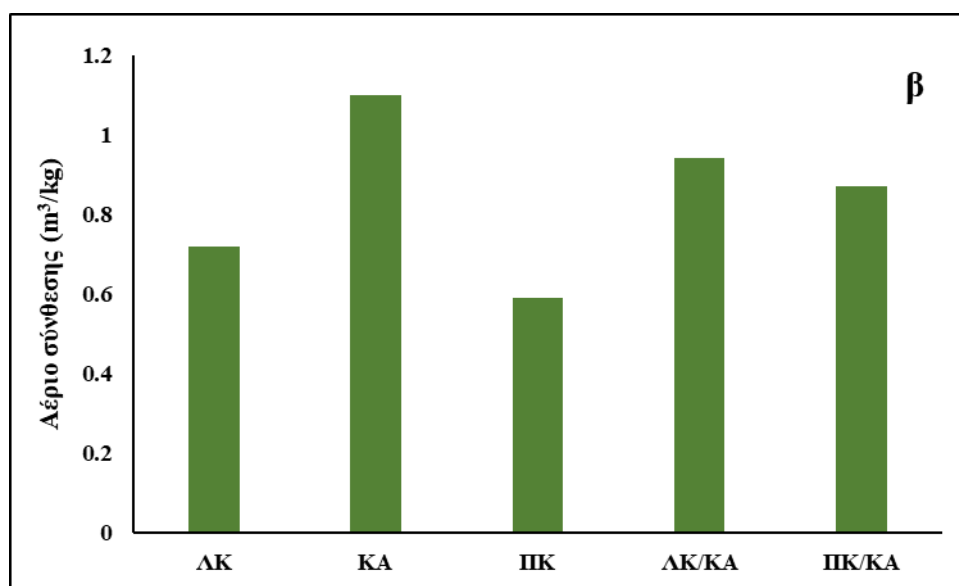
Η απόδοση του αερίου σύνθεσης (CO και H_2) αποτελεί πρωταρχικό κριτήριο για την απόδοση αεριοποίησης των καυσίμων. Στο Σχήμα 4.18.β. απεικονίζεται η μεταβολή αυτών των παραμέτρων, από την αεριοποίηση των υλικών που μελετήθηκαν στους 1000°C .

Όπως φαίνεται, η ακακία παρήγαγε τη μεγαλύτερη ποσότητα αερίου σύνθεσης, με $1.10 \text{ m}^3/\text{kg}$, γεγονός που αποδίδεται στην υψηλή αντιδραστικότητα και στη θερμοχημικά ενεργή λιγνίνη και κυτταρίνη.

Αντίθετα, το πετρελαϊκό κωκ εμφάνισε τη χαμηλότερη απόδοση, $0.59 \text{ m}^3/\text{kg}$, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε σταθερό άνθρακα, της χαμηλής πτητικότητας και της πυκνής πολυαρωματικής του δομής.

Ο λιγνίτης είχε ενδιάμεση απόδοση, $0.72 \text{ m}^3/\text{kg}$, κάτι που συνδέεται με τη μέτρια αντιδραστικότητα και τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ανόργανα (τέφρα), τα οποία μπορεί να παρεμποδίζουν κάποιες αντιδράσεις.

Τα μείγματα των καυσίμων απέδωσαν ενισχυμένα αποτελέσματα: το μείγμα λιγνίτη/ακακίας παρήγαγε $0.9 \text{ m}^3/\text{kg}$, ενώ το μείγμα πετρελαϊκού κωκ/ακακίας $0.87 \text{ m}^3/\text{kg}$, επιβεβαιώνοντας τη θετική επίδραση της συνεπεξεργασίας. Η συνύπαρξη των χαρακτηριστικών της βιομάζας (όπως η αυξημένη ευκολία αποδόμησης) με πιο ανθεκτικά καύσιμα βελτίωσε τη συνολική συμπεριφορά του συστήματος. Τα ευρήματα αυτά υπογραμμίζουν τη δυναμική της συνεπεξεργασίας ως στρατηγική αύξησης της απόδοσης αεριοποίησης λιγότερο δραστικών υλικών, όπως ο λιγνίτης και το πετρελαϊκό κωκ.



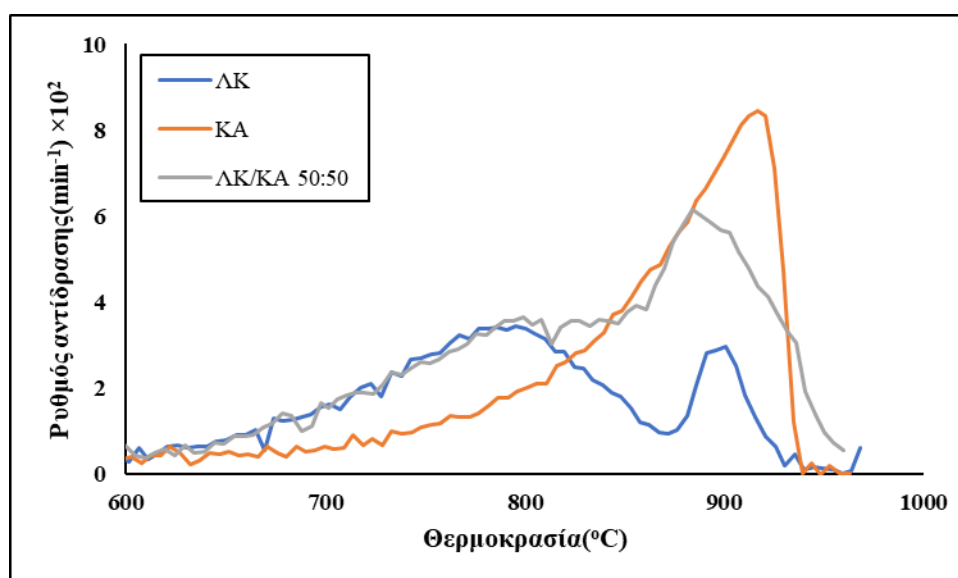
Σχήμα 4.18.β Απόδοση σε αέριο σύνθεσης.

4.4.3 Απόδοση και προϊόντα αεριοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα

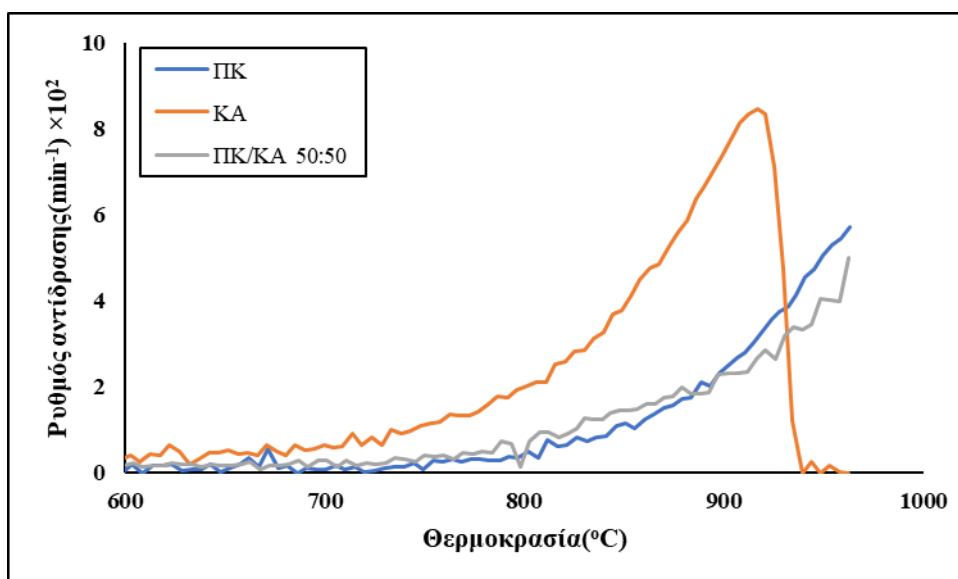
Στα Σχήματα 4.19 & 4.20 παρουσιάζονται τα διαγράμματα DTG της αεριοποίησης με CO_2 για τα εξανθρακώματα των δειγμάτων και τα μείγματα που μελετήθηκαν, στα οποία φαίνεται ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης για καθένα από αυτά, ενώ στον Πίνακα 4.7 φαίνονται τα χαρακτηριστικά αεριοποίησης αυτών.

Στα Σχήματα 4.19 και 4.20 παρατηρείται η θερμοκρασία έναρξης αποσύνθεσης (T_i), καθώς και η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αντίδρασης (T_{max}), ενδεικτικές της αντιδραστικότητας κάθε δείγματος.

Η αντίδραση Boudouard ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$), η κύρια αντίδραση σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή, ξεκινά έπειτα από τους 600 °C και φτάνει στο μέγιστο μεταξύ 750 και 950 °C. Ο λιγνίτης παρουσίασε την ταχύτερη ενεργοποίηση στους 600 °C και τον χαμηλότερο T_{max} (789 °C), ενώ η ακακία είχε υψηλότερο T_{max} (915 °C), αλλά και τον υψηλότερο ρυθμό αντίδρασης. Το πετρελαϊκό κωκ, λόγω της σταθερότητάς του, άρχισε να αντιδρά στους 750 °C και κορυφώθηκε στους 963 °C.



Σχήμα 4.19. Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των δειγμάτων και του μείγματος.



Σχήμα 4.20. Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των δειγμάτων και του μείγματος.

Ο Πίνακας 4.7 συμπληρώνει ποσοτικά τα συμπεράσματα από τα σχήματα, παρουσιάζοντας αναλυτικά τα θερμοχημικά χαρακτηριστικά κάθε δείγματος. Η ακακία παρουσίασε τη μεγαλύτερη μετατροπή (90.6%) και τον υψηλότερο ρυθμό αντίδρασης ($8.7 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$), γεγονός που αποτυπώνει την αυξημένη της αντιδραστικότητα σε περιβάλλον CO_2 . Ο λιγνίτης, παρά τον χαμηλότερο ρυθμό αντίδρασης ($3.4 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$), είχε τη μεγαλύτερη ανώτερη θερμογόνο δύναμη (13.4 MJ/m^3), εξαιτίας της πολύ υψηλής περιεκτικότητας CO (96.6% mol). Το πετρελαϊκό κωκ, με τη χαμηλότερη μετατροπή (45.1%), παρουσίασε χαμηλότερη ενεργειακή απόδοση. Αντίθετα, τα μίγματα παρουσίασαν ενδιάμεσες τιμές, καταδεικνύοντας σαφώς την ενισχυτική επίδραση της βιομάζας στην κινητική της αντίδρασης και στην παραγωγή αερίου.

Η θερμογόνο δύναμη του παραγόμενου αερίου, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.7, κυμαίνεται από 10.8 MJ/m^3 για την ακακία έως 13.4 MJ/m^3 για τον λιγνίτη, με το πετρελαϊκό κωκ να έχει ενδιάμεση τιμή 12.5 MJ/m^3 . Τα μίγματα παρουσιάζουν επίσης ενδιάμεσες θερμογόνες δυνάμεις, υπογραμμίζοντας τη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης μέσω της συνεπεξεργασίας λιγνίτη-βιομάζας.

Τέλος, όσον αφορά το παραγόμενο αέριο σύνθεσης ($\text{CO} + \text{H}_2$), η ακακία εμφάνισε με υψηλότερη παραγωγή ($0.86 \text{ m}^3/\text{kg}$), στοιχείο που σχετίζεται με την υψηλή μετατροπή και την ευνοϊκή της σύσταση. Αντίθετα, το πετρελαϊκό κωκ και ο λιγνίτης απέδωσαν 0.42 και 0.55 m^3/kg αντίστοιχα. Τα μίγματα ενίσχυσαν την παραγωγή αερίου σύνθεσης, με το μίγμα λιγνίτη-ακακίας να φτάνει τα $0.64 \text{ m}^3/\text{kg}$ και το μίγμα πετρελαϊκού κωκ-ακακίας τα $0.59 \text{ m}^3/\text{kg}$. Συνολικά, τα αποτελέσματα αναδεικνύουν την ιδιαίτερα ευνοϊκή συμπεριφορά της ακακίας τόσο μεμονωμένα όσο και σε μίγματα, προσφέροντας μια αποτελεσματική στρατηγική συνεπεξεργασίας για τη βελτίωση της αεριοποίησης λιγότερο δραστικών καυσίμων.

Πίνακας 4.7 Χαρακτηριστικές παράμετροι αεριοποίησης με CO_2 , σύσταση αερίου και απόδοση.

Δείγμα		ΛΚ	ΠΚ	ΚΑ	ΛΚ/ΚΑ 50:50	ΠΚ/ΚΑ 50:50
T_i (°C)		600	750	650	600	740
T_{\max} (°C)		789	963	915	887	961
$R_{\max} \times 10^2$ (min^{-1})		3.4	5.97	8.7	4.2	4.55
$R_{\max}/T_{\max} \times 10^4$ ($\text{min}^{-1} \text{ C}^{-1}$)		0.43	0.62	0.95	0.47	0.47
Αέριο (mol%)	H_2	0.4	5.5	6.5	4.2	6.9
	CO	96.6	91.7	77.4	86.5	81.4
	CH_4	2.7	0.2	0.1	0.1	0.1
	H_2O	0.2	2.4	15.8	9.2	17.8
	C_xH_y	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
ΑΘΔ (MJ/m^3)		13.4	12.5	10.8	11.6	11.3
Μετατροπή (%)		62.9	45.1	90.6	70.2	62.5
Αέριο σύνθεσης (m^3/kg)		0.55	0.42	0.86	0.64	0.59

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η πειραματική μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της εργασίας ανέδειξε τη συμπεριφορά των στερεών καυσίμων (λιγνίτης, πετρελαϊκό κωκ και ακακία), καθώς και των μιγμάτων τους, υπό διεργασίες πυρόλυσης, καύσης και αεριοποίησης. Τα αποτελέσματα εστιάζουν στην θερμική και περιβαλλοντική απόδοση, τη θερμογόνο δύναμη, τη σύσταση προϊόντων και τις τάσεις εναποθέσεων, οδηγώντας σε ουσιαστικά συμπεράσματα για τη βελτιστοποίηση των θερμοχημικών μετατροπών και την ενεργειακή αξιοποίηση των καυσίμων. Από τα πειραματικά δεδομένα και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα για κάθε δείγμα:

→ Λιγνίτης Καρδιάς (ΛΚ)

- Το δείγμα παρουσίασε μέτρια περιεκτικότητα σε πτητικά και μόνιμο άνθρακα, αλλά πολύ υψηλή τέφρα (33.3%), επηρεάζοντας αρνητικά την ενεργειακή του απόδοση. Η σύσταση της τέφρας (πλούσια σε Ca και Si) σχετίστηκε με αυξημένο κίνδυνο δημιουργίας επικαθίσεων και επισκωρίσεων.
- Η πυρόλυση ολοκληρώθηκε σε θερμοκρασίες έως 855 °C, και ο ρυθμός της αντίδρασης ήταν σχετικά υψηλός.
- Κατά την καύση, παρατηρήθηκαν σχετικά χαμηλή αντιδραστικότητα και ρυθμός καύσης, καθώς και ανάφλεξη σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 300 °C. Καταγράφηκαν σημαντικές εκπομπές SO₂ και NO_x, ενισχύοντας την ανάγκη μείγματος με λιγότερο ρυπογόνα καύσιμα.
- Η αεριοποίηση παρήγαγε σημαντικά ποσοστά CO₂ και H₂, με τη θερμογόνο δύναμη του παραγόμενου αερίου στους 1000 °C να φτάνει τα 11.3 MJ/m³. Η παραγωγή αερίου σύνθεσης ήταν 0.72 m³/kg.

→ Πετρελαϊκό Κωκ (ΠΚ)

- Το υλικό παρουσίασε την υψηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα (92.2%) και πολύ χαμηλή σε πτητικά, με αποτέλεσμα καθυστερημένη και αργή θερμική αποικοδόμηση (>900 °C). Η πυρόλυση παρήγαγε κυρίως εξανθράκωμα, με περιορισμένη παραγωγή υγρών ή αερίων προϊόντων.
- Η καύση ήταν σταθερή με σημαντικό ρυθμό αντίδρασης, αλλά απαιτούσε υψηλές θερμοκρασίες ανάφλεξης (~420 °C). Οι εκπομπές SO₂ ήταν ιδιαίτερα αυξημένες λόγω υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (5.3%), ενώ παρατηρήθηκε υψηλή πιθανότητα δημιουργίας εναποθέσεων.
- Η αεριοποίηση παρήγαγε σημαντικά ποσοστά CO₂ και H₂, με τη θερμογόνο δύναμη του παραγόμενου αερίου στους 1000 °C να φτάνει τα 11.3 MJ/m³. Η παραγωγή αερίου σύνθεσης ήταν 0.59 m³/kg.
- Η υψηλή ανώτερη θερμογόνο δύναμη του εξανθρακώματος (33.1 MJ/kg) καθιστά το υλικό ενεργειακά αποδοτικό, αλλά περιβαλλοντικά επιβαρυντικό.

→ Ακακία (KA)

- Η ακακία παρουσίασε πολύ υψηλά πτητικά (87.2%) και χαμηλό ποσοστό τέφρας (2.1%), καθιστώντας την εξαιρετικά κατάλληλη για θερμοχημικές διεργασίες.
- Κατά την πυρόλυση, ολοκλήρωσε την αποικοδόμηση έως 750 °C, με υψηλές αποδόσεις σε βιοέλαιο (49.4%) και αέριο (27.7%).
- Στην καύση παρουσίασε την υψηλότερη αντιδραστικότητα και τον μεγαλύτερο ρυθμό καύσης, με ανάφλεξη στους 330 °C. Οι εκπομπές ρύπων (SO₂ και NO_x) ήταν αμελητέες, ενώ η χαμηλή τάση εναπόθεσης την καθιστά περιβαλλοντικά φιλικό καύσιμο.
- Η αεριοποίηση απέδωσε υψηλό ποσοστό H₂ (έως 53.3% mol) και την υψηλότερη μετατροπή σε αέριο (93.7%). Επίσης παρήγαγε την μεγαλύτερη ποσότητα αερίου σύνθεσης 1.1 m³/kg.
- Η θερμογόνο δύναμη του παραγόμενου αερίου έφτασε τα 11.7 MJ/m³, ενώ η ειδική επιφάνεια του εξανθρακώματος αυξήθηκε εντυπωσιακά (έως και 112 φορές).

→ Μείγματα δειγμάτων σε διάφορες αναλογίες

Η συνεπεξεργασία των τριών τύπων καυσίμων σε διάφορες αναλογίες (25:75, 50:50, 75:25) ανέδειξε σημαντικά συνεργιστικά φαινόμενα, τόσο σε θερμική συμπεριφορά όσο και σε ενεργειακή απόδοση. Τα μείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε βιομάζα (ιδίως 75% ακακία) εμφάνισαν αυξημένη αντιδραστικότητα, χαμηλότερες θερμοκρασίες ανάφλεξης και βελτιωμένη απόδοση καύσης και αεριοποίησης. Τα μείγματα ΛΚ/KA και ΠΚ/KA οδήγησαν σε ενδιάμεση θερμογόνο δύναμη και βελτιωμένη ποιότητα του αερίου σύνθεσης, ενώ παράλληλα περιόρισαν τις εκπομπές ρύπων, ιδίως SO₂ και NO_x, λόγω της παρουσίας της βιομάζας. Ειδικά το μίγμα ΠΚ/KA (25:75) παρουσίασε ισχυρές ενδείξεις συνέργειας κατά την πυρόλυση και αεριοποίηση, καθιστώντας τα μείγματα μια πολλά υποσχόμενη λύση για αποδοτική και περιβαλλοντικά φιλική ενεργειακή αξιοποίηση.

Συμπερασματικά, η ακακία ξεχώρισε ως καθαρό και αποδοτικό καύσιμο, με υψηλές αποδόσεις σε αέριο σύνθεσης, υψηλή αντιδραστικότητα και αμελητέες εκπομπές ρύπων, καθιστώντας την ιδανική για μείγματα. Ο λιγνίτης, αν και προσφέρει μέτρια θερμογόνο δύναμη, εμφανίζει υψηλό ανόργανο φορτίο και περιβαλλοντική επιβάρυνση, ωστόσο ωφελείται σημαντικά από συνδυασμό με βιομάζα. Το πετρελαϊκό κωκ παρουσίασε τη μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα, αλλά συνοδεύεται από υψηλές εκπομπές και περιορισμένη αντιδραστικότητα. Η συνεπεξεργασία των καυσίμων ενίσχυσε τις θερμικές και περιβαλλοντικές επιδόσεις των μειγμάτων, αναδεικνύοντας τις συνέργειες βιομάζας–ορυκτών καυσίμων ως μια στρατηγική βελτιστοποίησης για την ενεργειακή μετάβαση.

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης αναδεικνύουν ότι η αξιοποίηση στερεών καυσίμων, και ειδικότερα των μιγμάτων βιομάζας και ορυκτών καυσίμων, προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα όσον αφορά την ενεργειακή απόδοση και τη μείωση των εκπομπών. Τα ευρήματα ενισχύουν την προοπτική των στερεών καυσίμων ιδίως της βιομάζας ως κρίσιμων συνιστωσών στη μετάβαση προς ένα βιώσιμο ενεργειακό σύστημα με χαμηλό αποτύπωμα άνθρακα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] “International Energy Agency. (2023). World energy outlook 2023. IEA. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023>”.
- [2] “World Bank. (2021). Energy Sector Management Assistance Program. World Bank. <https://www.worldbank.org/en/topic/energy/publication/energy-sector-management-assistance-program>”.
- [3] “U.S. Energy Information Administration. (2022). International energy statistics. <https://www.eia.gov/international>”.
- [4] (<http://www.uni-ecoaula.eu/index.php/el/2-uncategorised/980-2-1>).
- [5] N.-L. e. al, “Energy Security Externalities – Phenomenon Description.” *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal*, vol. 23,” p. 19–36, 2020.
- [6] K. Corporation, “Energy Data Insights,” 2020. [Online]. Available: <https://knoema.com/insights/Energy>.
- [7] Καβουρίδης, Κ. Β., & Παυλουδάκης, Φ, Ο ρόλος των στερεών καυσίμων στην Ευρωπαϊκή και Παγκόσμια αγορά ενέργειας τον 21ο αιώνα., 2004.
- [8] K. Sadamori, “Communities of investors and start-up companies: An analysis using bipartite stochastic block model (RIETI Discussion Paper Series No. 19-E-101),” *Research Institute of Economy, Trade and Industry (RIETI)*, pp. 19-101, 2019.
- [9] “The Business Research Company,” [Online]. Available: https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/coal-lignite-and-anthracite-global-market-report?utm_source=chatgpt.com.
- [10] Schmidt, T. S., Egli, F., & Steffen, B, “Learning in the financial sector is essential for reducing renewable energy costs.,” *Nature Energy*, vol. 4, no. 10, p. 835–836, 2019.
- [11] A. e. a. Bauen, “Sustainable energy transition and circular economy: The heterogeneity of potential investors in rural community renewable energy projects. *Environment, Development and Sustainability*,,” pp. 1-20, 2021.
- [12] “The Business Research Company,” 2024. [Online]. Available: <https://www.marketresearch.com/Business-Research-Company-v4006/Renewable-Energy-Global-39878355/>.
- [13] “The business Research Company,” 2024. [Online]. Available: <https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/biomass-electricity-global-market-report>.
- [14] L. e. al, “Do Real Output and Renewable Energy Consumption Affect CO₂ Emissions? Evidence for Selected BRICS Countries.,” *MDPI Energies*, 2020.

- [15] “Market Research,” March 2025. [Online]. Available: <https://www.marketresearch.com/One-Off-Global-Market-Insights-v4130/Solar-Energy-Storage-Opportunity-Growth-40932710/>.
- [16] [Online]. Available: <https://www.gminsights.com/industry-analysis/petroleum-coke-market>.
- [17] R.S. Prakasham, T. Sathish, P. Brahmaiah, Ch. Subba Rao, R. Sreenivas Rao, Phil J. Hobbs, “Biohydrogen production from renewable agri-waste blend: Optimization using mixer design,” *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 6143-6148, 2009.
- [18] Δ. Βάμβουκα, Βιομάζα, βιοενέργεια και περιβάλλον, 2009.
- [19] M. Prestipino, A. Galvagno, O. Karlström, A. Brink, “Energy conversion of agricultural biomass char: Steam gasification kinetics,” pp. 1055-1063, 2018.
- [20] R.S. Prakasham, T. Sathish, P. Brahmaiah, Ch. Subba Rao, R. Sreenivas Rao, Phil J. Hobbs,, “Biohydrogen production from renewable agri-waste blend: Optimization using mixer design,” *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009.
- [21] “Agricultural Research Service,” [Online]. Available: <https://www.ars.usda.gov/northeast-area/wyndmoor-pa/eastern-regional-research-center/docs/biomass-pyrolysis-research-1/what-is-pyrolysis/>.
- [22] Yongqi Sun, Jingjing Chen, Zuotai Zhang, “Biomass gasification using the waste heat from high temperature slags in a mixture of CO₂ and H₂O,” 2019.
- [23] Prakash Parthasarathy, K. Sheeba Narayanan, “Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield – A review,” 2014.
- [24] D. Vamvuka , K.zacheila, “Valorization of a high-sulfur petroleum coke for energy and fuels through its co-processing with a forest waste, using concrete wastes for sulphur and carbon dioxide capture under mild conditions,” September 2024.
- [25] Mao, R., Zhang, Y., Liu, H., & Chen, H. (2020). Thermal behavior and kinetics analysis of co-combustion of petroleum coke and paper sludge-derived hydrochar. *Energy & Fuels*, 34, 1234–1242. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00234>
- [26] Vamvuka, D., Kakaras, E., & Kastanaki, E. (2021). Increasing the reactivity of waste biochars during their co-gasification with carbon dioxide using catalysts and bio-oils. *Thermochimica Acta*, 697, 178839. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178839>
- [27] Puig-Gamero, M., Sánchez, P., Valverde, J. L., & Sánchez-Silva, L. (2018). Dolomite effect on steam co-gasification of olive pomace, coal and petcoke: TGA-MS analysis, reactivity and synergistic effect. *Fuel*, 211, 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.090>
- [28] Zhong, Q., Li, Y., Wang, X., & Chen, J. (2018). Sulfur removal from petroleum coke during high-temperature pyrolysis: Analysis from TG-MS data and ReaxFF simulations. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 134, 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.06.005>
- [29] McKendry, P. (2002). *Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass*. *Bioresource Technology*, 83(1), 37–46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)

- [30] Lu, P. V., Kugatov, P. V., & Zhirnov, B. S. (2020). Pelletized carbon adsorbent based on petroleum coke activated by potassium hydroxide. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 56, 352–356. <https://doi.org/10.1007/s10553-020-01145-3>
- [31] Ban, H., Zhang, M., Wang, Z., Xiang, X., Wang, X., & Zhang, Q. (2020). Co valorization of delayed petroleum coke and palm kernel shell for activated carbon production. *Molecules*, 25(24), 5774. <https://doi.org/10.3390/molecules25245774>
- [32] Lin, C., Yan, C., Zeng, X., Shan, S., & Duan, L. (2022). Simplification of temperature-programmed oxidation method to characterize petroleum cokes. *Fuel*, 334(1), 126638. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126638>
- [33] Wang, J., Zhang, H., & Liu, Y. (2020). Thermal behavior and structural evolution of lignite during pyrolysis: A TG–FTIR study. *Fuel*, 267, 117236. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117236>
- [34] Naidu, B. S. K., Ryu, C., & Williams, P. T. (2016). Co-combustion of biomass and lignite: Synergistic and inhibitive effects on gaseous products and char reactivity. *Fuel Processing Technology*, 148, 132–140. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.021>
- [35] Cabuk, A., Aydin, H., & Yilmaz, M. (2020). Steam gasification of lignite and biomass blends: Effect of temperature on gas composition and hydrogen yield. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(20), 11765–11774. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.184>
- [36] Diao, Y., Chen, L., & Wang, S. (2021). Influence of alkali metals on the reactivity and microstructure of lignite char during CO₂ gasification. *Fuel Processing Technology*, 213, 106673. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106673>
- [37] Ma, Q., Li, X., & Zhang, L. (2019). Effect of CaO and dolomite catalysts on the activation energy and hydrogen production during lignite gasification. *Energy & Fuels*, 33(8), 7323–7331. <https://doi.org/10.1016/j.enfuels.2019.07.042>
- [38] Vamvuka, D., Kakaras, E., & Xanthopoulos, A. (2023). Kinetic analysis of lignite thermal decomposition: Effects of biomass co-feeding and catalysts. *Fuel*, 330, 125373. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.125373>
- [39] Zhao, Q., Li, H., & Chen, S. (2020). Synergistic effects in co-gasification of lignite and biomass: Enhanced hydrogen production and energy efficiency. *Renewable Energy*, 147, 2456–2464. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09.045>
- [40] Sfakiotakis, S. I., & Vamvuka, D. (2018). Study of co pyrolysis of olive kernel with waste biomass using TGA/DTG/MS. *Thermochimica Acta*, 670, 44–54. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.10.006>
- [41] Vamvuka, D., & Sfakiotakis, S. (2019). Evaluation of gaseous and solid products from the pyrolysis of waste biomass blends for energetic and environmental applications. *Fuel*, 236, 574–582
- [42] Vamvuka, D., Afthentopoulos, E., & Sfakiotakis, S. I. (2022). 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*, 197, 1224–1232. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.08.054>

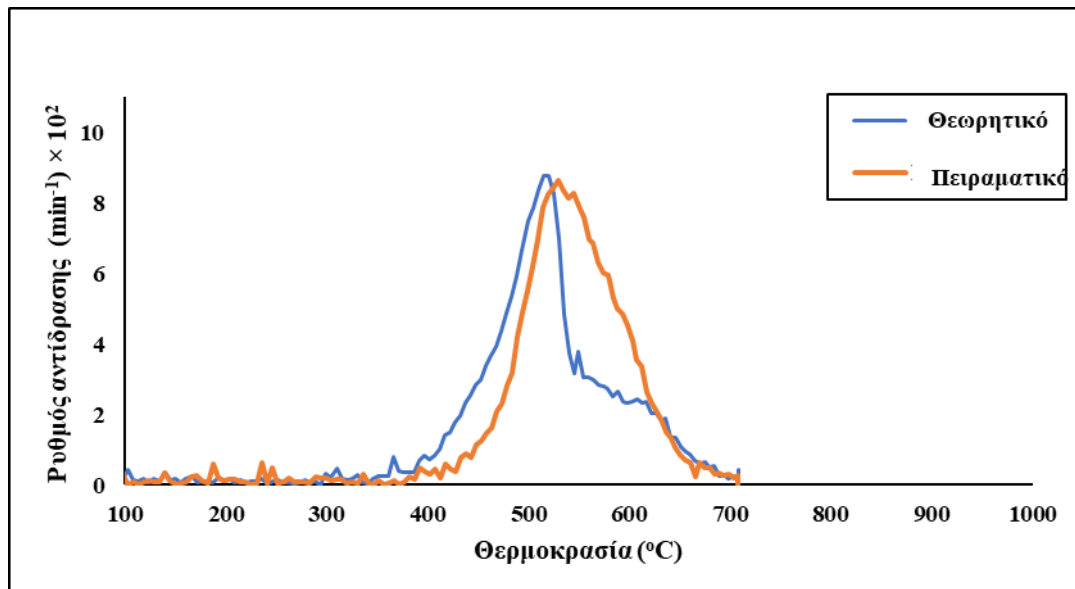
- [43] Panagiotidou, S. (2023). Hydrogen production from the gasification of industrial wastes with steam, via absorption of carbon dioxide and use of cerium oxide and red mud as catalysts (Διπλωματική εργασία). Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά, Ελλάδα. <https://doi.org/10.26233/heallink.tuc.98392>
- [44] Brassard, P., Godbout, S., Raghavan, V., Palacios, J. H., Grenier, M., & Zegan, D. (2017). The production of engineered biochars in a vertical auger pyrolysis reactor for carbon sequestration. *Energies*, 10(3), 288. <https://doi.org/10.3390/en10030288>
- [45] Zhang, Q., Chen, G., Xue, Y., Wang, H., & Li, R. (2017). Effects of feedstock composition and pyrolysis temperature on biochar stability, efficiency, and physicochemical properties. *Journal of Environmental Management*, 203, 100–109.)
- [46] Wu, J., Liu, Q., Wang, R., He, W., et al. (2016). Coke formation during thermal reaction of tar from pyrolysis of a subbituminous coal. *Fuel Processing Technology*, 155, 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.022>
- [47] Parthasarathy & Narayanan, 2014). Parthasarathy, P., & Narayanan, K. S. (2014). Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield – A review. *Renewable Energy*, 66, 570–579. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.12.025>
- [48] Vamvuka, D., Zografos, D., & Alevizos, G. (2019). Co-combustion of biomass with municipal and industrial wastes in a fluidized bed reactor. *Renewable Energy*, 138, 716–729. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.109>
- [49] Vamvuka, D., & Tsoutsos, T. (2016). Co-combustion of olive kernel with animal sludge in a fluidized bed: Emission and ash behavior. *Waste Management*, 49, 362–369. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.012>
- [50] Vamvuka, D., & Kakaras, E. (2021). Thermal behavior and slagging/fouling propensity of lignite–biomass blends with mineral additives. *Fuel*, 291, 120174. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120174>
- [51] Vamvuka, D., & Zografos, D. (2001). Predicting the behaviour of ash from agricultural wastes during combustion. *Fuel*, 80(1), 105–116. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00068-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00068-8)
- [52] Vamvuka, D., Panagiotidou, S., & Orfanoudaki, A. (2024). Hydrogen-rich Syngas from Steam Gasification of Waste Biomass Materials through CO₂ Capture and Use of Catalysts. *European Journal of Applied Sciences*, 12(3), 233–246. <https://doi.org/10.14738/aivp.123.17039>
- [53] Vamvuka, D., & Zacheila, K. (2024). Gasification Performance of Barley Straw Waste Blended with Lignite for Syngas Production under Steam or Carbon Dioxide Atmosphere. *Applied Sciences*, 14(2), 665. <https://doi.org/10.3390/app14020665>
- [54] Li, X., Zhang, Y., & Wang, J. (2024). Production of hydrogen-rich syngas from biomass gasification by NiO/SiO₂ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 49, 10234–10245. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.010>
- [55] Puig-Gamero, M., Luque de Castro, M. D., & García-Carmona, F. (2018). Study of lignin pyrolysis by thermogravimetric analysis and FTIR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 130, 216–223. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.06.019>
- [56] Gajera, H. P., Parekh, P. P., & Joshi, J. B. (2020). Influence of mineral matter on biomass pyrolysis: A review. *Fuel*, 266, 117081. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117081>

- [57] Zhong, Z., Wei, S., Zhou, Z., & Chen, H. (2018). Thermal degradation behaviours of lignin fractions from corncob and its pyrolysis products. *Bioresource Technology*, 268, 237–243. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.079>
- [58] Yu, J., Wang, L., Chen, H., & Li, X. (2021). Effect of inorganic components on biomass pyrolysis and gasification: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 144, 111034. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111034>
- [59] Yang, X., Zhang, Y., & Wang, L. (2021). Influence of biomass elemental composition on the quality of produced syngas: A review. *Renewable Energy*, 171, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.02.063>
- [60] Rasool, S., Khan, S., & Ahmed, M. (2023). Synergistic effects in co-pyrolysis of biomass with plastics: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*, 389, 135745. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.135745>
- [61] Mao, Z., Li, X., & Wang, J. (2022). Catalyst-assisted co-pyrolysis of biomass and petroleum coke: Enhancement of syngas production. *Renewable Energy*, 187, 542–551. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.02.056>
- [62] Zhang, X., Liu, Y., Wang, J., & Chen, H. (2016). Catalytic pyrolysis and decomposition mechanism of tar produced from petroleum coke. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 120, 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.02.001>
- [63] Chen, L., Wang, Y., Zhang, H., & Li, Q. (2022). Hydrogen-rich gas production from petroleum coke gasification in a fixed-bed reactor: Effects of temperature and Ni-CeO₂ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(12), 6789–6798. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.015>
- [64] Han, J., Li, M., Zhao, Q., & Xu, S. (2023). Co-processing of petroleum coke with H₂S and steam in a fluidized bed reactor: Effects on decomposition and gas production. *Fuel Processing Technology*, 240, 107623. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107623>
- [65] Zhang, Y., Chen, X., Liu, P., & Wang, J. (2023). Energy recovery from petroleum coke in plasma reactors: Enhanced gas production and tar mitigation. *Journal of Cleaner Production*, 350, 131493. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.131493>
- [66] Wang, H., Zhang, L., Liu, S., & Zhao, Y. (2023). Hydrothermal co-processing of petroleum coke with sediments: Effects on hydrochar properties and thermal behavior. *Fuel*, 350, 128947. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128947>
- [67] Zhou, X., Li, Y., & Chen, H. (2023). Thermal stability and gasification characteristics of petroleum coke: A comprehensive review. *Energy & Fuels*, 37(4), 2456–2468. <https://doi.org/10.1016/j.enfuels.2023.01234>
- [68] Ba, S., Kim, H., & Park, J. (2020). Pyrolysis behavior of petroleum coke and its impact on gasification. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 149, 104829. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104829>
- [69] Lv, Q., Zhang, Y., & Zhao, X. (2022). Effect of iron-rich waste catalysts on CO₂ gasification of petroleum coke: Enhanced H₂ production and reduced activation energy. *Fuel Processing Technology*, 235, 107354. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107354>

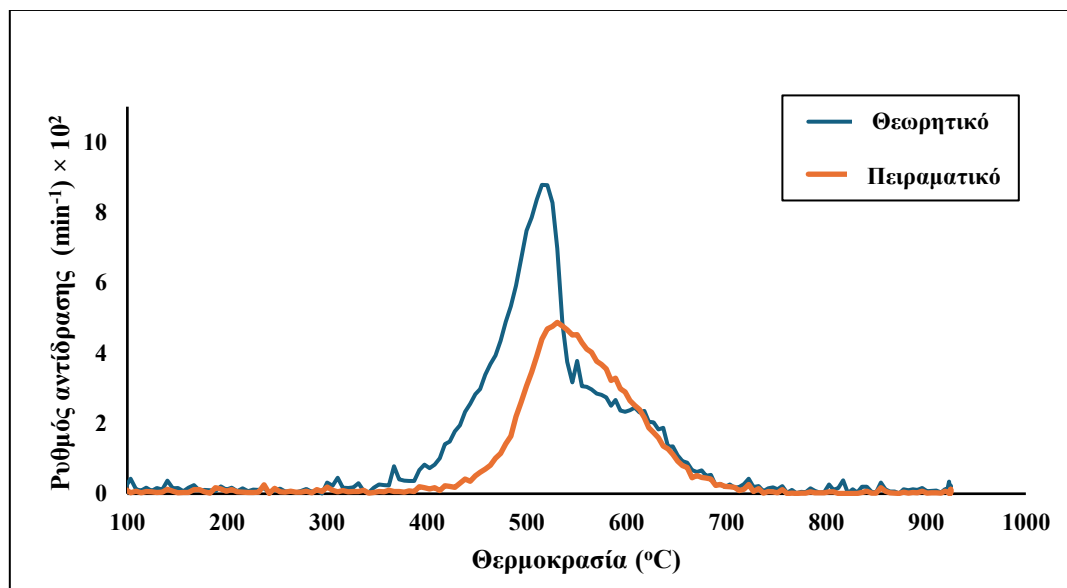
- [70] Yu, L., Zhang, X., & Li, W. (2021a). Catalytic removal of sulfur compounds from petroleum coke during pyrolysis: Effect of temperature and sorbents. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 157, 105180. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105180>
- [71] Laboratorní přístroje a vybavení laboratoří | Pragolab
- [72] Σφακιωτάκης Σ., Μελέτη για την Αξιοποίηση των Στερεών Αγροτικών Αστικών και Βιομηχανικών Αποβλήτων της Κρήτης για Παραγωγή Ενέργειας - Θερμικές και Κινητικές Αναλύσεις, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή ΜΗΧΟΠ, Πολυτεχνείο Κρήτης, (2016).
- [73] Vamvuka, D.; Zacheila, K. Gasification Performance of Barley Straw Waste Blended with Lignite for Syngas Production under Steam or Carbon Dioxide Atmosphere. *Appl. Sci.* 2024, 14(2), 665. <https://doi.org/10.3390/app14020665>.
- [74] Teixeira, P., Lopes, H., Gulyurtlu, I., Lapa, N., & Abelha, P. (2012). Evaluation of slagging and fouling tendency during biomass co-firing with coal in a fluidized bed. *Biomass and Bioenergy*, 39, 192–203. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.01.010>
- [75] Gulyurtlu, I., Lapa, N., Abelha, P., & Teixeira, P. (2008). Evaluation of slagging and fouling tendency during biomass co-firing with coal in a fluidized bed. *Biomass and Bioenergy*, 39, 695–707. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.01.010>
- [76] Teng, Y., Bian, X., Fu, X., Song, Y., & Bai, X. (2023). Effect of the iron component on the structural evolution of carbon bonds in hydrochloric acid–demineralized lignite during pyrolysis. *ACS Omega*, 8(20), 17634–17643. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00018>
- [77] He, X., Zhu, H., Huo, Y., & Wang, W. (2021). Study on the formation mechanism of the pyrolysis products of lignite at different temperatures based on ReaxFF-MD. *ACS Omega*, 6(51), 35572–35583. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05275>
- [78] Liu, J., Zhang, Q., Liang, L., & Huang, W. (2019). Study on the catalytic pyrolysis mechanism of lignite by using extracts as model compounds. *Catalysts*, 9(11), 953. <https://doi.org/10.3390/catal9110953>
- [79] Lampropoulos, A., Binas, V. D., Zouridi, L., Athanasiou, C., Montes-Morán, M. A., Menéndez, J. A., Konsolakis, M., & Marnellos, G. E. (2022). CO₂ gasification reactivity and syngas production of Greek lignite coal and ex-situ produced chars under non-isothermal and isothermal conditions: Structure-performance relationships. *Energies*, 15(3), 679. <https://doi.org/10.3390/en15030679>
- [80] Chang, Y. J., Chang, J. S., & Lee, D. J. (2023). Gasification of biomass for syngas production: Research update and stoichiometry diagram presentation. *Bioresource Technology*, 387, 129535. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129535>
- [81] Lampropoulos, A., Binas, V. D., Zouridi, L., Athanasiou, C., Montes Morán, M. A., Menéndez, J. A., Konsolakis, M., & Marnellos, G. E. (2022). CO₂ gasification reactivity and syngas production of Greek lignite coal and ex situ produced chars under non isothermal and isothermal conditions: Structure performance relationships. *Energies*, 15(3), 679. <https://doi.org/10.3390/en15030679>
- [82] Springer Nature. (2021). Formation and emission of light hydrocarbons during biomass pyrolysis: Mechanisms and pathways. In *Biomass Conversion and Biorefinery*

[83] Turns, S. R. (2012). An Introduction to Combustion: Concepts and Applications (3rd ed.). McGraw-Hill

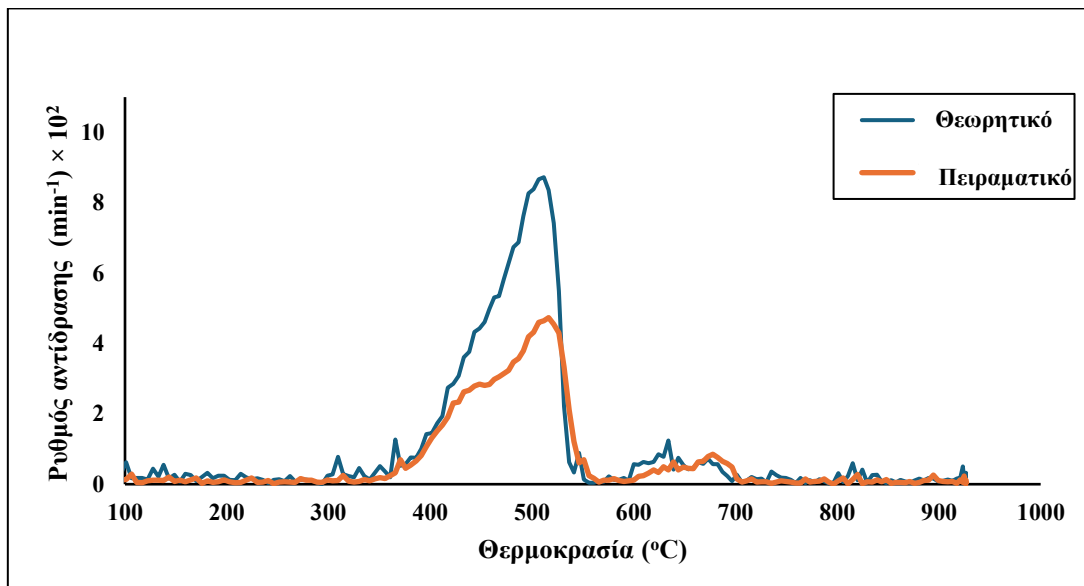
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



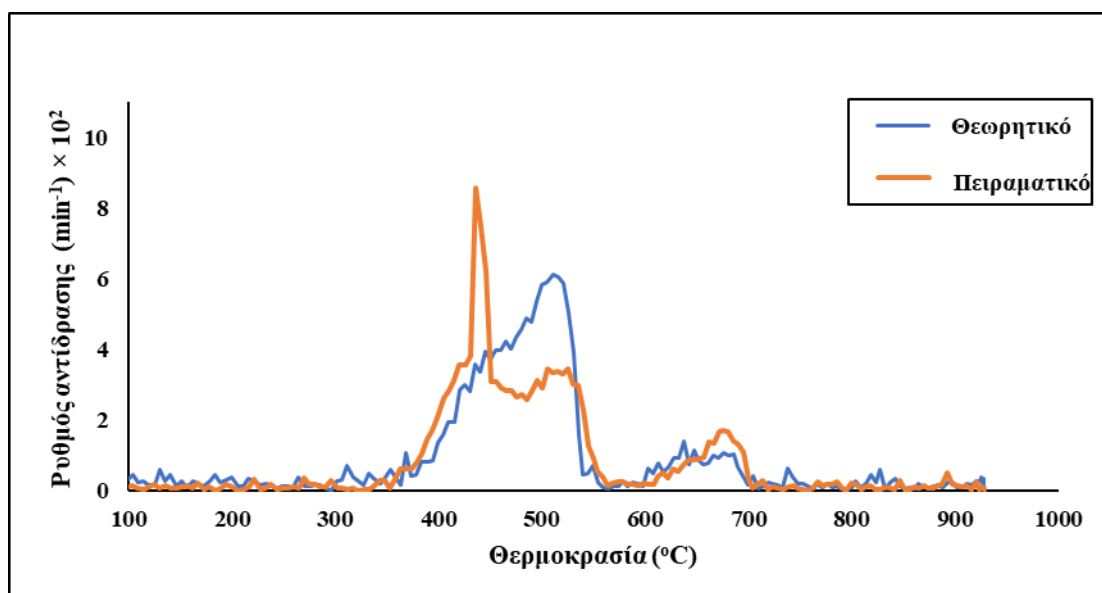
Σχήμα 4.12.β. Φαινόμενο συνέργειας Πετρελαικού κόκ & Ακακίας 50:50.



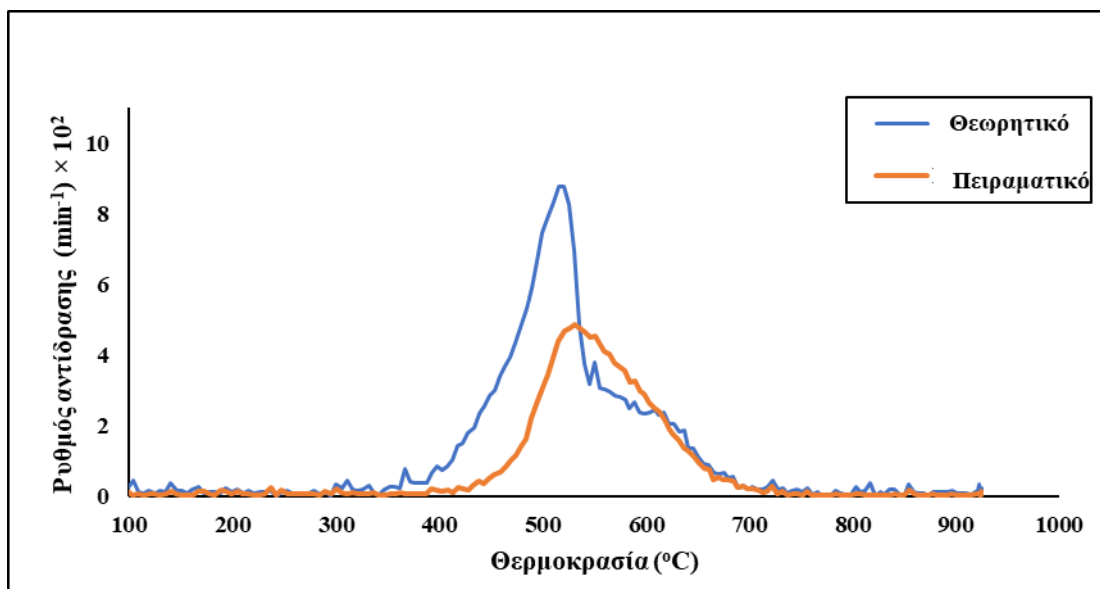
Σχήμα 4.12.γ. Φαινόμενο συνέργειας Πετρελαικού κόκ & Ακακίας 75:25.



Σχήμα 4.12.δ. Φαινόμενο συνέργειας Λιγνίτης & Ακακίας 25:75.



Σχήμα 4.12.στ. Φαινόμενο συνέργειας Λιγνίτης & Ακακίας 50:50.



Σχήμα 4.12.ε. Φαινόμενο συνέργειας Λιγνίτης & Ακακίας 75:25.