

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΜΕΛΕΤΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΓΡΟΤΙΚΩΝ,
ΑΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ
ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ-ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ**

ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ Ι. ΣΦΑΚΙΩΤΑΚΗΣ
Χημικός Μηχανικός, MSc

ΧΑΝΙΑ, 2016

Επταμελής εξεταστική επιτροπή

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

*Θεοχάρης Τσούτσος, Καθηγητής (Μέλος συμβουλευτικής επιτροπής), Σχολή
Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης*

Κυριάκος Πανόπουλος, Ερευνητής Β', (Μέλος συμβουλευτικής επιτροπής), ΕΚΕΤΑ

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

Παναγιώτης Γραμμέλης, Ερευνητής Α', ΕΚΕΤΑ

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

*Γεώργιος Αλεβίζος, Επίκουρος Καθηγητής, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων,
Πολυτεχνείο Κρήτης*

Ευχαριστίες

Θα ήθελα πρωτίστως να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στην επιβλέπουσα Καθηγήτρια κα. Δέσποινα Βάμβουκα, αρχικά για την παρότρυνσή της να ασχοληθώ με το θέμα της παρούσας διατριβής, αλλά και εν συνεχεία για την ενθάρρυνση καθώς και την επιστημονική υποστήριξή της, χάρις στα οποία κατέστη δυνατή η ολοκλήρωση της δύσκολης αυτής προσπάθειας. Την ευχαριστώ επίσης για την επιμονή και υπομονή της αλλά και την άφογη συνεργασία σε επιστημονικό αλλά και προσωπικό επίπεδο όλα αυτά τα χρόνια στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων.

Θερμές ευχαριστίες αποδίδω επίσης στα άλλα δύο μέλη της τριμελούς επιτροπής Καθηγητή κ. Θεοχάρη Τσούτσο και Ερευνητή Β' κ. Κυριάκο Πανόπουλο για τις πολύτιμες συμβουλές και τις καίριες επισημάνσεις τους σε διάφορα επιστημονικά ζητήματα της παρούσας διατριβής. Επιπλέον, ευχαριστώ τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κορνίτσα, Ερευνητή Α' κ. Παναγιώτη Γραμμέλη, Αναπλ. Καθηγητή κ. Μιχάλη Γαλετάκη και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Γεώργιο Αλεβίζο που δέχτηκαν τη συμμετοχή τους στην αξιολόγηση και την επιτροπή κρίσης της παρούσας διατριβής.

Θα ήταν σημαντική παράλειψή μου αν δεν ευχαριστούσα τους Διευθυντές, τα μέλη ΔΕΠ και το προσωπικό των Εργαστηρίων των Σχολών ΜΗΧΟΠ και ΜΗΠΕΡ για την παραχώρηση εξοπλισμού και τη βοήθεια που μου προσέφεραν σε διάφορα τμήματα των πειραματικών μετρήσεων. Συγκεκριμένα, θα ήθελα να ευχαριστήσω:

- ❖ Στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Γεώργιο Αλεβίζο καθώς και το Δρ. Αντώνη Στρατάκη, ΕΔΙΠ, για τη βοήθειά τους στις ορυκτολογικές αναλύσεις με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ.
- ❖ Στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής ΜΗ.ΠΕΡ. (Διευθυντής: Καθηγητής κ. Νικόλαος Νικολαΐδης), την Maria-Liliana Saru για τη βοήθεια της στις αναλύσεις μετάλλων και ιχνοστοιχείων με τη χρήση της μεθόδου ICP-MS,
- ❖ Στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας, τη Λέκτορα κ. Δέσποινα Πεντάρη για τη βοήθειά της στις χημικές αναλύσεις ανοργάνων στοιχείων με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης και φασματοφωτομετρικές μεθόδους,
- ❖ Στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού, το Βαγγέλη Πετράκη, ΕΤΕΠ και την Όλγα Παντελάκη, ΕΔΙΠ, για τη βοήθειά τους στις αναλύσεις ειδικής επιφάνειας,
- ❖ Στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων, την Ελένη Χαμηλάκη, ΕΔΙΠ, για τη βοήθειά της στις αναλύσεις C,H,N,S καθώς και στην Ερευνητική Μονάδα των Τεχνολογιών Διαχείρισης

Μεταλλευτικών & Μεταλλουργικών Αποβλήτων & Αποκατάστασης Εδαφών,
τη Δρ. Δήμητρα Ζαχαράκη για τις αναλύσεις Cl.

- ❖ Στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων της Σχολής ΜΗ.ΠΕΡ. (Διευθυντής: Καθηγητής κ. Ευάγγελος Γιδαράκος), τη Δρ. Φωτεινή Σημαντηράκη για τη βοήθειά της στις μετρήσεις της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης των δειγμάτων.

Για την ευγενική παραχώρηση δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή, εκφράζω τις ευχαριστίες μου: στην Εταιρεία CretaFarms για τη λήψη των δειγμάτων των ζωικών αποβλήτων και της λυματολάσπης από το βιολογικό καθαρισμό της Εταιρείας, στο Οινοποιείο Μπλαζάκη στο Καλαμίτσι Χανίων για τη λήψη δειγμάτων στέμφυλων και κληματίδων, τη ΔΕΔΙΣΑ και ιδιαίτερα τον κ. Κώστα Πατεράκη, Διευθυντή του Εργοστασίου, για το δείγμα των αστικών στερεών απορριμμάτων, το προσωπικό των Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων για το δείγμα της λυματολάσπης, καθώς και την Εταιρεία ΑΒΕΑ για το δείγμα του πυρηνόξυλου.

Κλείνοντας τις ευχαριστίες, θα ήθελα να αφιερώσω την εργασία αυτή στη γυναίκα μου Χριστίνα για τη συμπαράσταση, ενθάρρυνση αλλά και υπομονή και κατανόησή της, καθώς και στα παιδιά μου Γιάννη και Έλλη από τα οποία στερήσα αριστό χρόνο ανεμελιάς και παιχνιδιού.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

A/ Εμπειρέχουσες μέρος αποτελεσμάτων από τη διατριβή

- 1) Vamvuka D., Papas M., Galetakis M., **Sfakiotakis S.**, Thermal Valorization of an Animal Sludge for Energy Recovery, via Co-combustion with Olive Kernel in a Fluidized Bed Unit. Optimization of Emissions, *Energy Fuels*, 30, (7), 5825–5834, (2016)
- 2) **Sfakiotakis S.**, Vamvuka D., Development of a modified independent parallel reactions kinetic model and comparison with the distributed activation energy model for the pyrolysis of a wide variety of biomass fuels, *Bioresource Technology* 197, 434-442, (2015)
- 3) Vamvuka D., **Sfakiotakis S.**, Saxioni S., Evaluation of urban wastes as promising co-fuels for energy production- A TG/MS study, *Fuel*, 147, 17, 170-183, (2015)

B/ Συναφείς με τα αντικείμενα της διδακτορικής διατριβής

B1/ Σε διεθνή περιοδικά με κριτές

- 4) Vamvuka D., **Sfakiotakis S.**, Pazara E., Panopoulos K., Kinetic modeling of five sustainable energy crops as potential sources of bioenergy, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38, 12, 1812-1818, (2016)
- 5) Manara P., Vamvuka D., **Sfakiotakis S.**, Vanderghem C., Richel A., Zabaniotou A., Mediterranean agri-food processing wastes pyrolysis after pre-treatment and recovery of precursor materials: A TGA-based kinetic modeling study, *Food Research International*, 73, 44–51, (2015)
- 6) Vamvuka D., **Sfakiotakis S.**, Gasification reactivity and mass spectrometric analysis of gases of energy crop chars under a CO₂ atmosphere, *Energy and Fuels*, 29, 5, 3215-3223, (2015)
- 7) Vamvuka D., **Sfakiotakis S.**, Panopoulos D., An experimental study on the thermal valorization of municipal and animal wastes, *Int. Journal of Energy & Environment*, 4, 191-198, (2013)
- 8) Karampinis E., Vamvuka D., **Sfakiotakis S.**, Grammelis P., Itskos G., Kakaras E., Comparative study of combustion properties of five energy crops and Greek lignite, *Energy and Fuels*, 869-878, 26, 2, (2012)
- 9) Vamvuka D., Karouki E., **Sfakiotakis S.**, Salatino P., Gasification of waste biomass chars by carbon dioxide via thermogravimetry-Effect of catalysts, *Combustion Science and Technology*, 184, 64-77, (2012)
- 10) Vamvuka D., **Sfakiotakis S.**, Effects of heating rate and water leaching of perennial energy crops on pyrolysis characteristics and kinetics, *Renewable Energy*, 36, 2433-2439, (2011)
- 11) Damartzis Th., Vamvuka D., **Sfakiotakis S.**, Zabaniotou A., Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis”, *Bioresource Technology*, 102, 6230-6238, (2011)

- 12) Vamvuka D., Karouki E., **Sfakiotakis S.**, Gasification of waste biomass chars by carbon dioxide via thermogravimetry, Part I: Effect of mineral matter, *Fuel*, 90 1120–1127, (2011)
- 13) Vamvuka D., Topouzi V., **Sfakiotakis S.**, Evaluation of production yield and thermal processing of switchgrass as a bioenergy crop for the Mediterranean region, *Fuel Processing Technology*, 91, 988-996, (2010)
- 14) Vamvuka D., Salpigidou N., Kastanaki E., **Sfakiotakis S.**, Possibility of using paper sludge in co-firing applications, *Fuel*, 88,(4), 637-643, (2009)

B2/ Πρακτικά συνεδρίων με κριτές

- 15) Vamvuka D., **Sfakiotakis S.**, Ash disposal impacts from co-firing lignite and agricultural prunings in Crete, *Proceedings of the International Symposium on Green Chemistry for Environment and Health, Mykonos, 1-6, 27-29 September, (2010)*
- 16) Tsekos Chr., Vamvuka D., **Sfakiotakis S.**, Mihailof Chr., Lemonidou A., Panopoulos K., Pentari D., Kinetic Modeling for the Pyrolysis of Biomass Fuels derived from Oil Crops, *Proceedings of the 7th European Combustion Meeting, Budapest, Hungary, April, 1-4. P1-57, (2015)*

Γ/ Συναφείς με τα αντικείμενα της ενεργειακής αξιοποίησης βιομάζας

Γ1/ Σε διεθνή περιοδικά με κριτές

- 17) Vamvuka D., **Sfakiotakis S.**, Kotronakis M., Fluidized bed combustion of residues from oranges' plantations and processing, *Renewable Energy*, 44, 231-237, (2012)
- 18) Vamvuka D., **Sfakiotakis S.**, Mourouzidis T., Bandelis G., Development of a biomass-fired combustion unit for residential heating, *Combustion Science and Technology*, 183, 764-778, (2011)
- 19) Vamvuka D., **Sfakiotakis S.**, Combustion behaviour of biomass fuels and their blends with lignite”, *Thermochimica Acta*, 526, 192-199, (2011)

Γ2/ Πρακτικά συνεδρίων με κριτές

- 20) Kalpakas Th, Vamvuka D., Bandelis G., **Sfakiotakis S.**, Mourouzidis Th., An innovative combustion unit for the energy exploitation of agricultural wastes in Greece”, *Proceedings of the 12th Conference on Environment and Mineral Processing and Exhibition*, 225-231, Ostrava, 26-28 June, (2008)
- 21) Vamvuka D., Topouzi V., **Sfakiotakis S.**, Pentari D., Christou M., Production yield and combustion characteristics of Cardoon grown as a potential feedstock for energy applications in Greece, *Proceedings of the 17th European Biomass Conference and Exhibition*, 1269-1272, Hamburg, 29 June - 3 July, (2009)
- 22) Vamvuka D., Chatib N.El., **Sfakiotakis S.**, “Measurements of ignition point and combustion characteristics of biomass fuels and their blends with lignite”,

Proceedings of the 5th European Combustion Meeting, 1-6, London, England, 28-30 June, (2011)

23) Vamvuka D., **Sfakiotakis S.**, Alevizos G., Galetakis M., Evaluating olive tree prunings as a secondary fuel in fluidized bed combustion-Emissions and ash effects, *International Nordic Bioenergy Conference, 227-234, Finland, 5-9 September, (2011)*

Δ/ Λοιπές δημοσιεύσεις

Πρακτικά συνεδρίων με κριτές

24) **Σ. Σφακιωτάκης**, Ν. Πασαδάκης, Ν. Βαρότσης, Μελέτη της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των ασφατενίων δειγμάτων πετρελαίου ταμιευτήρων σε υψηλές πιέσεις, *4ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Εκδ. Τζιόλα, 517-520, Πάτρα, 29-31 Μαΐου, (2003)*

25) **Sfakiotakis S.**, Pasadakis N., Varotsis N., Hjermsstad H.P., Qualitative and quantitative study of asphaltenes precipitation during a gas injection project, *13th European Symposium on IOR- EAGE, Budapest, Hungary, 25-27 April, (2005)*

26) **Σ. Σφακιωτάκης**, Χ.Μπρούζος, Ν. Βαρότσης, Μαθηματικό μοντέλο βασισμένο σε κυβικές καταστατικές εξισώσεις για την πρόβλεψη της κατακρήμνισης των ασφατενίων κοιτασμάτων πετρελαίων, *5ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Εκδ. Τζιόλα, 1121-1124, Θεσσαλονίκη, 26-28 Μαΐου, (2005)*

	Researchgate	Scopus
Αναφορές/Αναγνώσεις	382 / 2120	356
Ετερο-αναφορές		330
H-index		7

(*) Δεδομένα 10/11/2016

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια συμβολής στο ερευνητικό πεδίο της θερμοχημικής αξιοποίησης της βιομάζας, η παρούσα διατριβή αρχικά είχε στόχο την εξέταση και την απόκτηση δεδομένων των ιδιαίτερων φυσικοχημικών και θερμικών χαρακτηριστικών που σχετίζονται με τη θερμοχημική αξιοποίηση διαφόρων ειδών στερεάς βιομάζας, συμπεριλαμβανομένης της μελέτης των προϊόντων θερμοχημικής μετατροπής της, για τα οποία υπάρχει ενδιαφέρον αλλά και έλλειψη σχετικών δεδομένων. Αντικείμενο της διατριβής αυτής αποτέλεσε επίσης η βαθύτερη διερεύνηση των φαινομένων και μηχανισμών κατά την πυρόλυση και καύση βιομάζας, μέσω της μοντελοποίησης της κινητικής των διεργασιών αυτών, αλλά και ιδιαίτερα της πυρόλυσης μέσω της στιγμιαίας «on-line»- ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης των πτητικών προϊόντων, συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε κατασκευασθείσα και βαθμονομηθείσα πρωτότυπη διάταξη συζευγμένης θερμοβαρυτομετρίας-φασματογραφίας μάζας (TG/MS).

Τα εξεταζόμενα δείγματα βιομάζας της διατριβής ήταν αγροτικά υπολείμματα και παραπροϊόντα, ζωικά παραπροϊόντα, λυματολάσπη από αστικό βιολογικό καθαρισμό και από βιολογικό καθαρισμό αποβλήτων χοιροτροφικής μονάδας, καθώς και ένα οργανικό κλάσμα αστικών απορριμμάτων. Τα δείγματα επιλέχτηκαν με γνώμονα το ενεργειακό περιεχόμενό τους, την αφθονία τους σε περιφερειακό και σε εθνικό επίπεδο, καθώς και την έλλειψη σχετικών δεδομένων σε εθνικό επίπεδο αλλά- και για συγκεκριμένα είδη μελετών- και σε παγκόσμιο επίπεδο.

Τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής και στοιχειακής ανάλυσης των εξεταζόμενων δειγμάτων κατέδειξαν ικανοποιητικό ενεργειακό περιεχόμενο για όλα τα δείγματα, στο εύρος ενός υποασφαλτούχου γαιάνθρακα ή, για ορισμένα μη ξυλώδη δείγματα, συγκρίσιμο με αυτό ενός λιγνίτη. Οι προβλεπόμενες σε διεργασίες καύσης εκπομπές ενώσεων χλωρίου δεν αναμένεται να αποτελέσουν πρόβλημα για κανένα δείγμα, πλην ίσως των αστικών στερεών απορριμμάτων, με χαμηλό αλλά υπολογίσιμο ποσοστό χλωρίου, αν και, όπως αποδείχτηκε, με προκατεργασία θερμής έκπλυσης με νερό, πριν από την καύση, μπορεί να ελαχιστοποιηθεί. Οι εκπομπές SO_2 , με εξαίρεση τις δύο λυματολάσπες, δεν αναμένεται επίσης να προβληματίσουν, ενώ υπολογίσιμο αντίκτυπο από πιθανές εκπομπές NO_x δύναται να εμφανίσουν τα δείγματα των ζωικών αποβλήτων και των δύο ιλύων. Η χημική και ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων σε συνδυασμό με τη χρήση δεικτών των τάσεων επικαθίσεων, κατέδειξαν ότι η κυριότερη πρόκληση, που πρέπει να αντιμετωπιστεί σε ενδεχόμενη αξιοποίηση οποιουδήποτε εξεταζόμενου δείγματος μέσω καύσης, είναι τα προβλήματα επικαθίσεων διαφόρων τύπων. Ωστόσο, τα αποτελέσματα της διαδικασίας θερμής έκπλυσης με νερό των δειγμάτων ήταν ενθαρρυντικά, καθώς πραγματοποιήθηκε σημαντική απομάκρυνση των ανόργανων στοιχείων και ιδίως του S και των προβληματικών K, Na, με συνεπαγόμενη χαμηλή τάση θερμών επικαθίσεων από όλα τα εκχυλισμένα δείγματα.

Η διερεύνηση των χαρακτηριστικών παραμέτρων θερμικής διάσπασης κατά την πυρόλυση των δειγμάτων και την καύση των εξανθρακωμάτων τους, περιέλαβε και

τη μελέτη της επίδρασης παραγόντων, όπως ο ρυθμός θέρμανσης κατά την πυρόλυση και το ποσοστό και η σύσταση της ανόργανης ύλης. Σε όλα τα δείγματα εμφανίστηκε τάση μετατόπισης της καμπύλης των θερμογραφήματων πυρόλυσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες αλλά και στατιστικά σημαντική αύξηση των πτητικών συστατικών, με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης. Επιπλέον, ο ρυθμός θέρμανσης της πυρόλυσης για την παραγωγή των εξεταζόμενων εξανθρακωμάτων, αποδείχτηκε ότι επιδρά σημαντικά και ευθέως στην αντιδραστικότητα όλων ανεξαιρέτως κατά την καύση τους. Η ανόργανη ύλη επέδρασε κατά τον ίδιο τρόπο στη θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης σε όλα τα δείγματα, με τα θερμογραφήματα πυρόλυσης των εκχυλισμένων δειγμάτων να μετατοπίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, λόγω της καταλυτικής επίδρασης κυρίως του καλίου και του νατρίου. Αντιθέτως, η επίδραση της ανόργανης ύλης στο ποσοστό των πτητικών δεν ήταν μονοσήμαντη, καθώς σε ορισμένα δείγματα όπως των ζωικών αποβλήτων, των στέμφυλων, αλλά και των αστικών απορριμμάτων δευτερευόντως, παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού παραγωγής του εξανθρακώματος με την έκλυση, ενώ στα υπόλοιπα δείγματα παρατηρήθηκε μείωση. Αντίστοιχα, κατά την καύση των εξανθρακωμάτων, τα προερχόμενα από τα στέμφυλα και δευτερευόντως από τις δύο λυματολάσπες, εμφάνισαν αύξηση της αντιδραστικότητας με την έκλυση, ενώ στα υπόλοιπα εξανθρακώματα η αντιδραστικότητα μειώθηκε.

Τα αποτελέσματα του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των παραγόμενων εξανθρακωμάτων σε κατασκευασθέντα πυρολυτή σταθερής κλίνης σε θερμοκρασίες 450°C, 550°C, 650°C έδειξαν ότι: α) τυχόν ενεργειακή αξιοποίηση των εξανθρακωμάτων αφορά μόνο σε αυτά που προέρχονται από τα ξυλώδη δείγματα (πυρηνόξυλο, κληματίδες, κλαδιά ελιάς), ενώ από απόψεως ποιότητας καύσης θα πρέπει να προτιμηθούν τα παραγόμενα σε υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης, β) η περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά είναι ικανοποιητική για όλα τα δείγματα, με τα ξυλώδη να υπερτερούν σε K και τα μη ξυλώδη σε Ca, P, Mg και Fe. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τις χαμηλές, εντός των νομοθετικών ορίων, περιεκτικότητες σε βαρέα μέταλλα και το υψηλό pH, τα καθιστούν ελκυστικά για αγροτικές εφαρμογές, γ) η ειδική επιφάνεια όλων των εξανθρακωμάτων, είναι ιδιαίτερα χαμηλή κυμαινόμενη μεταξύ 0.9 και 15.8m²/gr, ενώ στα ζωικά παραπροϊόντα και τα κλαδιά ελιάς φτάνει τα 48.5 και 35.2m²/gr, αντίστοιχα. Παρόλα αυτά δεν αποκλείεται, και θα πρέπει να διερευνηθεί, η αξιοποίησή τους για εφαρμογές απορρύπανσης κυρίως εδαφών από ανόργανους ρύπους, καθώς εμφανίζουν υψηλό περιεχόμενο οξυγονούχων επιφανειακών λειτουργικών ομάδων.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων πυρόλυσης των δειγμάτων στη διάταξη TG/MS κατέδειξαν ότι είναι δυνατή η συσχέτιση και επιβεβαίωση των δεδομένων/αποτελεσμάτων της κινητικής της πυρόλυσης από το προτεινόμενο στη διατριβή μοντέλο, με τα δεδομένα έκλυσης των πτητικών προϊόντων. Η απόδοση σε πτητικές συμπυκνώσιμες ενώσεις, πλην του νερού, ήταν μεταξύ 31-39% κ.β. επί της αρχικής ξηρής βιομάζας προέλευσης, για τα τρία εξεταζόμενα ξυλώδη δείγματα, 33% και 35% για τις δύο λυματολάσπες και 25-32% για τα υπόλοιπα δείγματα. Η

περιεκτικότητα του πυρολυτικού νερού στο συνολικό κλάσμα των συμπυκνώσιμων ενώσεων κυμάνθηκε από 23-29% κ.β. για τα ξυλώδη δείγματα, ενώ η αντίστοιχη περιεκτικότητα σε νερό ήταν σχετικά χαμηλή στη λυματολάσπη του βιολογικού (18.8%) και πολύ χαμηλή στη λυματολάσπη της χοιροτροφικής μονάδας (12.3%). Η εκτίμηση της θερμαντικής αξίας του παραγόμενου αερίου πυρόλυσης κυμάνθηκε από ικανοποιητική (κλαδιά ελιάς 11.2MJ/Nm^3 , κληματίδες 11.3MJ/Nm^3), έως πολύ ικανοποιητική (στέμφυλα 13.2MJ/Nm^3 , πυρηνόξυλο 14.4MJ/Nm^3) και υψηλή, έως 22.5MJ/Nm^3 για τη λυματολάσπη βιολογικού. Οι παραγόμενες ποσότητες των αερίων πυρόλυσης (600°C) κυμάνθηκαν από 28-33% κ.β. ξηρής βιομάζας προέλευσης για τα ξυλώδη δείγματα και τα στέμφυλα, 20-25% κ.β. για τα αστικά απορρίμματα και τις δύο λυματολάσπες και 17% κ.β. για τα ζωικά παραπροϊόντα. Επιπρόσθετα, κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός του ποιοτικού προφίλ έκλυσης διαφόρων βαρύτερων ενώσεων (μεμονωμένων ή ομάδων) με προστιθέμενη αξία, όπως η μεθανόλη, η φορμαλδεΰδη, το οξικό οξύ και διάφορες καρβονυλικές ενώσεις, αλλά και πρόδρομων ενώσεων διαφόρων ρύπων κατά την καύση, όπως το χλώριο και η αμμωνία και η ποσοτική σύγκρισή τους ανάμεσα στα δείγματα.

Σε ό,τι αφορά στη μοντελοποίηση της κινητικής της πυρόλυσης, διερευνήθηκαν οι κυριότερες αδυναμίες των μοντέλων των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων (IPR) και των κατανεμημένων ενεργειών ενεργοποίησης (DAEM), μέσω της εφαρμογής τους στα δείγματα της διατριβής. Η μελέτη της εξάρτησης του προεκθετικού παράγοντα από το ρυθμό θέρμανσης για όλα τα δείγματα της διατριβής, καθώς και για ένα από τα βασικότερα συστατικά των λιγνοκυτταρικών βιομαζών, τη λιγνίνη, κατέληξε στην αποτύπωση ανάλογης μαθηματικής συσχέτισης για την εξάρτηση αυτή, η οποία ενσωματώθηκε στον αλγόριθμο των IPR (κώδικας Matlab[®]) για την ανάπτυξη του προτεινόμενου μοντέλου της διατριβής. Τα αποτελέσματα από την κινητική ανάλυση πυρόλυσης των δειγμάτων, με βάση το προτεινόμενο τροποποιημένο μοντέλο IPR και το αναπτυχθέν μοντέλο DAEM, κατέδειξαν και ποσοτικοποίησαν τη συμβολή και το εύρος αποδόμησης των βασικών συστατικών των τριών ξυλωδών δειγμάτων, ημικυτταρίνη, κυτταρίνη, λιγνίνη και εκχυλίσμων και την εξάρτηση του προφίλ αποδόμησης από το ρυθμό θέρμανσης, καθώς και την ανάγκη προσομοίωσης της διεργασίας πυρόλυσης των μη ξυλωδών δειγμάτων με τέσσερα ψευδοσυστατικά. Το προτεινόμενο μοντέλο IPR επέδειξε ευελιξία επιτυχούς εφαρμογής σε ποικιλία δειγμάτων βιομάζας διαφορετικής προέλευσης με πολύ ικανοποιητική ταυτόχρονη προσαρμογή σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες. Στα πλεονεκτήματά του συγκαταλέγεται επίσης και η δυνατότητα αποτελεσματικής πρόβλεψης εκτός των πειραματικών συνθηκών προσαρμογής, η οποία επεκτείνεται και στα βηματικά θερμοκρασιακά προγράμματα. Συγκριτικά με το μοντέλο DAEM, το προτεινόμενο μοντέλο IPR επέδειξε τουλάχιστον ισοδύναμη αποτελεσματικότητα προσαρμογής και πρόβλεψης για τον ίδιο αριθμό κινητικών παραμέτρων προς ρύθμιση, ενώ η αποτελεσματικότητα αυτή συνοδεύτηκε από το επιπρόσθετο πλεονέκτημα της πολύ μεγαλύτερης ταχύτητας και της απλότητας στους μαθηματικούς υπολογισμούς. Για τη μοντελοποίηση της κινητικής καύσης των εξανθρακωμάτων των δειγμάτων βιομάζας αναπτύχθηκε ένας πρωτότυπος

αλγόριθμος σε κώδικα Matlab[®], κύριο πλεονέκτημα του οποίου αποτελεί ο μικρός αριθμός παραμέτρων προς ρύθμιση. Τα αποτελέσματα από την εφαρμογή του μοντέλου μετά από ταυτόχρονη προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα που αφορούν σε διαφορετικές οξειδωτικές συνθήκες ήταν πολύ ικανοποιητικά με την απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα να μην ξεπερνά το 5%.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Η Ενεργειακή Κατάσταση στην Ευρωπαϊκή Ένωση και το Δυναμικό Βιομάζας στην Ελλάδα	10
2.1.1. Παραγωγή Πρωτογενούς Ενέργειας στην ΕΕ-28	10
2.1.2. Ακαθάριστη Εγχώρια Κατανάλωση και Ενεργειακή Εξάρτηση	12
2.1.3. Η Συνεισφορά και η Κατανομή των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας	15
2.1.4. Τύποι και δυναμικό Βιομάζας στην Ελλάδα	18
2.2. Πυρόλυση Βιομάζας	26
2.2.1. Βασικές Αρχές	26
2.2.2. Προϊόντα Πυρόλυσης και Εφαρμογές	29
2.2.3. Επίδραση της Σύστασης και των Παραμέτρων Λειτουργίας στην Απόδοση και στη Σύνθεση των Προϊόντων	33
2.2.4. Επισκόπηση Κινητικών Μοντέλων Πυρόλυσης	36
2.3. Καύση Βιομάζας και των Εξανθρακωμάτων της	46
2.3.1. Βασικές Αρχές Μηχανισμού	46
2.3.2. Επίδραση Σύνθεσης της Τροφοδοσίας στη Λειτουργία και Απόδοση των Μονάδων Καύσης και στις Εκπομπές Ρύπων	47
2.3.3. Επισκόπηση Κινητικών Μοντέλων Καύσης	52

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. Συλλογή και Επεξεργασία Δειγμάτων Βιομάζας	60
3.1.1. Προέλευση και Προετοιμασία Δειγμάτων	60
3.1.2. Προκατεργασία Έκπλυσης με Νερό	68
3.2. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Δειγμάτων - Αναλύσεις Καυσίμου	68
3.2.1. Προσεγγιστική Ανάλυση	68
3.2.2. Στοιχειακή Ανάλυση	69
3.2.3. Προσδιορισμός Θερμογόνου Δύναμης	69

3.2.4. Χημική Ανάλυση Τέφρας και Εξανθρακωμάτων	69
3.2.5. Ορυκτολογική Ανάλυση Τέφρας	70
3.2.6. Προσδιορισμός Πορώδους, Ειδικής Επιφάνειας και pH των Εξανθρακωμάτων	70
3.3. Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση TGA/DTG	72
3.3.1. Βασικά Χαρακτηριστικά του Θερμοζυγού	72
3.3.2. Επιλογή Παραμέτρων λειτουργίας, Βαθμονόμηση της Διάταξης και Σχεδιασμός των Πειραμάτων	73
3.4. Συζευγμένη Θερμοβαρυτομετρία - Φασματομετρία Μάζας TG/MS	77
3.4.1. Κατασκευή της Διάταξης TG/MS	77
3.4.2. Έλεγχος και Βαθμονόμηση της Διάταξης TG/MS	82
3.4.3. Πειραματική διαδικασία και Ανάλυση Προϊόντων Πυρόλυσης μέσω TG/MS	88
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΚΑΥΣΗΣ	
4.1. Μοντελοποίηση Κινητικής Πυρόλυσης Βιομάζας	96
4.1.1. Ανάπτυξη Τροποποιημένου Μοντέλου Ανεξάρτητων Παράλληλων Αντιδράσεων	96
4.1.1.1. Μαθηματική θεμελίωση του μοντέλου	96
4.1.1.2. Αλγόριθμος επίλυσης και μεθοδολογία προσδιορισμού κινητικών παραμέτρων του προτεινόμενου μοντέλου	97
4.1.1.3. Εφαρμογή του τροποποιημένου μοντέλου IPR για την πρόβλεψη σε συνθήκες βηματικού (stepwise) θερμοκρασιακού προγράμματος	111
4.1.1.4. Έλεγχος και αποτίμηση του τροποποιημένου μοντέλου IPR για τη λιγνίνη	112
4.1.2. Ανάπτυξη Μοντέλου DAEM	116
4.1.2.1. Μαθηματική θεμελίωση του μοντέλου DAEM	116
4.1.2.2. Αλγόριθμος επίλυσης και μεθοδολογία προσδιορισμού κινητικών παραμέτρων του μοντέλου	118
4.2. Μοντελοποίηση Κινητικής Καύσης Εξανθρακωμάτων	126
4.2.1. Ανάπτυξη Μοντέλου Ανεξάρτητων Παράλληλων Αντιδράσεων	126
4.2.1.1. Μαθηματική θεμελίωση του μοντέλου	126
4.2.1.2. Αλγόριθμος επίλυσης και μεθοδολογία προσδιορισμού κινητικών παραμέτρων του μοντέλου	127

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

5.1. Χημικός Χαρακτηρισμός Δειγμάτων Βιομάζας και Τεφρών	133
5.1.1. Προσεγγιστική και Στοιχειακή ανάλυση	133
5.1.2. Χημική και Ορυκτολογική ανάλυση τέφρας	136
5.1.3. Τάση Επικαθίσεων των Δειγμάτων ως Καυσίμων	148
5.1.4. Επίδραση της Θερμής Έκπλυσης στη Σύσταση της Τέφρας των Δειγμάτων	151
5.2. Πυρόλυση - Χαρακτηριστικές Παράμετροι Θερμικής Διάσπασης των Δειγμάτων μέσω Θερμικής Ανάλυσης	163
5.2.1. Επίδραση του Ρυθμού Θέρμανσης	163
5.2.2. Επίδραση της Ανόργανης Ύλης	166
5.2.3. Διερεύνηση της Προσθετικότητας ή Συνέργειας κατά την Πυρόλυση διαφόρων Μιγμάτων των υπό εξέταση Δειγμάτων	171
5.3. Χαρακτηρισμός Στερεών Προϊόντων Πυρόλυσης των Δειγμάτων - Επίδραση της Θερμοκρασίας	177
5.3.1. Προσεγγιστική Ανάλυση των Εξανθρακωμάτων	177
5.3.2. Στοιχειακή ανάλυση και ΑΘΔ των Εξανθρακωμάτων	179
5.3.3. Ειδική επιφάνεια, Πορώδες και pH των εξανθρακωμάτων	186
5.3.4. Θρεπτικά και Άλλα Ανόργανα Συστατικά και Βαρέα Μέταλλα	189
5.4. Χαρακτηρισμός Πτητικών Προϊόντων Πυρόλυσης των Δειγμάτων - Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση μέσω TG/MS	195
5.4.1. Ξυλώδη Δείγματα	195
5.4.2. Λυματολάσπες Ε.Ε.Λ.Χ και CretaFarms	207
5.4.3. ΑΣΑ, Ζωικά απόβλητα CF και Στέμφυλα	215
5.4.4. Συγκερασμός Αποτελεσμάτων Ανάλυσης TG/MS	223
5.5. Καύση Εξανθρακωμάτων - Χαρακτηριστικές Παράμετροι και Χαρακτηρισμός Προϊόντων Καύσης	226
5.5.1. Χαρακτηριστικές Παράμετροι Καύσης και Αντιδραστικότητα Εξανθρακωμάτων	226
5.5.2. Επίδραση του Ρυθμού Θέρμανσης κατά την Παραγωγή των Εξανθρακωμάτων	228
5.5.3. Επίδραση της Ανόργανης Ύλης	232
5.5.4. Χαρακτηρισμός Στερεών Προϊόντων Καύσης των Εξανθρακωμάτων - Επίδραση της Θερμοκρασίας	238

5.5.5.Διερεύνηση της Προσθετικότητας ή Συνέργειας κατά την Καύση Εξανθρακωμάτων Διαφόρων Μιγμάτων των υπό εξέταση Δειγμάτων	245
5.6. Κινητική Ανάλυση Πυρόλυσης Δειγμάτων	250
5.6.1. Μοντελοποίηση και Κινητικές Παράμετροι των Δειγμάτων με το Μαθηματικό Μοντέλο Ανεξάρτητων Παράλληλων Αντιδράσεων (IPR)	250
5.6.2. Μοντελοποίηση και Κινητικές Παράμετροι των Δειγμάτων με το Μαθηματικό Μοντέλο των Κατανεμημένων Ενεργειών Ενεργοποίησης (DAEM)	267
5.6.3. Σύγκριση Εφαρμογής των Μοντέλων IPR και DAEM	271
5.6.4. Επίδραση της Έκπλυσης με Νερό στην Κινητική Πυρόλυσης των Δειγμάτων	282
5.7. Κινητική Ανάλυση Καύσης Εξανθρακωμάτων	290
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ - ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	
6.1. Συμπεράσματα	299
6.2. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα	307
6.3. Συμβολή της διατριβής – Πρωτοτυπία	309
 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	314
 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	350

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 2.1. Εξέλιξη παραγωγής πρωτογενούς ενέργειας σε Ελλάδα και ΕΕ-28 (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.1])	10
Διάγραμμα 2.2: Συμβολή πηγών ενέργειας στην παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας το 2014 (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.2])	11
Διάγραμμα 2.3: Εξέλιξη ακαθάριστης εγχώριας κατανάλωσης (Mtoe) σε ΕΕ (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.1])	12
Διάγραμμα 2.4: Εξέλιξη ακαθάριστης εγχώριας κατανάλωσης (Mtoe) στην Ελλάδα (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.1])	12
Διάγραμμα 2.5: Εξέλιξη μεριδίου πηγών ενέργειας στην ακαθάριστη εγχώρια κατανάλωση στην ΕΕ-28 (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.1])	13
Διάγραμμα 2.6. Εξέλιξη μεριδίου πηγών ενέργειας στην ακαθάριστη εγχώρια κατανάλωση στην Ελλάδα (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.1])	13
Διάγραμμα 2.7. Ενεργειακή εξάρτηση Ελλάδας και ΕΕ-28 και χρονική εξέλιξή της (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.3])	14
Διάγραμμα 2.8. Πρωτογενής παραγωγή ενέργειας των ΑΠΕ (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.1])	15
Διάγραμμα 2.9: Μερίδιο επιμέρους ΑΠΕ στο σύνολο της πρωτογενούς παραγωγής ΑΠΕ για το 2014 (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.1])	15
Διάγραμμα 2.10: Μερίδιο ΑΠΕ στην ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.4])	16
Διάγραμμα 2.11: Μερίδιο ΑΠΕ στον τομέα των μεταφορών (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.4])	17
Διάγραμμα 2.12: Μερίδιο διάφορων μορφών ΑΠΕ στην παραγωγή ηλεκτρισμού (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.5])	18
Διάγραμμα 3.1. Δεντρόγραμμα συσσωρευτικής ιεραρχικής συσταδοποίησης των δειγμάτων	67
Διάγραμμα 3.2. (α) Θερμογράφημα συναρτήσεως κοκκομετρίας για τη λυματολάσπη CF, (β) Θερμογράφημα συναρτήσεως της αρχικής μάζας για τα κλαδιά ελιάς, ρυθμός θέρμανσης 10°C/min	74
Διάγραμμα 3.3. Φασματογράφημα μάζας και καμπύλη DTG για το οξαλικό ασβέστιο	83
Διάγραμμα 3.4. Γράφημα εκλυόμενης μάζας συναρτήσεως εμβαδού έντασης-χρόνου για το (α) H ₂ O (m/z=18), (β) CO ₂ (m/z=44), (γ) CO (m/z=28)	85

Διάγραμμα 3.5. Συνοπτικό διάγραμμα ροής των πειραματικών διαδικασιών και των σκοπών τους	94
Διάγραμμα 4.1. Πειραματικός και υπολογισμένος από το μοντέλο ρυθμός αποπτητικοποίησης, με χρήση κινητικών παραμέτρων που παρήχθησαν μετά από προσαρμογή στους 5K/min, για το δείγμα της λυματολάσπης CF σε ρυθμό 40K/min.	102
Διάγραμμα 4.2. Βέλτιστες, από το μοντέλο, τιμές του προεκθετικού παράγοντα για κάθε συστατικό ως συνάρτηση του ρυθμού θέρμανσης-Κλαδιά ελιάς (R^2 : 0.983- 0.997)	108
Διάγραμμα 4.3. Βέλτιστες, από το μοντέλο, τιμές του προεκθετικού παράγοντα για κάθε συστατικό ως συνάρτηση του ρυθμού θέρμανσης-Λυματολάσπη CF (R^2 : 0.965- 0.982)	108
Διάγραμμα 4.4. Διάγραμμα ροής του προτεινόμενου αλγορίθμου για το τροποποιημένο μοντέλο IPR	110
Διάγραμμα 4.5. Βέλτιστες, από το μοντέλο, τιμές του προεκθετικού παράγοντα για το βασικό συστατικό της λιγνίνης ως συνάρτηση του ρυθμού θέρμανσης- (R^2 : 0.998)	113
Διάγραμμα 4.6. Ρυθμός αποπτητικοποίησης λιγνίνης συναρτήσει θερμοκρασίας για ρυθμό θέρμανσης 10K/min. Πειραματικά σημεία και θεωρητικά υπολογισμένα από το μοντέλο IPR (για $n=1$ και $n \neq 1$) και το προτεινόμενο τροποποιημένο μοντέλο IPR	115
Διάγραμμα 4.7. Ρυθμός αποπτητικοποίησης λιγνίνης συναρτήσει θερμοκρασίας για εναλλασσόμενο ρυθμό θέρμανσης 40K/min έως 300°C και κατόπιν 10K/min. Πειραματικά σημεία και θεωρητικά υπολογισμένα από (α) το μοντέλο IPR (για $n=1$ και $n \neq 1$) και (β) το προτεινόμενο τροποποιημένο μοντέλο IPR	116
Διάγραμμα 4.8. Σύμπτωση προφίλ ρυθμών αποπτητικοποίησης για ένα ψευδοσυστατικό με βάση διαφορετικές τριπλέτες παραμέτρων-Μαθηματικό αντισταθμιστικό φαινόμενο	121
Διάγραμμα 4.9. Μη αποδεκτό (α) και αποδεκτό (β) προφίλ ρυθμών αποπτητικοποίησης για τα ψευδοσυστατικά του δείγματος κλιματίδες-Ρυθμός θέρμανσης 10K/min	123
Διάγραμμα 4.10. Διάγραμμα ροής του προτεινόμενου αλγορίθμου για το μοντέλο DAEM	125
Διάγραμμα 4.11. Διάγραμμα ροής του προτεινόμενου αλγορίθμου για το μοντέλο καύσης των εξανθρακωμάτων βιομάζας	131
Διάγραμμα 5.1. Συγκέντρωση οξειδίων K, S, P, Mg, Ca στα δείγματα πριν και μετά την έκπλυση	157
Διάγραμμα 5.2. Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων Cu, Cr, Zn, Pb, Ni (mg/kg) ανηγμένα στα δείγματα πριν και μετά την έκπλυση	159
Διάγραμμα 5.3. DTG θερμογράφημα σε πέντε ρυθμούς θέρμανσης για το δείγμα κλιματίδες	165

Διάγραμμα 5.4. DTG θερμογράφημα σε πέντε ρυθμούς θέρμανσης για το δείγμα ζωικά απόβλητα CF	165
Διάγραμμα 5.5. Σύγκριση θερμογραφημάτων DTG (ρυθμός θέρμανσης 10°C/min) για τα δείγματα (α) κλαδιά ελιάς, (β) πυρηνόξυλο, (γ) κληματίδες, (δ) λυματολάσπη CFS (ε) λυματολάσπη E.E.Λ.X., (στ) ζωικά απόβλητα CF, (ζ) στέμφυλα, (η) αστικά απορρίμματα, πριν και μετά τη θερμή έκπλυση με νερό	168
Διάγραμμα 5.6. Σύγκριση θερμογραφημάτων DTG (πειραματικού και υπολογισμένου) για τα μίγματα (αναλογία 7:3, εκτός των ζωικών CF) (α) κληματίδες-στέμφυλα, (β) ελιά-λυματολάσπη CF, (γ) ελιά-ζωικά CF, (δ) πυρηνόξυλο-CFS, (ε) πυρηνόξυλο-ζωικά CF, (στ) πυρηνόξυλο-ΑΣΑ, (ζ) πυρηνόξυλο-λυματολάσπη-E.E.Λ.X	173
Διάγραμμα 5.7. Σύγκριση θερμογραφημάτων DTG (πειραματικού και υπολογισμένου) για τα μίγματα (αναλογία 7:3, εκτός των ζωικών CF) των εκχυλισμένων (α) κληματίδες-στέμφυλα, (β) ελιά-λυματολάσπη CF, (γ) ελιά-ζωικά CF, (δ) πυρηνόξυλο-CFS, (ε) πυρηνόξυλο-ζωικά CF, (στ) πυρηνόξυλο-ΑΣΑ, (ζ) πυρηνόξυλο-λυματολάσπη-E.E.Λ.X	174
Διάγραμμα 5.8. Ανάλυση C, H, N συναρτήσει της θερμοκρασίας παραγωγής των εξανθρακωμάτων	182
Διάγραμμα 5.9. Ειδική επιφάνεια εξανθρακωμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας παραγωγής τους	188
Διάγραμμα 5.10. Περιεκτικότητες εξανθρακωμάτων σε θρεπτικά συστατικά K, Ca, P συναρτήσει της θερμοκρασίας παραγωγής τους	194
Διάγραμμα 5.11. Ποσοτικοποιημένα προφίλ προϊόντων πυρόλυσης κλαδιών ελιάς (α,δ,ζ), κληματίδων (β,ε,η) και πυρηνόξυλου (γ,στ,θ)	203
Διάγραμμα 5.12. Ποσοστό πτητικών προϊόντων πυρόλυσης έως 800°C (%w/w ξηρής αρχικής βιομάζας) ανά δείγμα	204
Διάγραμμα 5.13. Πειραματικό και υπολογισμένο προφίλ παραγωγής (σε mg/min ανά mg ξηρής βιομάζας) των αερίων (α) CO ₂ , (β) CO, (γ) πισσών και λοιπών πτητικών, από την πυρόλυση κληματίδων	205
Διάγραμμα 5.14. Ποιοτικά προφίλ προϊόντων πυρόλυσης κλαδιών ελιάς, κληματίδων και πυρηνόξυλου: (α) m/z =17, (β) m/z=30, (γ) m/z=31, (δ) m/z=55, (ε) m/z=57, (στ) m/z= 58, (ζ) m/z=60 (η) m/z=68 (θ) m/z=69	206
Διάγραμμα 5.15α-στ Ποσοτικοποιημένα προφίλ προϊόντων πυρόλυσης λυματολάσπης CretaFarms (α,γ,ε) και E.E.Λ.X (β,δ,στ)	209
Διάγραμμα 5.16. Ποσοστό πτητικών προϊόντων πυρόλυσης έως 800°C (%w/w ξηρής αρχικής βιομάζας) ανά δείγμα	210
Διάγραμμα 5.17α-στ. Ποιοτικά προφίλ προϊόντων πυρόλυσης λυματολάσπης CF και E.E.Λ.X.: (α) m/z =17, (β) m/z=27, (γ) m/z=31, (δ) m/z=35, (ε) m/z=55, (στ) m/z=60	214

Διάγραμμα 5.18. Ποσοτικοποιημένα προφίλ προϊόντων πυρόλυσης αστικών απορριμμάτων (α,δ,ζ), ζωικών αποβλήτων CF (β,ε,η) και στέμφυλων (γ,στ,θ)	218
Διάγραμμα 5.19. Ποσοστό πτητικών προϊόντων πυρόλυσης (%w/w ξηρής αρχικής βιομάζας) ανά δείγμα (600°C)	219
Διάγραμμα 5.20. Ποιοτικά προφίλ προϊόντων πυρόλυσης αστικών απορριμμάτων, ζωικών αποβλήτων CF και στέμφυλων (α) m/z =17, (β) m/z=27, (γ) m/z=31, (δ) m/z=35, (ε) m/z=57, (στ) m/z= 60, (ζ) m/z=68 (εμφανίζονται μόνο τα ανιχνεύσιμα με αναλογία σήματος-θορύβου >20)	222
Διάγραμμα 5.21 α,β. Αντιδραστικότητα (ειδικός ρυθμός αντίδρασης) των υπό εξέταση εξανθρακωμάτων	227
Διάγραμμα 5.22. Ρυθμός καύσης εξανθρακωμάτων παραγόμενων σε ρυθμούς θέρμανσης 5°C/min και 100°C/min από (α) κλαδιά ελιάς, (β) κληματίδες, (γ) πυρηνόξυλο, (δ) λυματολάσπη CF, (ε) λυματολάσπη E.E.Λ.X, (στ) στέμφυλα, (ζ) ΑΣΑ	230
Διάγραμμα 5.23. Ρυθμός καύσης εξανθρακωμάτων προερχόμενων από εκχυλισμένα και μη: (α) κλαδιά ελιάς, (β) κληματίδες, (γ) πυρηνόξυλο, (δ) λυματολάσπη CF, (ε) λυματολάσπη E.E.Λ.X, (στ) στέμφυλα, (ζ) ΑΣΑ	234
Διάγραμμα 5.24. Αντιδραστικότητα εξανθρακωμάτων προερχόμενων από εκχυλισμένα και μη: (α) κλαδιά ελιάς, (β) κληματίδες, (γ) πυρηνόξυλο, (δ) λυματολάσπη CF, (ε) λυματολάσπη E.E.Λ.X, (στ) στέμφυλα, (ζ) ΑΣΑ	235
Διάγραμμα 5.25α-η. Συγκέντρωση οξειδίων στις τέφρες των δειγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας: (α) λυματολάσπη CF, (β) πυρηνόξυλο, (γ) κλαδιά ελιάς, (δ) κληματίδες, (ε) στέμφυλα, (στ) λυματολάσπη E.E.Λ.X, (ζ) ΑΣΑ, (η) ζωικά απόβλητα CF	241
Διάγραμμα 5.26: Σύγκριση θερμογραφημάτων καύσης εξανθρακωμάτων (πειραματικού και υπολογισμένου) προερχόμενων από την πυρόλυση μιγμάτων για τα μίγματα σε αναλογία 7:3 των (α) κλαδιά ελιάς-λυματολάσπη CF, (β) κληματίδες-στέμφυλα, (γ) πυρηνόξυλο- λυματολάσπη CF, (δ) πυρηνόξυλο-αστικά απορρίμματα (ε) πυρηνόξυλο- λυματολάσπη E.E.Λ.X	247
Διάγραμμα 5.27α-ε. Σύγκριση θερμογραφημάτων καύσης εξανθρακωμάτων (πειραματικού και υπολογισμένου) προερχόμενων από την πυρόλυση των ακόλουθων μιγμάτων των εκχυλισμένων βιομαζών σε αναλογία 7:3: (α) κλαδιά ελιάς-λυματολάσπη CF, (β) κληματίδες-στέμφυλα, (γ) πυρηνόξυλο-λυματολάσπη CF, (δ) πυρηνόξυλο-αστικά απορρίμματα (ε) πυρηνόξυλο- λυματολάσπη E.E.Λ.X	248
Διάγραμμα 5.28. Θεωρητικός και πειραματικός ρυθμός αποπτητικοποίησης στους 10K/min για τα δείγματα (α) κλαδιά ελιάς, (β) πυρηνόξυλο, (γ) κληματίδες, (δ) λυματολάσπη CF	259
Διάγραμμα 5.29. Θεωρητικός (τροποποιημένο μοντέλο IPR) και πειραματικός ρυθμός αποπτητικοποίησης στους 10K/min για τα δείγματα (ε) λυματολάσπη E.E.Λ.X., (στ) ζωικά απόβλητα CF, (ζ) κληματίδες, (η) ΑΣΑ	260

Διάγραμμα 5.30. Θεωρητικός και πειραματικός ρυθμός αποπτητικοποίησης σε θερμοκρασιακές συνθήκες βηματικού (stepwise) προγράμματος για τα δείγματα (α) κλαδιά ελιάς, (β) πυρηνόξυλο, (γ) κληματίδες, (δ) λυματολάσπη CF	261
Διάγραμμα 5.31. Θεωρητικός (τροποποιημένο IPR) και πειραματικός ρυθμός αποπτητικοποίησης σε θερμοκρασιακές συνθήκες βηματικού (stepwise) προγράμματος για τα δείγματα (ε) λυματολάσπη E.E.Λ.X., (στ) ζωικά απόβλητα CF, (ζ) στέμφυλα, (η) ΑΣΑ, (θ) κληματίδες με χρήση του απλού μοντέλου IPR	262
Διάγραμμα 5.32. Θεωρητικός (τροποποιημένο μοντέλο IPR) και πειραματικός ρυθμός αποπτητικοποίησης σε ρυθμό θέρμανσης 60K/min για τα δείγματα (α) κλαδιά ελιάς, (β) πυρηνόξυλο, (γ) κληματίδες, (δ) λυματολάσπη CF	263
Διάγραμμα 5.33: Θεωρητικός (τροποποιημένο μοντέλο IPR) και πειραματικός ρυθμός αποπτητικοποίησης σε ρυθμό θέρμανσης 60K/min για τα δείγματα (ε) λυματολάσπη E.E.Λ.X, (στ) ζωικά απόβλητα CF, (ζ) στέμφυλα, (η) ΑΣΑ	264
Διάγραμμα 5.34. Θεωρητικός (μοντέλο DAEM) και πειραματικός ρυθμός αποπτητικοποίησης στους 10K/min για τα δείγματα (α) κλαδιά ελιάς, (β) πυρηνόξυλο, (γ) κληματίδες, (δ) λυματολάσπη CF	274
Διάγραμμα 5.35. Θεωρητικός (μοντέλο DAEM) και πειραματικός ρυθμός αποπτητικοποίησης στους 10K/min για τα δείγματα (ε) λυματολάσπη E.E.Λ.X., (στ) ζωικά απόβλητα CF, (ζ) στέμφυλα, (η) ΑΣΑ	275
Διάγραμμα 5.36. Θεωρητικός (μοντέλο DAEM) και πειραματικός ρυθμός αποπτητικοποίησης σε ρυθμό θέρμανσης 60K/min για τα δείγματα (α) κλαδιά ελιάς, (β) πυρηνόξυλο, (γ) κληματίδες, (δ) λυματολάσπη CF	276
Διάγραμμα 5.37. Θεωρητικός (μοντέλο DAEM) και πειραματικός ρυθμός αποπτητικοποίησης σε ρυθμό θέρμανσης 60K/min για τα δείγματα (ε) λυματολάσπη E.E.Λ.X., (στ) ζωικά απόβλητα CF, (ζ) στέμφυλα, (η) ΑΣΑ	277
Διάγραμμα 5.38. Σύγκριση ρυθμού αποπτητικοποίησης των επιμέρους συστατικών (τροποποιημένο μοντέλο IPR) για ρυθμό θέρμανσης 10K/min για τα δείγματα (α) κλαδιά ελιάς, (β) πυρηνόξυλο, (γ) κληματίδες, (δ) λυματολάσπη CF, πριν και μετά τη θερμή έκλυση με νερό	288
Διάγραμμα 5.39. Σύγκριση ρυθμού αποπτητικοποίησης των επιμέρους συστατικών (τροποποιημένο μοντέλο IPR) για ρυθμό θέρμανσης 10K/min για τα δείγματα (ε) λυματολάσπη E.E.Λ.X., (στ) ζωικά απόβλητα CF, (ζ) στέμφυλα, (η) αστικά απορρίμματα, πριν και μετά τη θερμή έκλυση με νερό	289
Διάγραμμα 5.40. Θεωρητικός και πειραματικός ρυθμός καύσης εξανθρακωμάτων των δειγμάτων (α) κλαδιά ελιάς, (β) πυρηνόξυλο, (γ) κληματίδες, (δ) λυματολάσπη CF, σε ρυθμό θέρμανσης 5K/min και συγκέντρωση O ₂ 21% και 6%.	294
Διάγραμμα 5.41. Θεωρητικός και πειραματικός ρυθμός καύσης εξανθρακωμάτων των δειγμάτων (ε) λυματολάσπη E.E.Λ.X., (στ) ΑΣΑ, (ζ) στέμφυλα, σε ρυθμό θέρμανσης 5K/min και συγκέντρωση O ₂ 21% και 6%.	295

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1. (α) Τμήμα της δομής της ξυλάνης, (β) δομική μονάδα της κυτταρίνης, (γ) της λιγνίνης (από Collard και Blin, 2014)	26
Εικόνα 2.2. Προταθέντες μηχανισμοί πυρόλυσης	38
Εικόνα 3.1. Δείγμα κλαδοδεμάτων ελιάς	60
Εικόνα 3.2. (α) Κλαδοτεμαχιστής, (β) Διαχωριστής Jones (riffler) (γ) Μαχαιρόμυλος, (δ) Συσκευή δονούμενων κοσκίνων	61
Εικόνα 3.3. Δείγμα πυρηνόξυλου	61
Εικόνα 3.4. Σιαγωνοτός σπαστήρας (jaw crusher) στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων	62
Εικόνα 3.5. Δείγμα κληματίδων	62
Εικόνα 3.6. Δείγμα στέμφυλων	63
Εικόνα 3.7. Δείγμα λυματολάσπης Ε.Ε.Λ.Χ	63
Εικόνα 3.8. Σφαιρόμυλος (ball mill)	64
Εικόνα 3.9. Δείγμα λυματολάσπης CF	64
Εικόνα 3.10. Δείγμα ζωικών αποβλήτων CF	65
Εικόνα 3.11. Αστικά στερεά απορρίμματα	65
Εικόνα 3.12. Πυρολυτής σταθερής κλίνης	70
Εικόνα 3.13. Παραγόμενα εξανθρακώματα (α) λυματολάσπης CF (β) λυματολάσπης Ε.Ε.Λ.Χ. και (γ) των ΑΣΑ στους 550°C	71
Εικόνα 3.14. Ο θερμοζυγός TGA6 της Perkin Elmer στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών καυσίμων	72
Εικόνα 3.15. Βασικά μέρη χρησιμοποιούμενου θερμοζυγού της Perkin Elmer (πηγή: τεχνικός οδηγός της συσκευής της εταιρείας)	72
Εικόνα 3.16. Η κατασκευασθείσα διάταξη TG/MS	77
Εικόνα 3.17. Στεγανοποίηση κάτω μέρους του θερμοζυγού	78
Εικόνα 3.18 α,β. Στεγανοποίηση άνω μέρους του θερμοζυγού	78

Εικόνα 3.19 (α) Προσαρμογή θερμαινόμενης πλάκας στο θερμοζυγό, (β) γραμμή 79 μεταφοράς

Εικόνα 3.20 (α) Θερμαινόμενη πλάκα, (β) περιγραφή μερών στο σύστημα 80 δειγματοληψίας

Εικόνα 3.21. Σύστημα εισόδου φασματογράφου μάζας 81

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1. Εκτίμηση δυναμικού αγροτικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα	21
Πίνακας 2.2. Εκτίμηση δυναμικού αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων στην Ελλάδα	22
Πίνακας 3.1. Συντελεστής μεταβλητότητας δεδομένων στοιχειακής ανάλυσης δειγμάτων για όλα τα δείγματα και για τα δείγματα μηνών από Ιούνιο έως Οκτώβριο και από Νοέμβριο έως Μάιο (Έτος 2014)	66
Πίνακας 3.2. Επαναληπτικές μετρήσεις για το δείγμα των κλαδοδεμάτων ελιάς	76
Πίνακας 3.3. Συντελεστής βαθμονόμησης των τριών αερίων H ₂ O, CO ₂ , CO στο m/z=18, 44, 28, αντίστοιχα	87
Πίνακας 3.4. Ένταση θραυσμάτων αερίων ενώσεων (% μεγίστου) και συντελεστής βαθμονόμησης (σε παρένθεση, σε mg/(A's)).	90
Πίνακας 3.5. Αντιστοίχιση κορυφών m/z με ενώσεις, σύνοψη μεθόδου ανάλυσης	91
Πίνακας 4.1. Απόκλιση πειραματικών και υπολογισμένων από το μοντέλο σημείων με χρήση παραμέτρων από προσαρμογή σε ένα ρυθμό θέρμανσης	101
Πίνακας 4.2. Απόκλιση πειραματικών και υπολογισμένων από το μοντέλο σημείων με χρήση παραμέτρων από προσαρμογή σε ένα ρυθμό θέρμανσης	103
Πίνακας 4.3. Απόκλιση πειραματικών και υπολογισμένων από το μοντέλο σημείων με χρήση παραμέτρων από ταυτόχρονη προσαρμογή στους ρυθμούς θέρμανσης 5, 10, 20, 30, 40K/min	107
Πίνακας 4.4. Απόκλιση πειραματικών και υπολογισμένων από το μοντέλο σημείων με χρήση παραμέτρων από ταυτόχρονη προσαρμογή στους ρυθμούς θέρμανσης 10, 20, 30, 40K/min	113
Πίνακας 4.5. Κινητικές παράμετροι και απόκλιση πειραματικών και υπολογισμένων από το μοντέλο σημείων με χρήση παραμέτρων από ταυτόχρονη προσαρμογή στους ρυθμούς θέρμανσης 10, 20, 30, 40K/min, για το τροποποιημένο μοντέλο IPR	114
Πίνακας 4.6. Ολική τυπική απόκλιση για δύο σενάρια διαφορετικών κινητικών παραμέτρων για την περιγραφή του ρυθμού αποπτητικοποίησης κλαδοδεμάτων ελιάς σε πέντε ρυθμούς θέρμανσης- Αντισταθμιστικό φαινόμενο	122
Πίνακας 4.7. Κινητικές παράμετροι για τα διαφορετικά προφίλ αποπτητικοποίησης (Διαγρ.4.9) του δείγματος κληματίδες- Στην αριστερή στήλη, οι τιμές για το μη αποδεκτό προφίλ.	123
Πίνακας 5.1. Προσεγγιστική ανάλυση δειγμάτων (% επί ξηρού)	133
Πίνακας 5.2. Στοιχειακή ανάλυση και θερμογόνο δύναμη δειγμάτων (% επί ξηρού)	134

Πίνακας 5.3. Χημική ανάλυση και ταξινόμηση τέφρας δειγμάτων βιομάζας (550°C)	138
Πίνακας 5.4. Δείκτες τάσης επικαθίσεων/επισκωριώσεων των δειγμάτων	138
Πίνακας 5.5. Ορυκτολογική ανάλυση τεφρών των δειγμάτων	139
Πίνακας 5.6. Περιεκτικότητα τέφρας σε ιχνοστοιχεία-βαρέα μέταλλα (mg/kg)	144
Πίνακας 5.7. Επιτρεπόμενα όρια συγκεντρώσεων ιλύων σε ιχνοστοιχεία-βαρέα μέταλλα για χρήση στη γεωργία	145
Πίνακας 5.8. Νομοθεσία διαφόρων χωρών της Ευρώπης για χρήση τέφρας βιομάζας ως λίπασμα σε αγροτικές και δασικές χρήσεις γης (Eijk et.al., 2012)	146
Πίνακας 5.9. Χημική ανάλυση και ταξινόμηση τέφρας εκχυλισμένων δειγμάτων βιομάζας (550°C)	154
Πίνακας 5.10. Δείκτες τάσης επικαθίσεων/επισκωριώσεων των εκχυλισμένων δειγμάτων	154
Πίνακας 5.11 (α). Σύγκριση ορυκτολογικής ανάλυσης τεφρών αρχικών και εκχυλισμένων δειγμάτων	155
Πίνακας 5.11 (β). Σύγκριση ορυκτολογικής ανάλυσης τεφρών αρχικών και εκχυλισμένων δειγμάτων	156
Πίνακας 5.12. Περιεκτικότητα τέφρας των εκχυλισμένων δειγμάτων σε ιχνοστοιχεία βαρέα μέταλλα (mg/kg)	158
Πίνακας 5.13. Χαρακτηριστικές παράμετροι πυρόλυσης και ποσοστό πτητικών και εξανθρακώματος των δειγμάτων βιομάζας	164
Πίνακας 5.14. Χαρακτηριστικές παράμετροι πυρόλυσης αρχικών και εκχυλισμένων δειγμάτων βιομάζας (10°C/min)	167
Πίνακας 5.15. Ποσοστό πτητικών μιγμάτων (χωρίς προκατεργασία)-Σύγκριση πειραματικής και υπολογισμένης τιμής, βάσει προσθετικότητας	175
Πίνακας 5.16. Ποσοστό πτητικών μιγμάτων (εκχυλισμένων δειγμάτων)-Σύγκριση πειραματικής και υπολογισμένης τιμής βάσει προσθετικότητας	175
Πίνακας 5.17. Απόδοση και προσεγγιστική ανάλυση εξανθρακωμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης (% επί ξηρού)	177
Πίνακας 5.18. Στοιχειακή ανάλυση (% ξ.β), τέφρα και θερμογόνος δύναμη εξανθρακωμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης	180
Πίνακας 5.19. Στοιχειακή ανάλυση (%daf) και θερμογόνος δύναμη εξανθρακωμάτων (daf) συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης	181

Πίνακας 5.20. Επίδραση θερμοκρασίας πυρόλυσης στη δομή και το pH των εξανθρακωμάτων	187
Πίνακας 5.21. Θρεπτικά συστατικά παραγόμενων εξανθρακωμάτων σε διάφορες θερμοκρασίες	190
Πίνακας 5.22. Συγκεντρώσεις των εξανθρακωμάτων σε βαρέα μέταλλα συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης-Όρια από διάφορους εθνικούς και διεθνείς οργανισμούς (mg/kg)	192
Πίνακας 5.23. Ποσοστό πτητικών προϊόντων πυρόλυσης έως 800°C (%w/w ξηρής αρχικής βιομάζας) ανά δείγμα	204
Πίνακας 5.24. Αθροιστική παραγωγή προϊόντων πυρόλυσης έως 650/800°C (Nm ³ /t ξηρής βιομάζας) και μέση τιμή ΑΘΔ	204
Πίνακας 5.25. Ποσοστιαία συμβολή ψευδοσυστατικών στην παραγωγή πτητικών ενώσεων και βαθμός προσαρμογής υπολογισμένων στα πειραματικά σημεία	207
Πίνακας 5.26. Εμβαδό καμπύλης έντασης-χρόνου (αθροιστικά για έκλυση έως 800°C) για κάθε ξυλώδες δείγμα.	207
Πίνακας 5.27. Ποσοστό πτητικών προϊόντων πυρόλυσης έως 800°C (%w/w ξηρής αρχικής βιομάζας) ανά δείγμα	210
Πίνακας 5.28. Αθροιστική παραγωγή προϊόντων πυρόλυσης έως 600/800°C (Nm ³ /t ξηρής βιομάζας) και μέση τιμή ΑΘΔ	210
Πίνακας 5.29. Εμβαδό καμπύλης έντασης-χρόνου (x10 ⁻¹¹ A.min/mg) για κάθε ξυλώδες δείγμα.	214
Πίνακας 5.30. Ποσοστό πτητικών προϊόντων πυρόλυσης έως 800°C (%w/w ξηρής αρχικής βιομάζας) ανά δείγμα	219
Πίνακας 5.31. Αθροιστική παραγωγή προϊόντων πυρόλυσης έως 600°C (Nm ³ /t ξηρής βιομάζας) και μέση τιμή ΑΘΔ	219
Πίνακας 5.32. Εμβαδό καμπύλης έντασης-χρόνου (x10 ⁻¹¹ A.min/mg) (600°C)	222
Πίνακας 5.33. Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης εξανθρακωμάτων	226
Πίνακας 5.34. Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης εξανθρακωμάτων (5°C/min) παραγόμενων υπό ρυθμό θέρμανσης 5°C/min και 100°C/min	229
Πίνακας 5.35. Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης εξανθρακωμάτων (πριν και μετά την έκπλυση της αρχικής βιομάζας προέλευσης)	233
Πίνακας 5.36. Ποσοστό τέφρας και οξειδίων καλίου, νατρίου και ασβεστίου επί του εξανθρακώματος	233

Πίνακας 5.37. Χημική ανάλυση τέφρας δειγμάτων βιομάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας καύσης (%κ.β.)	238
Πίνακας 5.38. Ανάλυση ιχνοστοιχείων τέφρας δειγμάτων βιομάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας καύσης (mg/kg)	243
Πίνακας 5.39. Τιμές κινητικών παραμέτρων (E σε kJ/mol, A σε s^{-1}) για διάφορα είδη λιγνοκυτταρικής βιομάζας στη βιβλιογραφία.	254
Πίνακας 5.40. Κινητικές παράμετροι για τα δείγματα των βιομαζών σύμφωνα με το τροποποιημένο μοντέλο IPR.	265
Πίνακας 5.41. Απόκλιση (%) κατά την ταυτόχρονη προσαρμογή του τροποποιημένου μοντέλου IPR στα πειραματικά σημεία πέντε ρυθμών θέρμανσης και κατά την πρόβλεψη σε δύο διαφορετικά θερμοκρασιακά προγράμματα εκτός των συνθηκών προσαρμογής	266
Πίνακας 5.42. Τιμές κινητικών παραμέτρων βάσει μοντέλου DAEM (κατανομή Gauss, εκτός και αν αναφέρεται αλλιώς) για διάφορα είδη βιομάζας στη βιβλιογραφία	278
Πίνακας 5.43. Κινητικές παράμετροι για τα δείγματα των βιομαζών βάσει μοντέλου DAEM	280
Πίνακας 5.44. Απόκλιση (%) κατά την ταυτόχρονη προσαρμογή για το μοντέλο DAEM στα πειραματικά σημεία πέντε ρυθμών θέρμανσης και κατά την πρόβλεψη σε ρυθμό θέρμανσης 60K/min (εκτός των συνθηκών προσαρμογής)	281
Πίνακας 5.45. Κινητικές παράμετροι για τα δείγματα των βιομαζών έπειτα από έκπλυση με νερό, σύμφωνα με το αναπτυχθέν τροποποιημένο μοντέλο IPR (σε παρένθεση οι τιμές των παραμέτρων των αρχικών, μη εκχυλισμένων, δειγμάτων)	286
Πίνακας 5.46. Τιμές κινητικών παραμέτρων (E σε kJ/mol) για την καύση εξανθρακωμάτων βιομάζας	293
Πίνακας 5.47. Κινητικές παράμετροι για την καύση των εξανθρακωμάτων των βιομαζών	296
Πίνακας 5.48. Κινητικές παράμετροι για την καύση των εξανθρακωμάτων από τα εκχυλισμένα ξυλώδη δείγματα και στέμφυλα (21% O_2)	297

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είναι γενικά παραδεκτό σε ευρωπαϊκό και διεθνές επίπεδο, ότι η αειφόρος χρήση της βιομάζας μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην αντιμετώπιση κρίσιμων ζητημάτων που αφορούν στην κλιματική αλλαγή, τη μείωση της ενεργειακής εξάρτησης και την ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού. Ταυτόχρονα, μπορεί να συμβάλλει στην εξοικονόμηση συναλλάγματος, την ανάπτυξη της οικονομίας και την απασχόληση, σε τοπικό και εθνικό επίπεδο. Σύμφωνα με έγγραφο εργασίας της Ευρωπαϊκής Επιτροπής σχετικό με την αποτίμηση του αντίκτυπου του πλαισίου πολιτικής για την ενέργεια και το κλίμα την περίοδο 2020-30 [1.1], αναμένεται η αύξηση της χρήσης της βιομάζας στον τομέα της παραγωγής θερμότητας και ηλεκτρισμού, στην κατεύθυνση κίνησης προς μία οικονομία χαμηλών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα από τα μέσα του 21^{ου} αιώνα. Η Ευρωπαϊκή Ένωση εξάλλου, στην Οδηγία 2009/28/EC [1.2] έχει θέσει ως στόχο το 20% ως μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών για την ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας από την ΕΕ-28 το 2020, αλλά και το 10% ως μερίδιο της ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) στα καύσιμα μεταφοράς. Παράλληλα, στην Οδηγία 2009/29/EK [1.3] προβλέπεται 20% μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου το 2020, σε σχέση με τα επίπεδα του 1990. Η αύξηση της χρήσης βιομάζας αναμένεται να συμβάλλει αποφασιστικά στην επίτευξη των στόχων αυτών, δεδομένου ότι περίπου τα 2/3 της πρωτογενούς παραγωγής ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην ΕΕ-28 αποδίδονται στη βιομάζα, ενώ στην Ελλάδα το ποσοστό φτάνει το 43% [1.4]. Ο εθνικός στόχος για την ενέργεια από βιομάζα το 2020, όπως αυτός εκτιμάται βάσει του σχεδίου δράσης για τις ΑΠΕ και των ορίων για την εγκατεστημένη ισχύ από βιομάζα που θέτει η ΥΑ 19598/2010, είναι οι 1745GWh ηλεκτρικής ενέργειας (ισχύς 350MW), περίπου 1.2Mtoe για τη θερμική ενέργεια και 0.6Mtoe για τις μεταφορές (Γερασίμου, 2013).

Σε συσχέτιση και με τα παραπάνω, πρέπει να επισημανθεί ότι ιδιαίτερα στην ελληνική επικράτεια υπάρχει ένα αξιοσημείωτο δυναμικό παραγωγής (βλ. και κεφάλαιο 2) διαφόρων αγροτικών υποπροϊόντων (κυρίως κλαδοδέματα από διάφορα δέντρα καθώς και διάφορα είδη άχυρων), δασικών υπολειμμάτων ή και βιομηχανικών υποπροϊόντων βιομάζας (π.χ. πυρηνόξυλο, υποπροϊόντα παραγωγής βαμβακιού, πριονίδια, κλπ) που συσσωρεύονται εποχιακά σε συγκεκριμένες περιοχές ή βιομηχανικές μονάδες. Τα υποπροϊόντα αυτά είναι στη συντριπτική τους πλειοψηφία ανεκμετάλλευτα ενεργειακά, ή καίγονται ανεξέλεγκτα σε αγρούς (Τζινευράκης et.al., 2006; Skoulou και Zabaniotou, 2006).

Πέραν όμως των προαναφερόμενων ενεργειακών ωφελειών και προσδοκιών από τη χρήση της βιομάζας, η ενεργειακή αξιοποίησή της, και ιδιαίτερα της απόβλητης βιομάζας, στην οποία επικεντρώνεται και η παρούσα διατριβή, συνδυάζεται και σχετίζεται άμεσα και με φλέγοντα ζητήματα σχετικά με τους τρόπους διαχείρισης των εν λόγω παραγόμενων παραπροϊόντων από αγροτικές, δασικές, βιομηχανικές και αστικές δραστηριότητες. Στην πυραμίδα ιεραρχίας της αειφόρου διαχείρισης των αστικών απορριμμάτων για παράδειγμα, κατά την ευρωπαϊκή στρατηγική (Οδηγία 2008/98/EK, [1.5] και τροποποίησή της COM(2015) 595 final, [1.6]), η ενεργειακή

αξιοποίησή τους προηγείται, ως επιλογή, της τελικής διάθεσης/ταφής, ακόμα και αν η τελευταία πραγματοποιείται σε σύγχρονο XYTA με αξιοποίηση βιοαερίου (Αραβώσης, 2016). Ειδικά στην τροποποιημένη Ανακοίνωση COM(2015) 595 final γίνεται λόγος για την ανάγκη σταδιακού περιορισμού της ταφής των αστικών αποβλήτων στο 10% μέχρι το 2030. Σε στενή συνάρτηση με τα παραπάνω, βρίσκονται όσα αφορούν στη διαχείριση ενός άλλου αποβλήτου, της λυματολάσπης, η παραγωγή της οποίας αυξήθηκε τα τελευταία χρόνια σε σημαντικές ποσότητες λόγω της κατασκευής των απαραίτητων βιολογικών καθαρισμών (Οδηγία 98/15/EK, [1.7]). Η ολοένα ελαττούμενη διαθεσιμότητα γης για την ταφή της, σε συνδυασμό με το εξαιρετικά περιοριστικό νομοθετικό πλαίσιο σχεδιασμού και λειτουργίας των XYTA (99/31/EK, [1.8]), οδηγούν το κόστος αυτού του τρόπου διαχείρισης σε υψηλά επίπεδα (Samolada και Zabaniotou, 2014). Επιπρόσθετα, η ίδια Οδηγία 99/31/EK στοχεύει σε κάθε περίπτωση και στην εκτροπή σημαντικού μέρους των βιοαποδομήσιμων αποβλήτων από τη διάθεσή τους σε XYTA (Καλογήρου, 2011; Fonts et.al., 2012), καθιστώντας την επιλογή για διάθεση σε XYTA μη ελκυστική.

Περαιτέρω ζητήματα τα οποία δύνανται να θεραπεύονται με την παράλληλη ενεργειακή αξιοποίηση συγκεκριμένων αποβλήτων, σχετίζονται και με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους, όπως το περιεχόμενο σε παθογόνους μικροοργανισμούς, που μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα υγείας και μετάδοσης μολυσματικών ασθενειών, αλλά και οι εκπομπές οσμών και η μόλυνση των υδροφορέων κατά την διάθεσή τους ιδιαίτερα σε αγροτικές περιοχές. Τέτοια είναι η περίπτωση απόβλητης βιομάζας, όπως οι κοπριές ζώων, αλλά και τα κρεατάλευρα (υπολείμματα σφαγείων που αποτελούνται κυρίως από εντόσθια και οστά ζώων, αγγλ. meat and bone meal ή MBM), που ενοχοποιούνται για τη διάδοση της σπογγώδους εγκεφαλοπάθειας. Η διάθεση σε χώρο υγειονομικής ταφής δεν αποτελεί επιλογή για αυτές τις περιπτώσεις, καθώς δεν καθίσταται δυνατή η καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών, σε αντίθεση με τις θερμοχημικές διεργασίες που μπορούν να το εξασφαλίσουν (Skoulou και Zabaniotou, 2007; Fryda et.al., 2007; Cascarosa et.al., 2012).

Η θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας περιλαμβάνει τις διεργασίες της καύσης, της πυρόλυσης και της αεριοποίησης και αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο τρόπο αξιοποίησης της βιομάζας, που δίνει λύσεις πάνω στα ζητήματα και τις συνοπτικά προαναφερόμενες προκλήσεις των καιρών ήτοι, το θέμα της ενεργειακής συμβολής της βιομάζας εκ' μέρους των ΑΠΕ και το ζήτημα της αειφόρου διαχείρισης και μείωσης του όγκου των παραπροϊόντων/αποβλήτων από διάφορες δραστηριότητες (αγροτικές, βιομηχανικές κλπ), ή/και μετατροπής τους σε χρήσιμα με προστιθέμενη αξία προϊόντα (Bridgwater, 2003). Με ορθή πρακτική και σχεδιασμό, η εφαρμογή των θερμοχημικών μεθόδων μετατροπής της βιομάζας δύναται να πραγματοποιηθεί με περιβαλλοντικά θετικό πρόσημο (μείωση των αερίων θερμοκηπίου και ελαττωμένες εκπομπές SO₂ και NO_x) και θετικό κοινωνικοοικονομικό αντίκτυπο (Skoulou και Zabaniotou, 2006).

Ειδικά για την ελληνική πραγματικότητα, αποτελεί ιδιαίτερα αρνητικό χαρακτηριστικό, αλλά και αντίφαση προς το αντικειμενικά ισχύον γεγονός του αξιοσημείωτου ελληνικού δυναμικού βιομάζας, ότι δεν υπάρχει ακόμη καθόλου εγκατεστημένη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από στερεή βιομάζα (από τις χώρες της ΕΕ-28, μόνο στην Κύπρο και στη Μάλτα ισχύει αυτό επίσης), αλλά μόνο από βιοαέριο σε ΧΥΤΑ απορριμμάτων ή σε μονάδες επεξεργασίας λυματολάσπης. Ταυτόχρονα, η όποια εκμετάλλευση της στερεής βιομάζας πραγματοποιείται για παραγωγή κυρίως θερμικής ενέργειας μέσω καύσης [1.9].

Η αξιολόγηση των δυνατοτήτων και η επιτυχημένη υλοποίηση αποφάσεων σχετικά με τη θερμοχημική αξιοποίηση της βιομάζας, αποτελεί ένα πολυπαραγοντικό πρόβλημα με τεχνικές, τεχνικοοικονομικές, κοινωνικοοικονομικές και περιβαλλοντικές παραμέτρους. Δεδομένων και των περιορισμένων σχετικά εφαρμογών θερμοχημικής αξιοποίησης της βιομάζας στην Ελλάδα, η παρούσα διατριβή, εστιάζοντας στην παράμετρο της απόκτησης απαραίτητης τεχνογνωσίας, φιλοδοξεί να συμβάλει στην ερευνητική περιοχή του τομέα αυτού και συγκεκριμένα αποσκοπεί:

i) στην εξέταση και την απόκτηση δεδομένων των ιδιαίτερων φυσικοχημικών και θερμικών χαρακτηριστικών που σχετίζονται με τη θερμοχημική αξιοποίηση διαφόρων ειδών στερεάς βιομάζας, συμπεριλαμβανομένης της μελέτης των προϊόντων θερμοχημικής μετατροπής της, για τα οποία υπάρχει ενδιαφέρον αλλά και έλλειψη των σχετικών δεδομένων. Τα αποτελέσματα των μελετών αυτών αποτελούν απαραίτητο προαπαιτούμενο για την παροχή κατευθύνσεων και τον περαιτέρω σχεδιασμό για την ενεργειακή αξιοποίηση του εν λόγω δυναμικού βιομάζας, την ενεργειακή αξιοποίηση, ή τη διερεύνηση εναλλακτικών χρήσεων των προϊόντων πυρόλυσης ή/και καύσης του δυναμικού αυτού, καθώς και τη διαχείριση των παραπροϊόντων από τις θερμοχημικές διεργασίες.

ii) στη βαθύτερη διερεύνηση των φαινομένων και μηχανισμών κατά τη θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας. Η διερεύνηση αυτή σχετίζεται άμεσα με τη μοντελοποίηση της κινητικής των φαινομένων αυτών και, για αυτό το λόγο, εκκινεί από την επισκόπηση και τεκμηριωμένη κριτική (ανάδειξη αδυναμιών/μειονεκτημάτων) της υφιστάμενης κατάστασης (“state of the art”) στον τομέα της μοντελοποίησης της κινητικής πυρόλυσης και καύσης. Σε δεύτερο στάδιο, επιδιώκεται η ανάπτυξη μοντέλων κινητικής που θα θεραπεύουν, κατά το δυνατόν, τις προαναφερόμενες αδυναμίες και μειονεκτήματα, με έλεγχο και σύγκριση της αποτελεσματικότητας εφαρμογής τους στη βάση των εξεταζόμενων δειγμάτων βιομάζας. Η διερεύνηση της πυρόλυσης, που αποτελεί το πρώτο στάδιο σε όλες τις διεργασίες θερμοχημικής μετατροπής, συμπληρώνεται από την παρακολούθηση της εξέλιξης των φαινομένων, συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε κατασκευασθείσα για αυτό το λόγο διάταξη συζευγμένης θερμοβαρυτομετρίας-φασματογραφίας μάζας (TG/MS). Η εν λόγω παρακολούθηση, συνοδεύεται από την “online” (στιγμιαία) ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των εκλυόμενων αερίων. Η συλλογή των πολύτιμων πληροφοριών και παραμέτρων από την κινητική ανάλυση και ανάλυση TG/MS αποτελεί, επίσης,

βασικό προαπαιτούμενο για τη μελέτη, τον τεχνικό σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση των συνθηκών και παραμέτρων λειτουργίας, για όποια μέθοδο θερμοχημικής μετατροπής επιλεγεί.

Σε ό,τι αφορά τα είδη βιομάζας της διατριβής, επιλέχθηκε να εξεταστούν οκτώ δείγματα από την Περιφέρεια Κρήτης με ικανοποιητικό ενεργειακό περιεχόμενο και τα οποία παράγονται σε αφθονία, όχι μόνο σε περιφερειακό, αλλά και σε εθνικό επίπεδο από αγροτικές, βιομηχανικές και αστικές δραστηριότητες. Τα δείγματα αυτά, που επιλέχθηκαν, επιπλέον, λόγω της έλλειψης σχετικών μελετών τουλάχιστον σε εθνικό επίπεδο, αλλά για κάποια από αυτά- και για συγκεκριμένα είδη μελετών- και σε παγκόσμιο επίπεδο, είναι:

- τα κλαδοδέματα ελιάς και το πυρηνόξυλο, ως υποπροϊόντα αγροτικών δραστηριοτήτων που σχετίζονται με την ελιά και την ελαιουργία,
- οι κληματίδες και τα στέμφυλα, ως υποπροϊόντα αγροτικών δραστηριοτήτων που σχετίζονται με την άμπελο και την οινοπαραγωγή,
- ζωικά παραπροϊόντα, όπως τα κρεατάλευρα, που παράγονται στα σφαγεία μιας βιομηχανίας αλλαντικών,
- δύο λυματολάσπες από αστικό βιολογικό καθαρισμό και από βιολογικό καθαρισμό αποβλήτων χοιροτροφικής μονάδας και,
- ένα οργανικό κλάσμα αστικών απορριμμάτων απαλλαγμένο από πλαστικά, γυαλί και μέταλλα, από επιχείρηση διαχείρισης δημοτικών στερεών απορριμμάτων.

Οι επιδιωκόμενοι στόχοι και τα αντικείμενα της παρούσας διατριβής, εξειδικεύονται και αναλύονται περαιτέρω ως εξής:

α) Μέσα από το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των αρχικών εξεταζόμενων δειγμάτων, αλλά και αυτών που προκύπτουν από την πυρόλυση και την καύση τους σε διατάξεις πυρολυτή σταθερής κλίνης και κλιβάνου αντίστοιχα, επιδιώκεται η μελέτη και αποτίμηση, σε προκαταρκτικό επίπεδο, της συμπεριφοράς των δειγμάτων κατά τη θερμοχημική μετατροπή τους, καθώς και των ιδιοτήτων των προϊόντων από αυτή, για διάφορες δυνητικές χρήσεις ή για τις δυνατότητες διάθεσης ή διαχείρισής τους. Για τη μελέτη των δυνατοτήτων βελτίωσης της συμπεριφοράς των δειγμάτων και των ιδιοτήτων των προϊόντων τους σε ενδεχόμενη καύση, επιδιώκεται επιπλέον η ανάλυση και ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων, μετά από προκατεργασία.

β) Η προσομοίωση/μελέτη των θερμοχημικών διεργασιών μετατροπής των δειγμάτων με χρήση της θερμοβαρυτομετρικής μεθόδου TGA/DTG αποτελεί ένα από τους βασικότερους στόχους. Με τη μέθοδο αυτή καθίσταται δυνατή η εξέταση των φαινομένων των ανωτέρω διεργασιών, υπό κινητικά ελεγχόμενο καθεστώς, αφαιρώντας έτσι την εμπλοκή και σύμπραξη παραγόντων μεταφοράς θερμότητας ή μάζας στα αποτελέσματα. Ο στόχος είναι η διεξαγωγή με τη μέθοδο αυτή σειράς πειραμάτων για την αποτύπωση των σημαντικών παραμέτρων θερμικής αποδόμησης

των υπό εξέταση δειγμάτων, καθώς και των ποσοτικών αναλογιών σχηματισμού πτητικών/στερεών προϊόντων συναρτήσει της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων, όπως η ατμόσφαιρα αντίδρασης (ποσοστό οξυγόνου), η θερμοκρασία, ο ρυθμός θέρμανσης και η ανόργανη ύλη. Η αποτύπωση των παραμέτρων θερμικής αποδόμησης, υπό διάφορες συνθήκες, αποτελεί απαραίτητο προαπαιτούμενο για το σχεδιασμό και τη λειτουργία των μονάδων θερμοχημικής μετατροπής.

Σε μια άλλη σειρά πειραμάτων TGA/DTG, επιδιώκεται η διερεύνηση της προσθετικότητας ή συνέργειας κατά την πυρόλυση/καύση μιγμάτων των υπό εξέταση δειγμάτων, στα πλαίσια αναγκαιότητας πολυτροφοδοσίας των συστημάτων πυρόλυσης/καύσης, λόγω έλλειψης διαθεσιμότητας των πρώτων υλών καθ' όλη τη διάρκεια του έτους.

γ) Η μεθοδολογία TGA/DTG, εφαρμοζόμενη στη σειρά των προαναφερόμενων πειραματικών μετρήσεων, αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο για τη μελέτη του μηχανισμού και τη μοντελοποίηση της κινητικής πυρόλυσης των δειγμάτων βιομάζας. Η πυρόλυση, εξάλλου, αποτελεί το πρώτο βήμα και για τις υπόλοιπες θερμοχημικές διεργασίες (καύση, αεριοποίηση) και η μελέτη της κινητικής της είναι θεμελιώδης για το σχεδιασμό, τη λειτουργία, τον έλεγχο και τη βελτιστοποίηση των μονάδων μετατροπής (Vamvuka et.al., 2011; White et.al., 2011; Manara et.al., 2015). Η παρούσα διατριβή αποσκοπεί, στο σημείο αυτό, καταρχήν στην επισκόπηση και κριτική αποτίμηση των υπάρχοντων κινητικών μοντέλων πυρόλυσης. Ιδιαίτερα, για το σκοπό της λεπτομερούς κριτικής αποτίμησης δύο ευρέως χρησιμοποιούμενων μοντέλων, των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων (IPR) και των κατανεμημένων ενεργειών ενεργοποίησης (DAEM), αναπτύσσεται πρωτότυπος αλγόριθμος εκτέλεσής τους (σε κώδικα Matlab[®]) και αναδεικνύονται τα πλεονεκτήματα, αλλά και οι αδυναμίες στην εφαρμογή τους. Σε δεύτερο στάδιο, εκκινώντας από τη διαπίστωση των μειονεκτημάτων και αδυναμιών των υπάρχοντων μοντέλων κατά την αποτίμησή τους, η παρούσα διατριβή αποσκοπεί στην ανάπτυξη πρωτότυπου αλγορίθμου, σε κώδικα Matlab[®], ενός προτεινόμενου τροποποιημένου μοντέλου των παράλληλων ανεξάρτητων αντιδράσεων, το οποίο έχει ως κυριότερα χαρακτηριστικά i) την ευελιξία επιτυχούς εφαρμογής του σε ποικιλία δειγμάτων βιομάζας διαφορετικής προέλευσης και χημικής πολυπλοκότητας, όπως τα υπό εξέταση δείγματα της διατριβής, και με μικρή/ικανοποιητική μαθηματική απόκλιση πειραματικών και υπολογιζόμενων από το μοντέλο μετρήσεων, ii) τη ρύθμιση μικρού αριθμού παραμέτρων (των ελάχιστων δυνατών) για σημαντικό εύρος πειραματικών συνθηκών και με ικανοποιητική ταχύτητα σύγκλισης και iii) τη δυνατότητα αποτελεσματικής πρόβλεψης εκτός των πειραματικών συνθηκών προσαρμογής και ιδιαίτερα στα λεγόμενα βηματικά (stepwise) θερμοκρασιακά προγράμματα. Περαιτέρω στοιχεία, σε συνοπτική μορφή, σχετικά με τα πλεονεκτήματα και τις αδυναμίες που θεραπεύει το προτεινόμενο μοντέλο, σε σύγκριση και με τα υπάρχοντα, δίνονται στην τελευταία ενότητα των συμπερασμάτων της διατριβής.

Χρησιμοποιώντας επίσης τις πειραματικές μετρήσεις στη διάταξη TGA/DTG για τις καύσεις εξανθρακωμάτων υπό διαφορετικές οξειδωτικές συνθήκες, η παρούσα διατριβή αποσκοπεί συμπληρωματικά στην ανάπτυξη μοντέλου καύσης των εξανθρακωμάτων, ως το δεύτερο βασικό στάδιο, πέραν της πυρόλυσης, στη μοντελοποίηση διεργασιών που εμπεριέχουν τον οξειδωτικό παράγοντα. Προς επίτευξη του σκοπού αυτού, αναπτύσσεται ένας πρωτότυπος αλγόριθμος (κώδικας Matlab[®]) για τη μοντελοποίηση της κινητικής θερμικής μετατροπής των εξανθρακωμάτων, συναρτήσει των συνθηκών της οξειδωτικής ατμόσφαιρας. Το προτεινόμενο μοντέλο αντλεί παραδοχές από δύο ευρέως αποδεκτά μοντέλα καύσης εξανθρακωμάτων (Varhegyi et.al., 1996b; Kristiansen, 1995), περιλαμβάνει μικρό αριθμό παραμέτρων προς ρύθμιση και επιδεικνύει πολύ ικανοποιητική προσαρμογή στα δεδομένα των υπό εξέταση εξανθρακωμάτων.

δ) Για τη βαθύτερη διερεύνηση της διεργασίας της πυρόλυσης, με εφαρμογή στα υπό εξέταση δείγματα της διατριβής, δημιουργήθηκε πρωτότυπη διάταξη (TG/MS), με κατασκευή κατάλληλου συνδέσμου και πραγματοποίηση διαφόρων τροποποιήσεων σε δύο υπάρχουσες συσκευές θερμοβαρυτομετρίας και φασματογράφου μάζας στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων. Σε δεύτερο στάδιο και μετά την επίλυση ζητημάτων που σχετίζονται με τον έλεγχο, τη βελτιστοποίηση και την αξιολόγηση της λειτουργίας της, η διάταξη βαθμονομήθηκε με χρήση οξαλικού ασβεστίου και πρότυπων αερίων βαθμονόμησης, ώστε να είναι δυνατή η ποσοτικοποίηση της έκλυσης των μονίμων αερίων (συμπεριλαμβανομένων των υδρογονανθράκων χαμηλού μοριακού βάρους) και του νερού. Με την κατασκευή της εν λόγω διάταξης TG/MS επιδιώκεται: i) η παρακολούθηση της εξέλιξης και των φαινομένων της πυρόλυσης συναρτήσει της θερμοκρασίας από την άποψη της “online” (στιγμιαίας) ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης των εκλυόμενων αερίων των εξεταζόμενων δειγμάτων. ii) η συσχέτιση και επιβεβαίωση ορισμένων δεδομένων της κινητικής της πυρόλυσης, μέσω των δεδομένων έκλυσης των αερίων. iii) η εξαγωγή του ποιοτικού και ποσοτικού προφίλ έκλυσης των αερίων χαμηλού μοριακού βάρους, του νερού, αλλά και των συμυκνώσιμων ενώσεων με υπολογισμό, iv) ο υπολογισμός των ποσοτήτων των εν λόγω ενώσεων ή ομάδων ενώσεων με ολοκλήρωση στο χρόνο συναρτήσει της θερμοκρασίας, v) η εκτίμηση της θερμαντικής αξίας του παραγόμενου αερίου πυρόλυσης, vi) η εξαγωγή του ποιοτικού προφίλ διαφόρων βαρύτερων ενώσεων (μεμονωμένων ή ομάδων) με προστιθέμενη αξία και η ποσοτική σύγκριση ανάμεσα στα δείγματα.

Η ποσοτική ανάλυση των εκλυόμενων αερίων κατά την εφαρμογή της μεθόδου TG/MS, δίνει την εικόνα της δυναμικής της πυρόλυσης των εξεταζόμενων δειγμάτων από την άποψη της ποσότητας των παραγόμενων προϊόντων συναρτήσει της θερμοκρασίας. Κατ’ αυτόν τον τρόπο δύναται να γίνει σύγκριση και με αντίστοιχα δεδομένα που παράγονται σε άλλες διατάξεις υπό παρόμοιες θερμοκρασιακές συνθήκες και ρυθμούς θέρμανσης. Το γεγονός της σύγκρισης δεν είναι εφικτό για τις περιπτώσεις που η θερμική μέθοδος TG/MS χρησιμοποιείται μόνο για ποιοτική ανάλυση, που αποτελούν και τη συντριπτική πλειοψηφία στη βιβλιογραφία σε ό,τι

αφορά παρόμοια είδη βιομάζας, ενώ για ορισμένα από τα εξεταζόμενα είδη δεν υπάρχουν καθόλου αντίστοιχα δεδομένα. Τέλος, η δημιουργηθείσα βάση δεδομένων του προφίλ εκλυόμενων ενώσεων των υπό εξέταση δειγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως είσοδος σε ευρύτερα μοντέλα πρόβλεψης των παραγόμενων προϊόντων πυρόλυσης βιομάζας, συναρτήσει της σύστασης και των συνθηκών της διεργασίας.

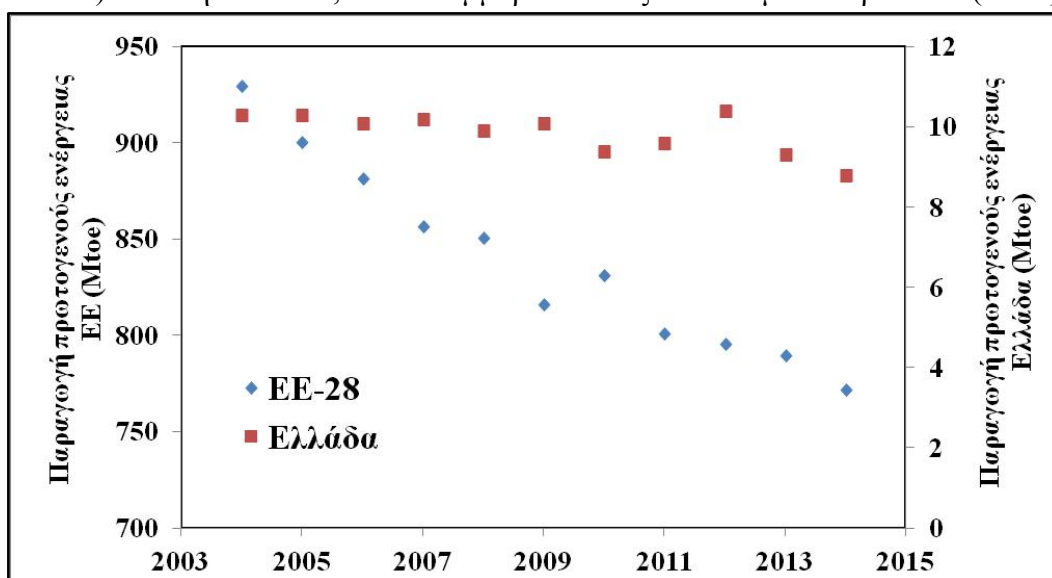
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Η Ενεργειακή Κατάσταση στην Ευρωπαϊκή Ένωση και το Δυναμικό Βιομάζας στην Ελλάδα

Στην Ενότητα αυτή, αποτυπώνεται και σχολιάζεται η εικόνα των βασικών παραμέτρων εξέτασης της ενεργειακής κατάστασης στην Ευρωπαϊκή Ένωση, σε ταυτόχρονη σύγκριση με τα αντίστοιχα δεδομένα της Ελλάδας, βάσει των τελευταίων διαθέσιμων στοιχείων από την Ευρωπαϊκή Στατιστική Υπηρεσία (Eurostat).

2.1.1 Παραγωγή Πρωτογενούς Ενέργειας στην ΕΕ-28

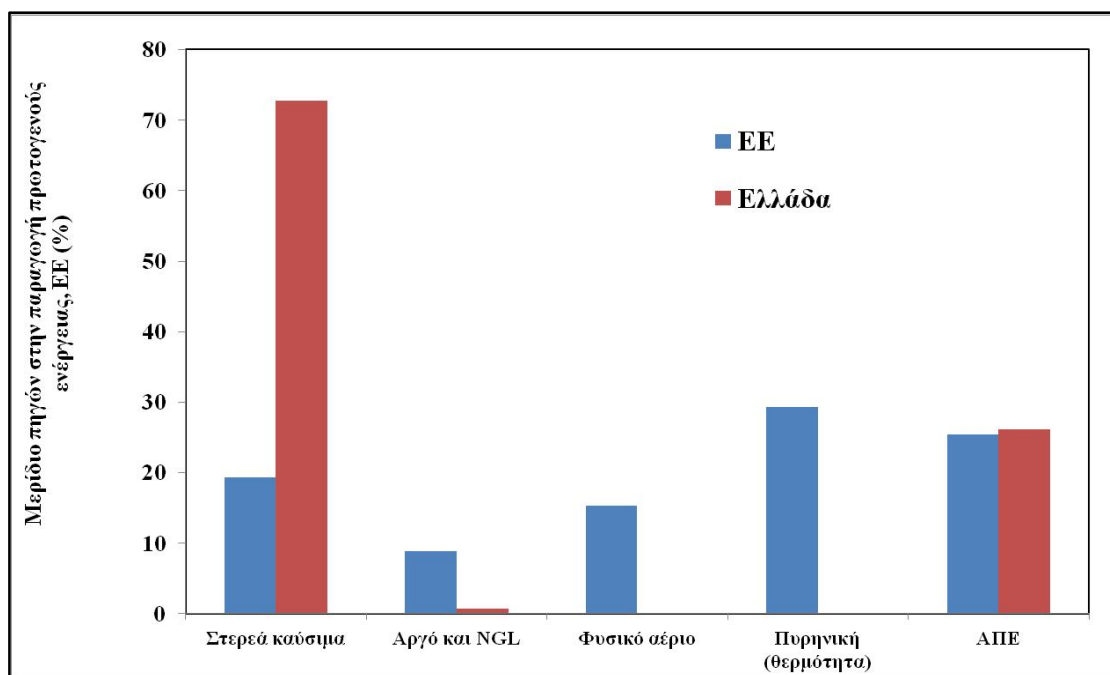
Στο παρακάτω Διάγραμμα 2.1 δίνεται η εξέλιξη της παραγωγής πρωτογενούς ενέργειας τα τελευταία 11 έτη (2004-2014) στην Ευρωπαϊκή Ένωση των 28 (εφεξής ΕΕ-28) και στην Ελλάδα, σε εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου (Mtoe).



Διάγραμμα 2.1. Εξέλιξη παραγωγής πρωτογενούς ενέργειας σε Ελλάδα και ΕΕ-28 (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.1])

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, η παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας μειώθηκε κατά τη δεκαετία αυτή, τόσο στην ΕΕ-28 όσο και στην Ελλάδα. Η μείωση αυτή είναι συνεχής κατά το χρονικό διάστημα της δεκαετίας για την ΕΕ, με εξαίρεση το έτος 2010 για την ΕΕ-28, κατά το οποίο σημειώθηκε ανάκαμψη από την οικονομική κρίση, και ανέρχεται στο 17.0% και 14.5% για ΕΕ-28 και Ελλάδα αντίστοιχα. Σύμφωνα με τη Eurostat, η πτώση αυτή οφείλεται τουλάχιστον εν μέρει, στην εξάντληση των αποθεμάτων πρώτων υλών, ή/και στη θεώρηση των παραγωγών ενέργειας ότι η εκμετάλλευση των περιορισμένων πηγών ενέργειας καθίσταται μη οικονομική. Το μερίδιο της Ελλάδας στην ΕΕ-28 στην παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας το 2014 ήταν 1.14%, περίπου όσο και το μερίδιο του ΑΕΠ της χώρας σε αυτό της ΕΕ-28 (1.3% σε τρέχουσες τιμές).

Στο παρακάτω ραβδόγραμμα (Διάγραμμα 2.2) δίνεται η κατανομή της παραγωγής πρωτογενούς ενέργειας ανά είδος/πηγή ενέργειας για ΕΕ-28 και Ελλάδα το 2014.

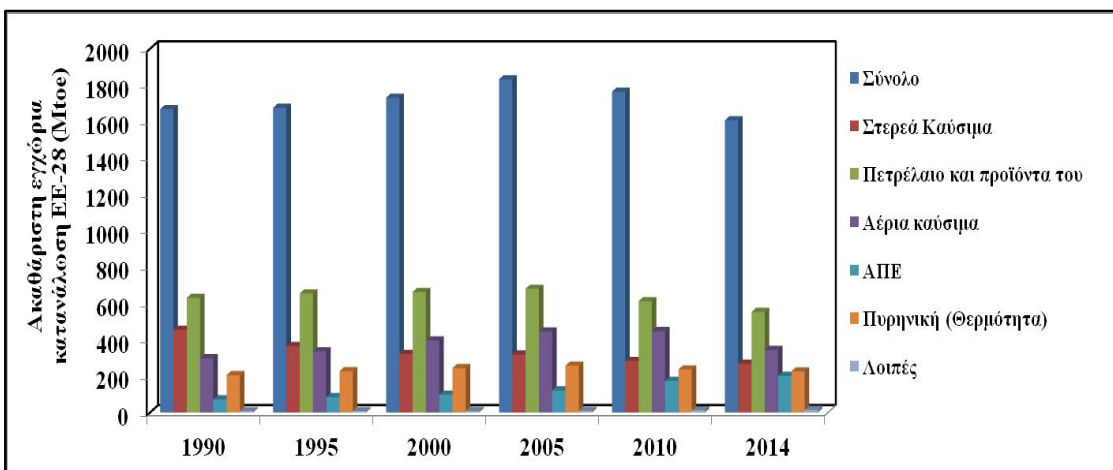


Διάγραμμα 2.2: Συμβολή πηγών ενέργειας στην παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας το 2014 (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.2])

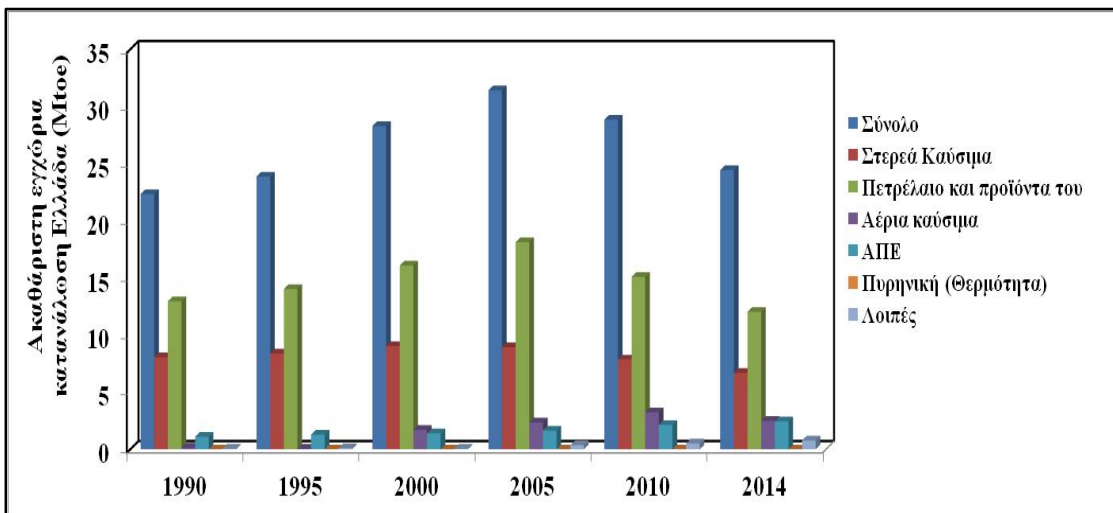
Η κατανομή της παραγωγής πρωτογενούς ενέργειας με βάση τις πηγές, διαφέρει σημαντικά μεταξύ των κρατών της ΕΕ. Είναι χαρακτηριστικά υψηλό, για παράδειγμα, το μερίδιο της πυρηνικής ενέργειας στη Γαλλία (κοντά στο 81%), ενώ στους υδρογονάνθρακες το μεγαλύτερο μερίδιο κατέχει η Δανία, με ποσοστό που φτάνει το 52%. Το μερίδιο παραγωγής πρωτογενούς ενέργειας στην Ελλάδα από στερεά καύσιμα (72.7%), κυρίως γαιάνθρακες, είναι από τα πιο υψηλά στην Ευρώπη με πολύ υψηλότερη τιμή από το μέσο όρο της ΕΕ, ενώ αντίστροφη συγκριτικά είναι η εικόνα για την ενέργεια από υδρογονάνθρακες. Σε ό,τι αφορά στις ΑΠΕ, η Ελλάδα συμβαδίζει με τα ποσοτικά δεδομένα του μέσου όρου της ΕΕ-28 για το μερίδιο στην παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας (26.1% έναντι 25.4% της ΕΕ-28).

2.1.2 Ακαθάριστη Εγχώρια Κατανάλωση και Ενεργειακή Εξάρτηση

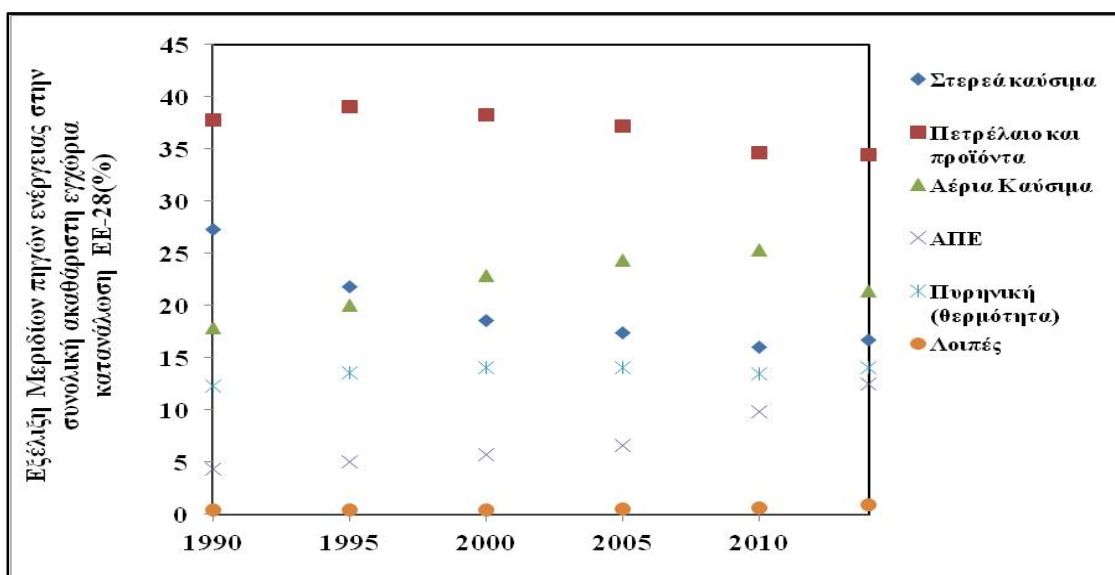
Η ακαθάριστη εγχώρια κατανάλωση σχετίζεται με την ικανοποίηση της συνολικής εσωτερικής ενεργειακής ζήτησης μιας χώρας και περιλαμβάνει την καθεαυτή κατανάλωση του ενεργειακού τομέα, τις απώλειες κατανομής ενέργειας και μετασχηματισμού, καθώς και την τελική κατανάλωση ενέργειας (βιομηχανία, μεταφορές, νοικοκυριά, τριτογενής τομέας). Στα παρακάτω ραβδογράμματα (Διαγράμματα 2.3-2.6) αποτυπώνεται η εξέλιξη της ακαθάριστης εγχώριας κατανάλωσης από το 1990-2014 ανά πηγή ενέργειας, καθώς και το μερίδιο των πηγών στην κατανάλωση αυτή, για την ΕΕ-28 και την Ελλάδα.



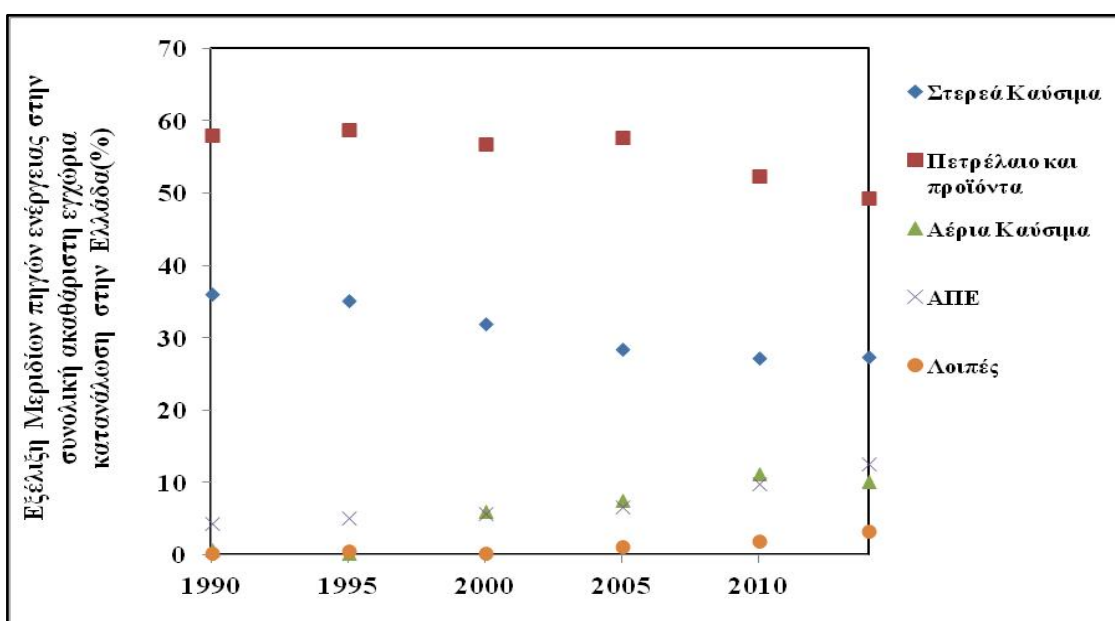
Διάγραμμα 2.3: Εξέλιξη ακαθάριστης εγχώριας κατανάλωσης (Mtoe) σε ΕΕ-28 (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.1])



Διάγραμμα 2.4: Εξέλιξη ακαθάριστης εγχώριας κατανάλωσης (Mtoe) στην Ελλάδα (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.1])



Διάγραμμα 2.5: Εξέλιξη μεριδίου πηγών ενέργειας στην ακαθάριστη εγχώρια κατανάλωση στην ΕΕ-28 (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.1])

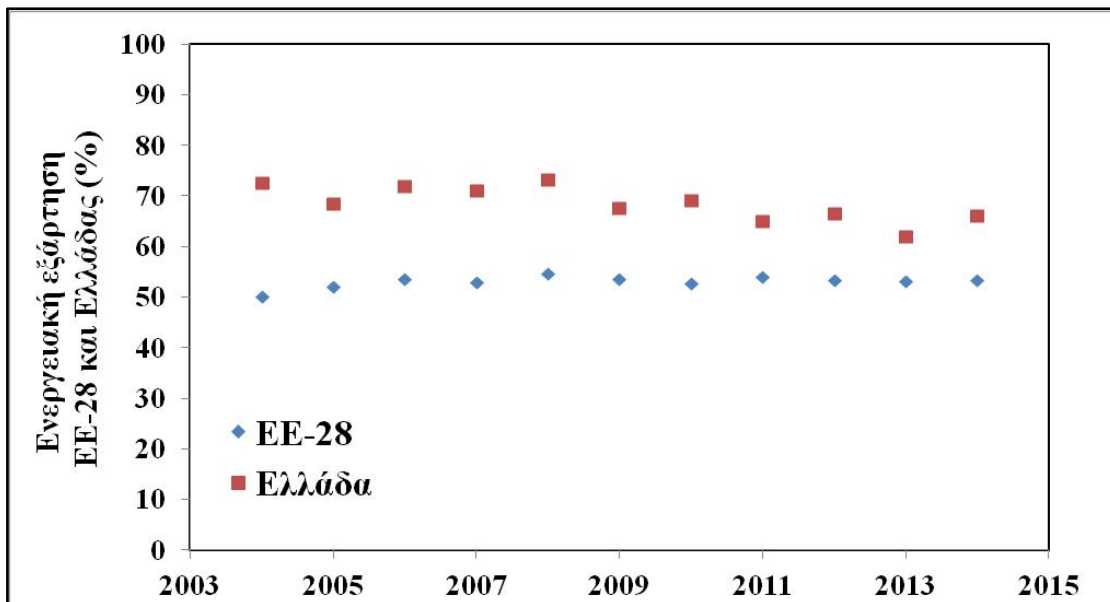


Διάγραμμα 2.6: Εξέλιξη μεριδίου πηγών ενέργειας στην ακαθάριστη εγχώρια κατανάλωση στην Ελλάδα (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.1])

Όπως συμπεραίνεται από τα Διαγράμματα 2.3 και 2.4, η εν λόγω κατανάλωση έχει αυξητική τάση για τις πενταετίες από το 1990 έως το 2005, ενώ εμφανίζεται μειούμενη μετά, για τα χρονικά διαστήματα 2005-2010 και 2010-2014, και αυτό ισχύει τόσο για την ΕΕ-28, όσο και για την Ελλάδα. Ακριβέστερα, με εξέταση των στοιχείων των επιμέρους ετών, η αντιστροφή της τάσης στην ΕΕ-28 ξεκινάει από το 2008 και μετέπειτα, εξαιτίας κυρίως της χαμηλότερης οικονομικής δραστηριότητας οφειλόμενης στην οικονομική κρίση και όχι λόγω κάποιας ριζικής αλλαγής στη διαχείριση της ενεργειακής κατανάλωσης (σύμφωνα με τη Eurostat). Παρόμοια δεδομένα ισχύουν για την αντιστροφή και για την Ελλάδα, αλλά με μεγαλύτερη

ένταση, λόγω του ισχυρότερου αντίκτυπου της οικονομικής κρίσης. Τα μερίδια των πηγών ενέργειας στην κατανάλωση διαφέρουν ριζικά ανάμεσα στις χώρες της ΕΕ-28, γεγονός που αποδίδεται στο ριζικά διαφορετικό μίγμα πηγών ενέργειας για την πρωτογενή παραγωγή (Ενότητα 2.1.1), αλλά και στη ριζικά διαφορετική διάρθρωση των οικονομιών των χωρών. Το κοινό χαρακτηριστικό της ΕΕ-28, ως σύνολο, και της Ελλάδας έγκειται πάντως στη μείωση του μεριδίου των πετρελαϊκών προϊόντων και των στερεών καυσίμων, καθώς και στη σταθερά αυξητική συνεισφορά των ΑΠΕ, στο σύνολο της ακαθάριστης εγχώριας κατανάλωσης για το διάστημα έως το 2014. Επιπλέον, το πετρέλαιο (και τα προϊόντα του) ως πηγή ενέργειας καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μερίδιο στην κατανάλωση τόσο για την περίπτωση της ΕΕ-28, όσο και για την Ελλάδα.

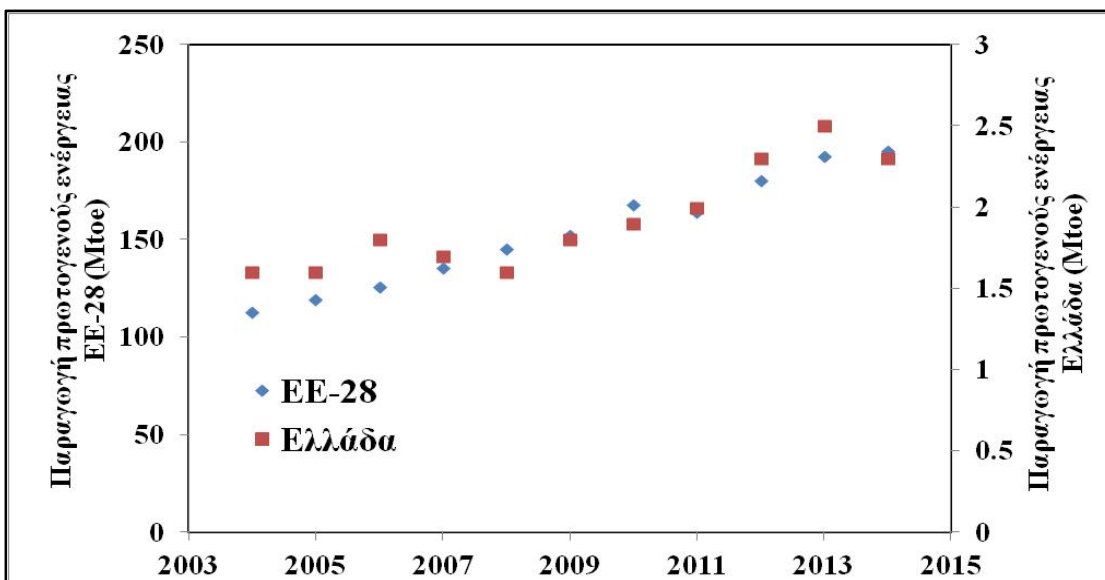
Στο παρακάτω Διάγραμμα 2.7 αποτυπώνεται η εξέλιξη της ενεργειακής εξάρτησης της ΕΕ-28 και της Ελλάδας, που ορίζεται ως το ποσοστό των καθαρών εισαγωγών της ενέργειας προς την ακαθάριστη εγχώρια κατανάλωση (περιλαμβάνονται τα καύσιμα δεξαμενόπλοιων). Είναι φανερό ότι η ενεργειακή εξάρτηση της ΕΕ-28 από τις εισαγωγές, αλλά ακόμα περισσότερο της Ελλάδας, είναι ισχυρή, ενώ ειδικά για την ΕΕ-28 βαίνει αυξανόμενη την τελευταία δεκαετία έως το 2014. Με λεπτομερέστερη ανάλυση των στοιχείων, συμπεραίνεται ότι η ενεργειακή εξάρτηση της ΕΕ-28 είναι μεγαλύτερη από το πετρέλαιο (87.4%), ενώ για την Ελλάδα είναι από το πετρέλαιο (99.8%) αλλά και το φυσικό αέριο (99.3%), με την εξάρτηση από τα στερεά καύσιμα να είναι, όπως θα αναμενόταν, αμελητέα (2.9%).



Διάγραμμα 2.7. Ενεργειακή εξάρτηση Ελλάδας και ΕΕ-28 και χρονική εξέλιξή της (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.3])

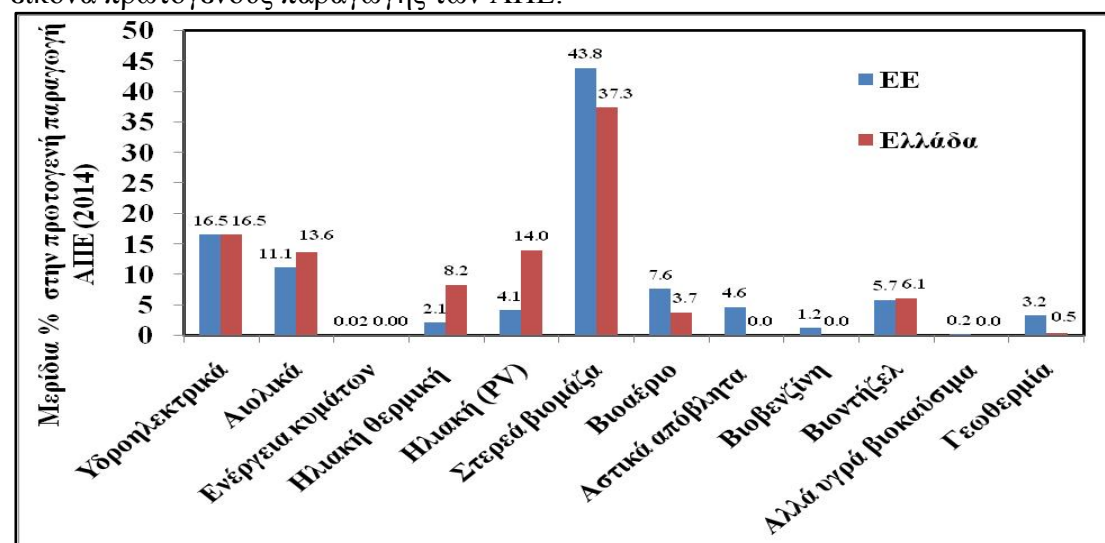
2.1.3 Η Συνεισφορά και η Κατανομή των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ)

Στο παρακάτω Διάγραμμα 2.8, αποτυπώνεται η παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας των ΑΠΕ και η αυξητική τάση της (κατά μέση τιμή) κατά την περίοδο 2004-2014, τόσο για την ΕΕ-28 όσο και για την Ελλάδα. Το μερίδιο των ΑΠΕ στη συνολική παραγωγή το 2014, ήταν 25.4% και 26.1% για την ΕΕ-28 και την Ελλάδα αντίστοιχα.



Διάγραμμα 2.8. Πρωτογενής παραγωγή ενέργειας των ΑΠΕ
(επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.1])

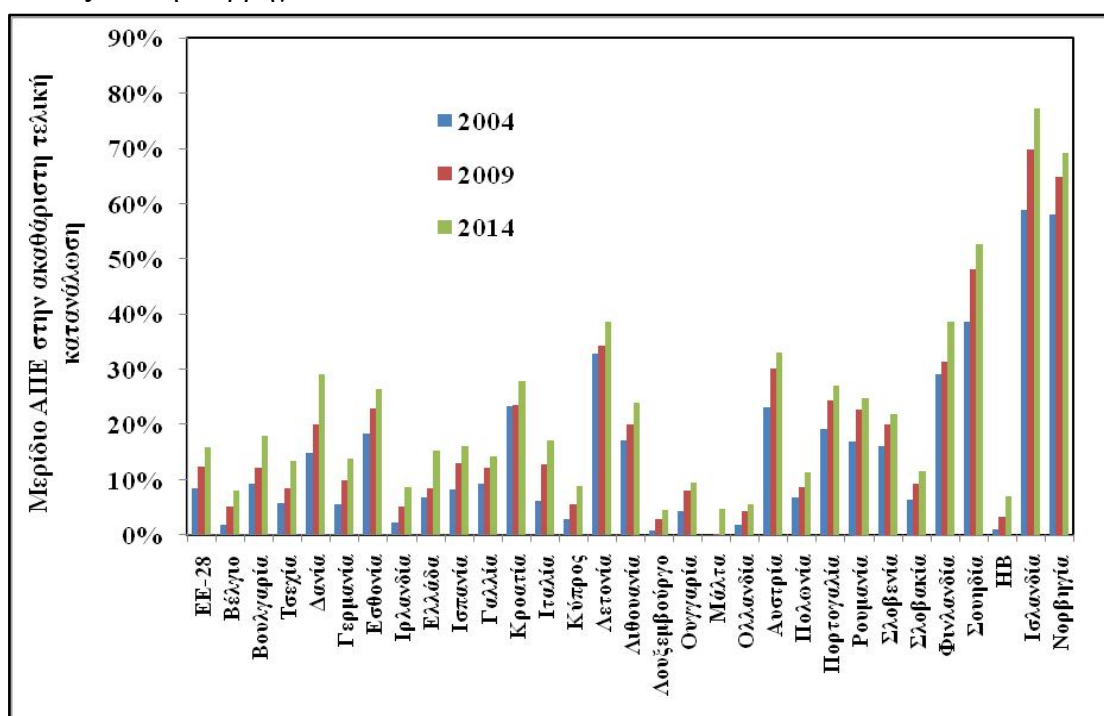
Το μερίδιο των επιμέρους ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο σύνολο των ΑΠΕ αποτυπώνεται στο παρακάτω ραβδόγραμμα (Διάγραμμα 2.9) και δείχνει την αποφασιστική συμβολή της βιομάζας, ως άθροισμα στερεάς βιομάζας, βιοαερίου, ανανεώσιμων αστικών αποβλήτων και όλων των υγρών βιοκαυσίμων, στη συνολική εικόνα πρωτογενούς παραγωγής των ΑΠΕ.



Διάγραμμα 2.9: Μερίδιο επιμέρους ΑΠΕ στο σύνολο της πρωτογενούς παραγωγής ΑΠΕ για το 2014 (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.1])

Στην ΕΕ-28 το ποσοστό αυτό ανέρχεται στο 63.1%, με τη στερεά βιομάζα και τα ανανεώσιμα αστικά απόβλητα να αθροίζουν το 48.4%, ενώ για την Ελλάδα τα αντίστοιχα ποσοστά είναι 47.1% και 37.3%, σαφώς χαμηλότερα από το μέσο όρο της ΕΕ-28. Και στην περίπτωση αυτή το χρησιμοποιούμενο μίγμα των ΑΠΕ διαφέρει σημαντικά από χώρα σε χώρα εντός της ΕΕ-28, λόγω και των διαφορετικών κλιματικών συνθηκών, αλλά και των διαφοροποιήσεων στη γεωγραφία και τους φυσικούς πόρους (Eurostat).

Δεδομένου ότι οι στόχοι της ΕΕ-28 (όπως αποτυπώνονται στις Οδηγίες και αλλού), σχετικά με τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, εκφράζονται κυρίως με όρους ακαθάριστης τελικής κατανάλωσης, δηλαδή της ενέργειας για τον τελικό χρήστη, μη συμπεριλαμβανομένων των απωλειών από διάφορες χρήσεις και μετατροπές, έχει ενδιαφέρον η αποτύπωση της εικόνας αυτής για τις χώρες της ΕΕ-28 και το κατά πόσον αυτές είναι κοντά στην επίτευξη των στόχων που έχουν τεθεί. Στο Διάγραμμα 2.10 αποτυπώνεται η εξέλιξη του μεριδίου των ΑΠΕ (όλες οι μορφές συνολικά), στη συνολική ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας για όλες τις χώρες της ΕΕ-28, καθώς και τη Νορβηγία και Ισλανδία.

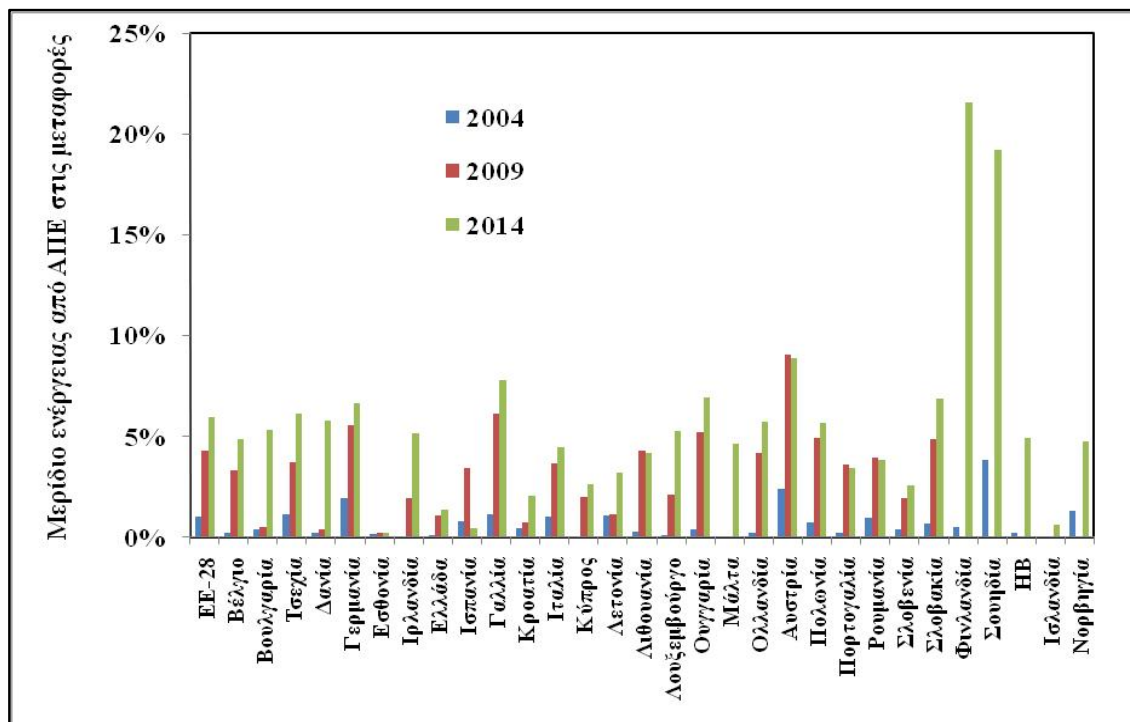


Διάγραμμα 2.10: Μεριδίο ΑΠΕ στην ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.4])

Ο στόχος για το ποσοστό αυτό στην ΕΕ-28 το 2020, έχει τεθεί από την Οδηγία 2009/28/ΕΚ στο 20%, αν και οι επιμέρους, ανά κράτος, στοχεύσεις στην ΕΕ-28 διαφέρουν μεταξύ του 13-49% (για την Ελλάδα είναι το 18%). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, πολλές χώρες, ιδίως οι Σκανδιναβικές, έχουν ήδη ξεπεράσει το στόχο, ενώ και η Ελλάδα (15.3%) δεν απέχει πολύ από την επίτευξή του. Το αντίστοιχο ποσοστό στην ΕΕ-28 είναι στο 16.0%, ενώ χαρακτηριστικά υψηλό είναι το ποσοστό

χωρών γειτονικών της ΕΕ-28, αλλά εκτός αυτής, της Νορβηγίας (64.2%) και της Ισλανδίας (60.9%) το 2014.

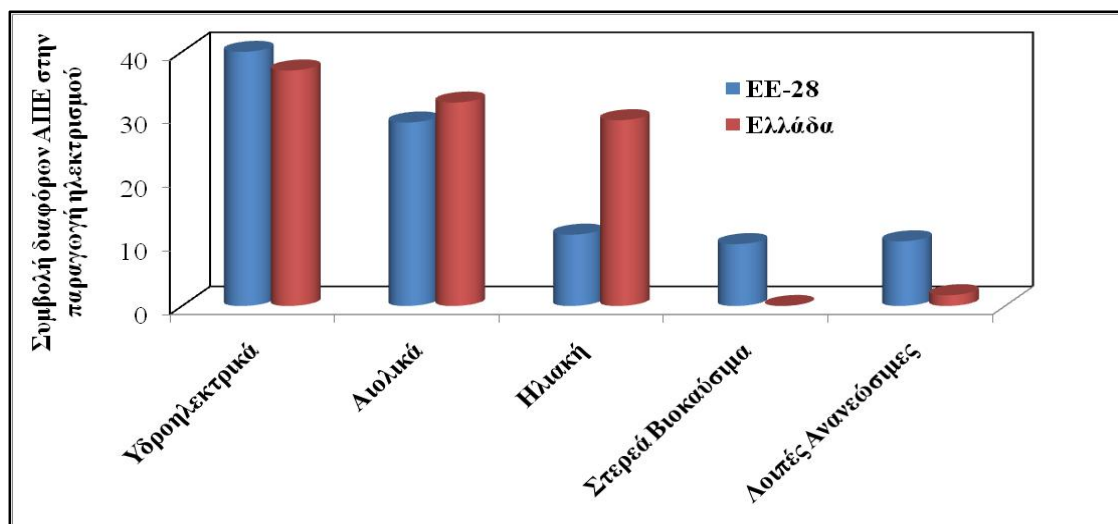
Στο Διάγραμμα 2.11 αποτυπώνεται το μερίδιο των ΑΠΕ στο σύνολο της κατανάλωσης ενέργειας, στον τομέα των μεταφορών για τον οποίο η ίδια προαναφερόμενη Οδηγία έχει θέσει ως στόχο για το 2020 το 10%, στόχος που ισχύει για όλα τα κράτη.



Διάγραμμα 2.11: Μερίδιο ΑΠΕ στον τομέα των μεταφορών (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.4])

Η εικόνα εδώ δεν είναι αντίστοιχα ικανοποιητική με την προηγούμενη, καθώς το σχετικό μερίδιο στην ΕΕ-28 είναι στο 5.9%, απέχοντας από το στόχο, ενώ στην Ελλάδα (1.4%), η απόσταση από το στόχο είναι πάρα πολύ μεγάλη. Και σε αυτήν την περίπτωση, τα Σκανδιναβικά κράτη (Φινλανδία, Σουηδία) έχουν ξεπεράσει κατά πολύ το στόχο.

Στο Διάγραμμα 2.12 δίνεται αναλυτικά η συμβολή των διάφορων μορφών ΑΠΕ στην παραγωγή ηλεκτρισμού στην ΕΕ-28 και την Ελλάδα το έτος 2014. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η εικόνα της Ελλάδας σχετικά με αυτή της ΕΕ-28 είναι όμοια στον τομέα των υδροηλεκτρικών και των αιολικών, αλλά διαφέρει ριζικά στον τομέα της ηλιακής ενέργειας (προφανώς λόγω ευνοϊκού κλίματος). Η μεγαλύτερη και σημαντικότερη διαφοροποίηση, όμως, παρουσιάζεται στον τομέα των στερεών βιοκαυσίμων, καταδεικνύοντας το μεγάλο κενό στην αξιοποίησή τους για παραγωγή ηλεκτρισμού (0% έναντι 9.7% στην ΕΕ-28), παρά το υψηλό δυναμικό στην Ελλάδα. Η συνολική εγκατεστημένη ισχύς από βιομάζα στην Ελλάδα προέρχεται μόνο από τις μονάδες βιοαερίου, ανερχόμενη συνολικά στα 43.5MW (2011) και όχι, ακόμη, από



Διάγραμμα 2.12: Μερίδιο διάφορων μορφών ΑΠΕ στην παραγωγή ηλεκτρισμού (επεξεργασία στοιχείων Eurostat: [2.5])

στερεά βιομάζα. Οι στόχοι για την παραγωγή ηλεκτρισμού από βιομάζα είχαν τεθεί στα 200MW για το 2014, και στα 350MW για το 2020 (Στοιχεία ΥΠΕΚΑ, [2.6]).

Τέλος, σε ό,τι αφορά το μερίδιο της ενέργειας από ΑΠΕ για θέρμανση και ψύξη, η εικόνα της Ελλάδας είναι πολύ ικανοποιητική, με το ποσοστό να φτάνει το 2014 το 26.9%, ενώ της ΕΕ-28 το 17.7%. Και στις δύο περιπτώσεις, η εξέλιξη του μεριδίου βαίνει σταθερά αυξανόμενη από το 2008 και μετέπειτα, με το μερίδιο να μεταβάλλεται κατά 88.2% στην Ελλάδα και κατά 34.9% στην ΕΕ-28 (Eurostat, [2.5]).

Κλείνοντας την επισκόπηση των σημαντικότερων ενεργειακών παραμέτρων για την κατάσταση στην ΕΕ-28 και την Ελλάδα, αξίζει να επισημανθεί ότι η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θέσει ενεργειακούς και κλιματικούς στόχους και πιο μακροπρόθεσμους από το 2020, για τους οποίους γίνεται λόγος στην Ενότητα αυτή αλλά και στην Εισαγωγή. Έτσι, για το 2030 τέθηκε στόχος για μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου κατά 40% σε σχέση με το 1990, για αύξηση του μεριδίου των ΑΠΕ στην ενέργεια στο 27%, για αύξηση της ενεργειακής απόδοσης κατά 27-30%, καθώς και για διασύνδεση της ηλεκτρικής ενέργειας σε ποσοστό 15%. Για το 2050 ο αντίστοιχος στόχος για τη μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου είναι στο 80-95% (Ενεργειακός χάρτης πορείας για το 2050, [2.7]).

2.1.4 Τύποι και Δυναμικό Βιομάζας στην Ελλάδα

Ο όρος βιομάζα χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τον Eugene Adam, ο οποίος αναφερόταν στο σύνολο των ζώντων οργανισμών από τα πέντε βασίλεια της βιολογίας: φυτά, ζώα, μύκητες, πρωτίστα και μονήρη (Βάμβουκα, 2009). Σύμφωνα με την Οδηγία 2001/77/ΕΚ της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ενσωμάτωση στο Ν. 3468/2006), ως βιομάζα ορίζεται «το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των προϊόντων, αποβλήτων και υπολειμμάτων που προέρχονται από τη γεωργία (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών

και των ζωικών ουσιών), τη δασοκομία και τις συναφείς βιομηχανίες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων».

Η βιομάζα αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας υπό την έννοια ότι συνιστά, ή προέρχεται έμμεσα, από τη μετασχηματισμένη από τα φυτά, μέσω της διεργασίας της φωτοσύνθεσης, ηλιακή ενέργεια, με πρώτες ύλες το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα που αφθονούν στη φύση. Στη βιβλιογραφία συναντώνται πολλών ειδών κατηγοριοποιήσεις της βιομάζας, στην πράξη πάντως η βιομάζα μπορεί να ταξινομηθεί καταρχήν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: στη βιομάζα που παράγεται από ενεργειακές καλλιέργειες και στις υπολειμματικές μορφές της που παράγονται από ανθρώπινες δραστηριότητες επεξεργασίας της πρωτογενούς φυτικής και ζωικής βιομάζας. Η δεύτερη κατηγορία στην οποία επικεντρώνει και η παρούσα διατριβή, περιλαμβάνει διαφόρων ειδών υπολείμματα/απόβλητα βιομάζας:

- **Αγροτικά υπολείμματα:** Παράγονται στον αγρό και μπορούν είτε να παραμένουν σε αυτόν μετά την ετήσια συγκομιδή της σοδειάς (π.χ. φύλλα, στελέχη, καρποί και λοιπά υπολείμματα από δημητριακά, ρύζι, αραβόσιτο, βαμβάκι, καπνό, ζαχαρότευτλα), είτε αποτελούν υπολείμματα από πολυετή φυτά, όπως κλαδοδέματα διαφόρων δέντρων και αμπελιών
- **Ζωικά απόβλητα (κοπριά και απόβλητα σφαγείων):** Περιλαμβάνουν απόβλητα κτηνοτροφίας (κοπριά κυρίως) από πτηνοτροφεία, χοιροστάσια και βουστάσια. Στα ζωικά απόβλητα συγκαταλέγονται επίσης και τα προερχόμενα κατάλοιπα ζώων από τα σφαγεία
- **Δασικά υπολείμματα:** Περιλαμβάνουν κατά κύριο λόγο τα υπολείμματα υλοτομίας (φλοιοί, κλαδιά, φύλλα, θάμνοι, βελόνες κωνοφόρων κλπ) που παραμένουν στο έδαφος του δάσους, αλλά και αυτά από τις αραιώσεις νεαρών δένδρων, καθώς και υλικό από τη βλάστηση υπο-ορόφου
- **Αγροτοβιομηχανικά απόβλητα:** Πρόκειται για υπολείμματα από γεωργικές βιομηχανίες, όπως αλευροβιομηχανίες, βιομηχανίες ρυζιού, αραβόσιτου, εκκοκκιστήρια βάμβακος, οινοποιεία, βιομηχανίες επεξεργασίας φρούτων, ελαιολάδου, πυρηνέλαιου καθώς και βιομηχανίες προϊόντων ξύλου (π.χ. πριονιστήρια, μονάδες κατασκευής επίπλων)
- **Δημοτικά-αστικά απόβλητα:** Περιλαμβάνονται τα αστικά στερεά απορρίμματα και συγκεκριμένα το βιοαποδομήσιμο κλάσμα τους, όπως κυρίως όλα τα είδη χαρτιού, το ξύλο, τα υπολείμματα τροφών (ζυμώσιμα) και διάφορα άλλα οργανικά. Περιλαμβάνονται επίσης και τα βιο-στερεά, όπως οι λυματολάσπες από βιολογικούς καθαρισμούς.

Η εκτίμηση του δυναμικού για τα διάφορα είδη βιομάζας είναι μια δύσκολη διαδικασία, κυρίως λόγω των προβλημάτων ακριβούς καταγραφής για τα στοιχεία των πρώτων υλών, αλλά και λόγω της εξάρτησης της διαθεσιμότητας των υλών αυτών προς παραγωγή ενέργειας, από γεωγραφικούς, τεχνικοοικονομικούς και κοινωνικούς παράγοντες, καθώς και από απρόβλεπτες φυσικές μεταβολές (Χρήστου, 2013). Κατ' επέκταση, για τους ίδιους λόγους στη σχετική βιβλιογραφία συναντώνται

σημαντικές αποκλίσεις στην εκτίμηση του εν λόγω δυναμικού, λόγω διαφορετικών παραδοχών από τους ερευνητές.

Στη συνέχεια, πραγματοποιείται καταγραφή του διαθέσιμου δυναμικού ανά τύπο υπολειμματικής βιομάζας στην Ελλάδα, που αποτελεί ποσοστό του θεωρητικού δυναμικού. Το θεωρητικό δυναμικό είναι η μέγιστη δυνατή ποσότητα ενέργειας αντιστοιχούσα στις παραγόμενες ποσότητες πρώτων υλών σε μια συγκεκριμένη περιοχή. Το διαθέσιμο δυναμικό λαμβάνει υπόψη τους τοπικούς περιορισμούς (κυρίως γεωγραφικούς) για την απόληψη μιας θεωρητικά διαθέσιμης ποσότητας, καθώς και τις τυχόν υπάρχουσες ανταγωνιστικές χρήσεις των πρώτων υλών (π.χ. άχυρο ως χρήση και για ζωοτροφή).

Αγροτικά υπολείμματα

Κυρίαρχη θέση, ως προς τις παραγόμενες ποσότητες στην Ελλάδα, έχουν τα υπολείμματα που προέρχονται από διάφορα είδη δημητριακών (κυρίως άχυρο), όπως ρύζι, σιτάρι, κριθάρι, καλαμπόκι, βρώμη, τα υπολείμματα από βαμβάκι όπως κυρίως τα στελέχη βάμβακος, αλλά και τα κλαδοδέματα αμπελώνων, καθώς και διαφόρων δέντρων όπως ελιές, ροδακινιές, πορτοκαλιές, αμυγδαλιές, λεμονιές, κερασιές, κλπ (Project Eubionet, 2003 [2.9]). Στον Πίνακα 2.1 δίνεται η εκτίμηση του δυναμικού αγροτικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα, όπως υπολογίστηκε με εξαγωγή των στοιχείων για τις πρώτες ύλες από τη Eurostat (δεδομένα 2014), αλλά και την Εθνική Στατιστική Υπηρεσία, καθώς και τις παρακάτω παραδοχές:

- Αναλογία προϊόντος/υπολείμματος 0.9 για τα δημητριακά, 1.6 για την ελαιοκράμβη, 3.3 για τον ηλιάνθο. (Panoutsou et.al., 2009). Τα στοιχεία των ποσοτήτων των πρώτων υλών (δεδομένα 2014) έχουν ανακτηθεί από τη Eurostat [2.8].
- Απόδοση κλαδοδεμάτων αμπελιών στο 1.5t/ha (Panoutsou et.al., 2009) και στο 1.95t/ha για τα κλαδοδέματα ελιάς (Project Eubionet, 2003 [2.9]). Το δυναμικό από τα ελαιόδεντρα είναι πολύ μεγάλο στην Ελλάδα, κατατάσσοντας τη χώρα στην τρίτη θέση μετά την Ισπανία και την Ιταλία (Eurostat, [2.10]). Αξίζει να επισημανθεί ότι πολύ μεγάλες είναι και οι ποσότητες που παράγονται ιδιαίτερα στην Περιφέρεια Κρήτης, ανερχόμενες στους 200000 τόνους (Τζινευράκης et.al., 2006). Τα στοιχεία για τους αμπελώνες είναι από την έκδοση της Γεωργικής Στατιστικής της Ελλάδος από την ΕΛΣΤΑΤ [2.11].
- Μεγάλες ποσότητες υπάρχουν επίσης σε ό,τι αφορά υπολείμματα (στελέχη κυρίως) από βαμβάκι. Τα στοιχεία για την παραγωγή του βαμβακιού είναι από τη Eurostat [2.8], ενώ έχει θεωρηθεί αναλογία προϊόντος/υπολείμματος= 0.5 (Project Eubionet, 2003, [2.9]).
- Μέση διαθεσιμότητα αγροτικών υπολειμμάτων (λόγω κυρίως ανταγωνιστικότητας χρήσης) στο 0.53 (Project Eubionet, 2003 [2.9]). Ενδεικτικά, η διαθεσιμότητα των υπολειμμάτων δημητριακών είναι πολύ

χαμηλότερη, λόγω κυρίως της χρήσης του άχυρου για ζωοτροφή, ευρισκόμενη κατά μέση τιμή στο 15%, ενώ των κλαδοδεμάτων πολύ υψηλότερη (80% και άνω).

- Η μέση κατώτερη θερμογόνοος δύναμη των αγροτικών υπολειμμάτων θεωρήθηκε στα 16.5GJ/t (Wright et.al., 2009)

Πίνακας 2.1. Εκτίμηση δυναμικού αγροτικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα

	Ποσότητα (t ή ha)	Υπόλειμμα (t)	Μέση διαθεσιμότητα	Ενέργεια (Mtoe)
Δημητριακά (σύνολο, t)	$4.55 \cdot 10^6$	$5.05 \cdot 10^6$	0.53	
Ηλίανθος (t)	$2.18 \cdot 10^5$	$1.36 \cdot 10^5$		
Ελαιοκράμβη (t)	$1.38 \cdot 10^3$	$4.18 \cdot 10^2$		
Αμπελώνες (ha)	$1.26 \cdot 10^5$	$1.89 \cdot 10^5$		
Ελιές (ha)	$7.05 \cdot 10^5$	$1.37 \cdot 10^6$		
Σπόροι βαμβακιού (ha)	$7.97 \cdot 10^5$	$1.59 \cdot 10^6$		
Σύνολο		$8.35 \cdot 10^6$	$4.42 \cdot 10^6$	1.7

Το εκτιμώμενο δυναμικό ανέρχεται επομένως σε πάνω από 1.7Mtoe (ενδεχομένως να φτάνει και τα 2Mtoe λαμβάνοντας υπόψη και τα υπόλοιπα αγροτικά υπολείμματα που υπάρχουν σε πολύ μικρότερες ποσότητες), τιμή κοντά σε αυτή των Panoutsou et.al., 2009. Το εκτιμώμενο από τους τελευταίους ερευνητές αντίστοιχο δυναμικό σε όλη την Ευρώπη των 27 ανέρχεται στα 32.7Mtoe.

Δασικά υπολείμματα

Η Ελλάδα διαθέτει 3903×10^3 εκτάρια δασικών εκτάσεων και συνολικά 6539×10^3 εκτάρια συμπεριλαμβανομένων των ξυλωδών μη δασικών εκτάσεων, εκ' των οποίων το 77.5% των δασικών εκτάσεων είναι δημόσιας ιδιοκτησίας. Η παραγωγή υπολειμμάτων (roundwood) εκτιμάται για το έτος 2013 στα $1196 \times 10^3 \text{ m}^3$ (Eurostat, [2.12]). Λαμβάνοντας υπόψη μέση πυκνότητα $0.8 \text{ m}^3/\text{t}$ (πλατύφυλλα δέντρα κυρίως, (Project Eubionet, 2003 [2.9]) και θερμογόνο δύναμη 20 MJ/kg , το δυναμικό υπολογίζεται στα 0.46Mtoe. Οι Panoutsou et.al., 2009 υπολογίζουν το διαθέσιμο δυναμικό των δασικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα στα 0.52Mtoe, κοντά στην τιμή των 0.54Mtoe που αναφέρουν για το τεχνικά διαθέσιμο οι Boukis et.al., 2009, καθώς και σε αυτή των Ericsson και Nilsson, 2006 (0.48Mtoe). Στην ΕΕ-27 το αντίστοιχο δυναμικό υπολογίζεται στα 50.8Mtoe (Panoutsou et.al., 2009).

Αγροτοβιομηχανικά απόβλητα

Τα απόβλητα από τις βιομηχανίες επεξεργασίας ξύλου εκτιμώνται στους 590kt ετησίως, αντιστοιχούντα σε 0.25-0.28Mtoe διαθέσιμης ενέργειας (Panoutsou et.al 2009). Στον παρακάτω Πίνακα 2.2 αποτυπώνονται οι εκτιμώμενες παραγόμενες ποσότητες από διάφορα είδη αγροτικών αποβλήτων προερχόμενα από βιομηχανική επεξεργασία (στοιχεία ποσοτήτων από Project Eubionet, 2003 [2.9]) και γίνεται ο υπολογισμός του δυναμικού σε ενέργεια.

Πίνακας 2.2. Εκτίμηση δυναμικού αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων στην Ελλάδα

	Ποσότητα (t)	Εκτιμώμενη Κατ. Θερμογόνος Δύναμη (GJ/t)	Ενέργεια (Mtoe)
Πυρηνόξυλο	423110	19	0.19
Υπολείμματα εκκοκκιστηρίων βάμβακος	132079	17	0.05
Φλοιός Ρυζιού	30311	16	0.01
Πυρήνες ροδάκινου	6400	19	0.003
Κελύφη καρυδιών	1842	18	0.0008
Σύνολο			0.261

Ένα τμήμα των παραγόμενων ποσοτήτων των αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί εναλλακτικά για ζωοτροφή, συνεπώς τα 0.261Mtoe αποτελούν το μέγιστο διαθέσιμο ποσό ενέργειας εφόσον δε γίνουν οι εναλλακτικές αυτές χρήσεις. Το μεγαλύτερο ποσοστό για τα αγροτοβιομηχανικά απόβλητα προέρχεται από το πυρηνόξυλο, και εδώ αξίζει να επισημανθεί το σημαντικό μερίδιο

από την Περιφέρεια Κρήτης με παραγωγή 104000t περίπου ετησίως, πυρηνόξυλου (Βάμβουκα, 2016).

Δημοτικά-αστικά απόβλητα

Τα δημοτικά στερεά απορρίμματα που προέρχονται από τα νοικοκυριά της Ελλάδας ανήλθαν σε 5.6Mt για το έτος 2012 (Eurostat, [2.13]). Υποθέτοντας ένα ποσοστό οργανικών 70% (χωρίς γυαλί, πλαστικά, μέταλλα, αδρανή), όπως είναι η περίπτωση του εξεταζόμενου στη διατριβή σύμμεικτου από τους πράσινους κάδους, και θερμογόνο δύναμη του οργανικού κλάσματος 14GJ/t, το δυναμικό των απορριμμάτων ισοδυναμεί σε ενέργεια με 1.3Mtoe. Στην έρευνα των Panoutsou et.al., 2009 γίνεται εκτίμηση του βιοδιασπώμενου κλάσματος των απορριμμάτων στα 2.94Mt και της παραγωγής ενέργειας μέσω καύσης και μέσω του παραγόμενου βιοαερίου στους ΧΥΤΑ, στα 0.6Mtoe (θεώρηση 0.5Mtoe από 1.6Mt απορριμμάτων προς καύση). Λόγω των αντίστοιχων οδηγιών της ΕΕ για ελάττωση της διάθεσης των απορριμμάτων σε ΧΥΤΑ, η συμβολή στην παραγωγή ενέργειας από το βιοαέριο αναμένεται να ελαττωθεί τα επόμενα χρόνια. Η Ελλάδα (στοιχεία έτους 2011) ανακυκλώνει το 18% των απορριμμάτων, ενώ το υπόλοιπο οδηγείται προς τους ΧΥΤΑ όταν το αντίστοιχο ποσοστό στην ΕΕ-27 είναι 40% για ανακύκλωση και κομποστοποίηση και 37% για ταφή, ενώ το υπόλοιπο 23% αξιοποιείται για παραγωγή ενέργειας (Αραβώσης, 2016).

Σε ό,τι αφορά συγκεκριμένα τη μονάδα διαχείρισης των διαδημοτικών στερεών απορριμμάτων των Χανίων (ΔΕΔΙΣΑ), από όπου λήφθηκε και το δείγμα του σύμμεικτου της παρούσας διατριβής, ισχύουν τα εξής: Η ετήσια παραγόμενη ποσότητα στο κλάσμα του σύμμεικτου χωρίς το περιεχόμενο σε γυαλί, πλαστικά, μέταλλα και αδρανή, αντιστοιχεί σε περίπου 50000 τόνους. Η κατώτερη θερμογόνο δύναμη (Κ.Θ.Δ.) του συγκεκριμένου κλάσματος των απορριμμάτων, εκτιμήθηκε μέσω της τιμής της ανώτερης θερμογόνο (Α.Θ.Δ, Πίνακας 5.2) και της ανάλογης συσχέτισης Α.Θ.Δ. και Κ.Θ.Δ. (Toscano και Pedretti, 2009), στα 14.4MJ/kg. Κατά συνέπεια, το θεωρητικό ενεργειακό δυναμικό αντιστοιχεί σε 720TJ/έτος που είναι 38.7 φορές περίπου μεγαλύτερο (για υποτιθέμενη απόδοση 35% σε ηλεκτρική ενέργεια) από τις ανάγκες της μονάδας διαχείρισης των απορριμμάτων σε ηλεκτρισμό (6.5TJ/έτος).

Σε ό,τι αφορά στην προερχόμενη από βιολογικούς καθαρισμούς λυματολάσπη, η Ελλάδα παράγει περίπου 118600t ετησίως (Eurostat, [2.14], έτος 2012). Η Ελλάδα έχει κάνει πρόοδο στο ζήτημα της διαχείρισης της λάσπης, καθώς ενώ το 2001 σχεδόν το 98% προοριζόταν για απόθεση στους ΧΥΤΑ, το έτος 2012, σύμφωνα με τα ίδια στοιχεία της Eurostat, το 34% κατευθυνόταν στους ΧΥΤΑ, το 33.2% προς καύση και το 12% στην γεωργία, με άλλες χρήσεις να καλύπτουν το υπολειπόμενο ποσοστό. Λαμβάνοντας τα τελευταία διαθέσιμα στοιχεία της Eurostat του 2012, και για συντελεστή μετατροπής σε ενέργεια 9GJ/t (Panoutsou et.al., 2009), το δυναμικό ενέργειας των παραγόμενων ποσοτήτων λάσπης ισοδυναμεί με 0.025Mtoe.

Σε ό,τι αφορά συγκεκριμένα τη μονάδα βιολογικού καθαρισμού των Χανίων, από όπου ελήφθη το δείγμα της αχώνευτης λυματολάσπης (λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ) της παρούσας διατριβής, ισχύουν τα εξής: Η ετήσια παραγόμενη ποσότητα λυματολάσπης είναι περίπου 2000t (σε ξηρή βάση). Με εκτιμώμενη κατώτερη θερμογόνο δύναμη 13.5MJ/kg, η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί ενεργειακά σε 27TJ/έτος. Το ποσό ενέργειας αυτό, για υποτιθέμενη απόδοση σε ηλεκτρική ενέργεια 35%, είναι, ενδεικτικά, 7.3 φορές μεγαλύτερο από τις ετήσιες ενεργειακές ανάγκες της μονάδας του βιολογικού σε ηλεκτρισμό (1.3TJ/έτος).

Ζωικά απόβλητα

Στην Ελλάδα, η παραγωγή ζωικών αποβλήτων είναι ιδιαίτερα μεγάλη καθώς η κτηνοτροφία είναι ανεπτυγμένη, με τη μεγαλύτερη ποσότητα των αποβλήτων να προέρχεται κυρίως από τα πουλικά και τα πρόβατα (Skoulou και Zabaniotou, 2007; Vlyssides et.al., 2014). Υπάρχουν επίσης βουστάσια κυρίως στη Βόρεια Ελλάδα, πολλά χοιροτροφεία τα οποία κατανέμονται ισάριθμα σε όλη τη χώρα, ενώ τα πτηνοτροφεία δραστηριοποιούνται κυρίως σε τρεις νομούς (Ζαφείρης, 2016). Τα ζωικά απόβλητα διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, αυτά που προέρχονται από την κοπριά των ζώων και εκείνα που αποτελούν υπολείμματα από τις βιομηχανίες παραγωγής κρέατος. Η συνήθης πρακτική διαχείρισής της κοπριάς από τους αγρότες είναι η χρήση της ως λίπασμα, ή η απλή απόθεση στους αγρούς. Άλλη συνήθης μέθοδος μετατροπής των αποβλήτων αυτών είναι η αναερόβια χώνευση, με προϊόν το βιοαέριο, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ηλεκτρισμό και θερμότητα. Η εκτίμηση του ενεργειακού δυναμικού από την κοπριά ζώων παρουσιάζει σημαντικές διαφορές στη βιβλιογραφία. Υπάρχουν εκτιμήσεις για 13.9Mt ετησίως (Skoulou και Zabaniotou, 2007) με ενεργειακό ισοδύναμο (μέσω της παραγωγής μεθανίου) στα 1.2 Mtoe, εκτιμήσεις για 17.5Mt ετησίως και ισχύ καυσίμου 369MW (Ζαφείρης, 2016), ενώ κατά άλλους (Vlyssides et.al., 2014) το δυναμικό είναι μεγαλύτερο ανερχόμενο σε 27.2Mt με επαγόμενο υπολογισμό απόληψης θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας (μέσω μεθανίου) στα 2.3Mtoe. Αξίζει πάντως να επισημανθεί ότι η εκμετάλλευση των ζωικών αποβλήτων κοπριάς για παραγωγή βιοαερίου είναι βιώσιμη μόνο για τις μονάδες μεσαίας-μεγάλης κλίμακας, όπου η παραγωγή μπορεί να είναι σημαντική και αποκεντρωμένη (Skoulou και Zabaniotou, 2007). Αντιθέτως, υπάρχουν επιτυχημένες μελέτες περιπτώσεων για καύση κοπριάς διαφόρων ζώων σε μονάδες μικρής κλίμακας όπου, ενίοτε με κατάλληλο έλεγχο των εκπομπών, έχει επιτευχθεί ενεργειακή αξιοποίηση μιγμάτων των καυσίμων αυτών με άλλα ξυλώδη, με επιτρεπτές εκπομπές ρύπων, ακόμα και σε περιπτώσεις με μεγαλύτερη συμμετοχή/αναλογία της κοπριάς στο μίγμα (Edstrom et.al., 2011).

Η δεύτερη κατηγορία των ζωικών αποβλήτων περιλαμβάνει τα υπολείμματα/μέρη των ζώων από τα σφαγεία (κόκκαλα, δέρμα, ιστοί ζώων κλπ), που δεν προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση. Λόγω της επικινδυνότητάς τους για μετάδοση μολυσματικών ασθενειών και της συνεπακόλουθης Οδηγίας της ΕΕ (808/2003), ο

ενδεδειγμένος τρόπος διαχείρισης για το μεγάλο δυναμικό αυτών των αποβλήτων είναι η καύση, που επιφέρει καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών με παραγωγή ενέργειας. Στην Ελλάδα, καταγράφεται δυναμικό παραγωγής ζωικών παραπροϊόντων περίπου 268000t, εκ' των οποίων οι 151000t διατίθενται για καύση (ενεργειακό ισοδύναμο 0.05Mtoe για θερμογόνο 15GJ/t) σε καυστήρες εγκεκριμένων σφαγείων, ενώ περίπου 88000t διατίθενται σε ειδικούς χώρους ταφής μετά από προεπεξεργασία (Skoulou και Zabaniotou, 2007).

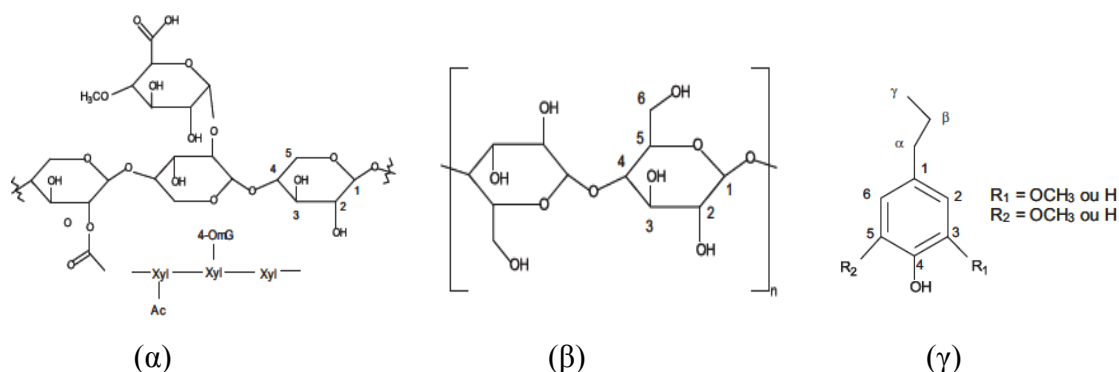
Σε ό,τι αφορά συγκεκριμένα στις παραγόμενες ποσότητες ζωικών αποβλήτων της παρούσας διατριβής από τη βιομηχανία αλλαντικών CretaFarms, αυτές συνίστανται σε περίπου 225t/έτος παραγόμενων ζωικών αποβλήτων, υπό τη μορφή των υπολειμμάτων των ζώων από το σφαγείο και σε 2900t/έτος ξηρής ύλης από την πρωτοβάθμια επεξεργασία του βιολογικού της βιομηχανίας. Εκτιμώντας την κατώτερη θερμογόνο δύναμη της λυματολάσπης CF σε 16.6MJ/kg, το θεωρητικό ενεργειακό περιεχόμενο της ανέρχεται σε 48TJ/έτος. Αντίστοιχα, για τα ζωικά απόβλητα, και για κατώτερη θερμογόνο δύναμη 14.5MJ/kg, το θεωρητικό ενεργειακό δυναμικό υπολογίζεται σε 3.3TJ/έτος. Δεδομένης της αφθονίας, γενικά στην Κρήτη, αλλά και της άμεσης διαθεσιμότητας σε πυρηνόξυλο (από κοντινό εργοστάσιο), το θεωρητικό ενεργειακό δυναμικό ενός μίγματος καυσίμων πυρηνόξυλου: λυματολάσπης σε αναλογία 70:30 (με μέση υπολογιζόμενη κατώτερη θερμογόνο στα 18.6MJ/kg), μπορεί να ανέλθει σε 180TJ/έτος. Ενδεικτικά, οι ενεργειακές ανάγκες της βιομηχανίας ανέρχονται σε 740TJ/έτος με το 92.4% αυτών να αφορούν ανάγκες σε θερμότητα και το υπόλοιπο σε ηλεκτρισμό. Συνεπώς, το θεωρητικό ενεργειακό δυναμικό της λυματολάσπης CF αντιστοιχεί στο 7% της αναγκαίας θερμικής ενέργειας ή στο 29.7% της αναγκαίας ηλεκτρικής (υποθέτοντας απόδοση σε ηλεκτρική 35%). Οι αντίστοιχες τιμές για τα άλλα ζωικά απόβλητα είναι 0.5% και 2%, ενώ για το μίγμα πυρηνόξυλου και λυματολάσπης CF (70:30) είναι 26% και 111% αντίστοιχα.

2.2. Πυρόλυση Βιομάζας

2.2.1. Βασικές Αρχές

Η πυρόλυση της βιομάζας είναι η θερμοχημική διεργασία κατά την οποία αποσυντίθεται η οργανική μήτρα με θέρμανση απουσία οξυγόνου, προς παραγωγή διαφόρων αερίων, υγρών (βιοέλαιο) και στερεών ενώσεων (εξανθράκωμα). Η θερμική συμπεριφορά και τα παραγόμενα προϊόντα κατά τη διεργασία της πυρόλυσης, που περιλαμβάνει και ετερογενείς χημικές αντιδράσεις, είναι πρώτιστα εξαρτώμενη από τη σύσταση της βιομάζας. Για αυτό το λόγο, δίνεται παρακάτω μία σύνοψη των βασικών, αλλά και των δευτερευόντων συστατικών της βιομάζας.

Η βιομάζα αποτελείται κυρίως από τρεις ομάδες φυσικών πολυμερικών υλικών (βιοπολυμερή), τις ημικυτταρίνες, την κυτταρίνη και τη λιγνίνη. Η αναλογία αυτών των ομάδων διακυμαίνεται ευρύτατα, ανάλογα με το υλικό και την προέλευση της βιομάζας (Vassilev et.al., 2012). Οι ημικυτταρίνες είναι άμορφες δομές, γραμμικά πολυμερή με διακλαδώσεις στις πολυμερικές αλυσίδες τους, που προκύπτουν από διάφορα μονομερή σάκχαρα, όπως ξυλόζη, μανόζη, γαλακτόζη, γλυκόζη και αραβινόζη. Είναι επομένως ετερογενείς πολυσακχαρίτες, αλλά με μεταβαλλόμενη σύσταση, αφού σχηματίζονται με ένωση διαφόρων εξοζών και πεντοζών. Στο γεγονός ότι το τελικό πολυμερές διαφέρει αναλόγως της αναλογίας/συμμετοχής των μονομερών σακχάρων, οφείλεται και η ετερογένεια ως προς τη σύστασή της και η ποικιλομορφία της, ακόμα και ανάμεσα στα ίδια είδη βιομάζας. Ο βαθμός πολυμερισμού των ημικυτταρινών είναι 100-200 δομικές μονάδες, ενώ περιέχουν και υπολείμματα απλών σακχάρων. Η πιο συχνά απαντώμενη στη φύση μορφή ημικυτταρίνης (που χρησιμοποιείται και ως πρότυπο ερευνητικά για τη μελέτη της θερμικής αποδόμησης της ημικυτταρίνης) είναι η ξυλάνη (Εικόνα 2.1α), ενώ υπάρχουν και άλλες ημικυτταρίνες όπως π.χ. οι γλυκομαννάνες και οι γαλακτογλυκομαννάνες (Πανόπουλος, 2005; White et.al., 2011).



Εικόνα 2.1. (α) Τμήμα της δομής της ξυλάνης, (β) δομική μονάδα της κυτταρίνης, (γ) της λιγνίνης (από Collard και Blin, 2014)

Η κυτταρίνη είναι το πιο άφθονο οργανικό υλικό στη φύση και αποτελεί το βασικό συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτών. Από απόψεως χημικής δομής είναι ένας γραμμικός πολυσακχαρίτης, που αποτελείται από μονάδες D-γλυκόζης (εναλλακτικά διατυπωμένο: δύο μονάδες D-γλυκόζης συνιστούν το δισακχαρίτη κελλοβιόζη που φαίνεται στην Εικόνα 2.1.β), με μεγάλο βαθμό πολυμερισμού και μοριακό βάρος που μπορεί να φτάνει έως και 500.000. Η κυτταρίνη, σε αντίθεση με τη λιγνίνη, δε διαφέρει από απόψεως χημικής δομής ανάλογα με το είδος και την προέλευση της βιομάζας, με εξαίρεση τις διαφορές στο βαθμό πολυμερισμού, ο οποίος μπορεί να κυμαίνεται ανάλογα, από 500 έως και 10.000 δομικές μονάδες. Υπάρχει επιπλέον μια διάκριση, ανάλογα και με το βαθμό της τάξης στη δομή της, οπότε και διακρίνεται σε κρυσταλλική και άμορφη. Οι ισχυροί δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα στις ευθείες αλυσίδες διευθετούν παράλληλα τα μακρομόρια μεταξύ τους σχηματίζοντας ινίδια κυτταρίνης και προσδίδουν χημική και μηχανική αντοχή, ενώ καθιστούν την κυτταρίνη αδιάλυτη σε συνήθεις διαλύτες, όπως αραιά οξέα, οινόπνευμα, νερό, αιθέρα κλπ (White et.al., 2011; Collard και Blin, 2014).

Η λιγνίνη, σε αντίθεση με τα άλλα δύο βασικά συστατικά, δεν αποτελείται από υδατάνθρακες, αλλά είναι ένα τρισδιάστατο, με πολύπλοκη δομή και άμορφο πολυμερές, το οποίο εμφανίζεται ως πλέγμα διασταυρούμενων αρωματικών μορίων. Τα μονομερή του πολυμερούς αυτού είναι τρεις μονάδες υποκατεστημένου φαινυλοπροπανίου (κουμαριλική ομάδα H, γοαυαϊακυλική G και η συρινγκυλική S). Οι δεσμοί με τους οποίους ενώνονται οι δομικές μονάδες (ιδίως οι αιθερικοί δεσμοί των υδροξυλίων) της λιγνίνης προσδίδουν τη μεγάλη αντοχή στην αποσύνθεσή της από τους περισσότερους οργανισμούς, αλλά και στα χημικά αντιδραστήρια. Η αναλογία ανάμεσα στις μονάδες διαφέρει ανάλογα με τη βιομάζα και κατά τα ισχύοντα προαναφερόμενα για τις ημικυτταρίνες, η σύσταση της λιγνίνης είναι ετερογενής και ποικίλει ανάλογα με το είδος και την προέλευση της βιομάζας. (Πανόπουλος, 2005; White et.al., 2011; Collard και Blin, 2014).

Άλλα δευτερεύοντα συστατικά (σε ποσοστό από 1% έως και πάνω από 10%) αποτελούν οι εκχυλίσιμες σε διάφορους αδρανείς διαλύτες (όπως αιθανόλη βενζόλιο, ακετόνη κλπ.) ενώσεις, όπως λιπαρά οξέα, απλά σάκχαρα, πρωτεΐνες, λιπίδια, ρητίνες, ταννίνες και άλλες. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να επηρεάσουν τη θερμική αποδόμηση της βιομάζας και την κατανομή των προϊόντων (Guo et.al., 2010).

Η βιομάζα περικλείει επιπλέον και ένα ποσοστό ανόργανων συστατικών κυρίως κάλιο, νάτριο, φώσφορο, μαγνήσιο, ασβέστιο, πυρίτιο, χλώριο και λοιπά ιχνοστοιχεία όπως χρώμιο, νικέλιο, χαλκό, ψευδάργυρο, μόλυβδο κλπ. (βλέπε και Ενότητα 5.1 ιδιαιτέρως για τα υπό εξέταση δείγματα), που επηρεάζουν επίσης τη συμπεριφορά κατά τη θερμική αποσύνθεσή της. Το ποσοστό των ανόργανων ποικίλει ανάλογα με το είδος της βιομάζας, και σε γενικές γραμμές δύναται να κυμαίνεται από <1% (για ξυλώδη δείγματα) έως και πάνω από 30% π.χ. για λυματολάσπες και ζωικά παραπροϊόντα.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την πυρόλυση της βιομάζας, ανεξαρτήτως του είδους της, διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: στις πρωτογενείς και στις δευτερογενείς. Κατά τη θέρμανση απουσία οξυγόνου ενός σωματιδίου βιομάζας, η αύξηση της θερμοκρασίας του οδηγεί αρχικά στην απελευθέρωση της υγρασίας και κατόπιν στην προοδευτική απελευθέρωση διαφόρων πτητικών συστατικών που παράγονται από αντιδράσεις σχάσης των χημικών δεσμών στα επιμέρους συστατικά της, ημικυτταρίνη, κυτταρίνη, λιγνίνη και εκχυλίσιμες ενώσεις (Neves et.al., 2011). Οι αντιδράσεις αυτές κατηγοριοποιούνται ως πρωτογενείς και παρουσιάζουν κοινά χαρακτηριστικά και για τα τρία βασικά συστατικά της. Μπορούν να περιγραφούν μέσω τριών διαφορετικών τρόπων σχάσης ή αναδιάταξης των χημικών δεσμών κατά την πυρόλυση. Ο πρώτος τρόπος είναι ο αποπολυμερισμός (depolymerization), με τη λύση των δεσμών μεταξύ των μονομερών των συστατικών και τη συνεπακόλουθη μείωση του βαθμού πολυμερισμού, έως ότου τα παραγόμενα μόρια καθίστανται πτητικά. Ο δεύτερος τρόπος είναι οι αντιδράσεις θραυσμάτωσης με αποτέλεσμα την παραγωγή μη συμπυκνώσιμων αερίων, αλλά και μικρών οργανικών ενώσεων συμπυκνώσιμων σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ η τρίτη περίπτωση είναι η μετατροπή της βιομάζας σε στερεό εξανθράκωμα μέσω διαμοριακών ή ενδομοριακών αντιδράσεων αναδιάταξης (charring process). Τα κύρια στάδια της διεργασίας αυτής περιλαμβάνουν το σχηματισμό βενζολικών δακτυλίων και τη συνένωση των δακτυλίων αυτών προς σχηματισμό ευρύτερης πολυαρωματικής δομής. Από τις αντιδράσεις αυτές παράγεται επιπλέον νερό, ή μη συμπυκνώσιμα αέρια, όπως H_2 και CH_4 (Collard και Blin, 2014).

Η ημικυτταρίνη έχει τη χαμηλότερη θερμική σταθερότητα από όλα τα υπόλοιπα συστατικά και αποσυντίθεται κυρίως στην περιοχή $150^{\circ}C - 350^{\circ}C$. Οι αντιδράσεις που κυριαρχούν είναι θραυσμάτωσης και αφυδάτωσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με παραγωγή H_2O , CO_2 , μεθανόλης, υδροξυακεταλδεΐδης, διαφόρων οξέων και άλλων αερίων, αλλά και αντιδράσεις αποπολυμερισμού με παραγωγή πτητικών οργανικών όπως λεβογλουκοζενόνη, φουρφουράλη και φουράνια. Η καθαρή κυτταρίνη αποδομείται σε στενότερο θερμοκρασιακό εύρος, κυρίως στην περιοχή $300-400^{\circ}C$. Οι αντιδράσεις πυρόλυσής της περιλαμβάνουν θραυσμάτωση προς παραγωγή υδροξυακεταλδεΐδης και άλλων καρβονυλικών ενώσεων, οξέων και αλκοολών, καθώς και αποπολυμερισμό προς παραγωγή ανυδρογλυκοζών (π.χ. λεβογλουκοζάνης) και άλλων ενώσεων ολιγοσακχαριτών, φουρανίων και φουρφουράλης. Η λιγνίνη είναι η θερμικά πιο σταθερή ένωση, λόγω της δικτυωμένης αρωματικής δομής της και αποδομείται σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος που μπορεί να εκτείνεται από $200^{\circ}C - 700^{\circ}C$. Αποδίδει, επίσης, κατά την πυρόλυση, μεγαλύτερο ποσοστό εξανθρακώματος και αρωματικών ενώσεων από τα υπόλοιπα συστατικά. Αντιδράσεις θραυσμάτωσης με μετατροπή των αλυσίδων αλκυλίων οδηγούν σε παραγωγή ενώσεων νερού, μονίμων αερίων, οξικού οξέος, φορμαλδεΐδης και μεθανόλης, όπως στην περίπτωση της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης. Οι αντιδράσεις αποπολυμερισμού οδηγούν στην παραγωγή διαφόρων ενώσεων όπως γουαϊακόλες, κατεχόλες, κρεσόλη, φαινόλες, βανιλίνες και άλλους αρωματικούς υδατάνθρακες. (Βάμβουκα, 2009; Velden et.al., 2010; Collard και Blin, 2014).

Οι δευτερογενείς αντιδράσεις διακρίνονται σε αυτές που συμβαίνουν α) στην αέρια φάση, όπως διάσπαση των πρωτογενώς παραγόμενων πτητικών ενώσεων (cracking), ή ανασυνδυασμός τους (recombination) προς παραγωγή μεγαλύτερων μορίων που μπορεί να μην είναι πλέον πτητικά και β) σε αυτές που συμβαίνουν με αλληλεπίδραση της αέριας φάσης με το στερεό εξανθράκωμα, που δύνανται να οδηγήσουν στη δημιουργία δευτερογενούς εξανθρακώματος ή σε παραγόμενα αέρια μέσω της καταλυτικής αλληλεπίδρασης των πρωτογενώς παραγόμενων αερίων με το στερεό, όπως συμβαίνει π.χ. στις περιπτώσεις αυτο-αεριοποίησης (με το παραγόμενο CO₂ ή και το νερό) ή της κλασικής π.χ. αντίδρασης παραγωγής υδρογόνου από την αντίδραση μετάπτωσης αερίου-νερού (water-gas shift reaction). Οι δευτερογενείς αντιδράσεις πάντως θεωρούνται περιορισμένες για θερμοκρασίες κάτω από 600°C και ιδίως 500°C, ενώ σημαντικό ρόλο, όπως εύκολα μπορεί και να συναχθεί από τη φύση των αντιδράσεων αυτών, παίζει ο χρόνος παραμονής των αερίων, υγρών ή και του στερεού (βλ. και παρακάτω Ενότητα 2.2.2). Ο ρόλος των δευτερογενών αντιδράσεων περιορίζεται πολύ από τις συνθήκες που διευκολύνουν την ταχεία μεταφορά μάζας και διατάξεις όπως οι θερμοβαρυτομετρικές με χαμηλές κοκκομετρίες και μάζες είναι οι καταλληλότερες προς το σκοπό αυτό (Antal και Gronli, 2003).

2.2.2. Προϊόντα Πυρόλυσης και Εφαρμογές

Τα προϊόντα της πυρόλυσης της βιομάζας είναι, όπως προαναφέρθηκε, τα μη συμπυκνώσιμα αέρια, το υγρό βιοέλαιο και ένα στερεό υπόλειμμα εν γένει πλουσιότερο σε άνθρακα, το εξανθράκωμα.

α) Αέρια πυρόλυσης: Περιλαμβάνουν τα μόνιμα αέρια όπως CO₂, CO, CH₄, H₂, καθώς και μικρού μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες C₂, C₃. Τα αέρια αυτά μπορούν να προέρχονται τόσο από πρωτογενείς αντιδράσεις, όπως οι προαναφερόμενες αντιδράσεις των βασικών συστατικών, όσο και από δευτερογενείς. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη των αερίων πυρόλυσης κυμαίνεται συνήθως από 10 έως και πάνω από 20MJ/Nm³. Ως εκ' τούτου ο σχεδιασμός των περισσοτέρων συστημάτων πυρόλυσης προβλέπει τη χρήση αυτών των αερίων για την παραγωγή ενέργειας και για την ίδια τη διεργασία. Η αξιοποίηση των αερίων πυρόλυσης για παραγωγή αερίου σύνθεσης απαιτεί εκτεταμένη αναμόρφωση και συχνά δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα (Inguzano et.al., 2002; Gonzalez et.al., 2005; Βάμβουκα, 2009).

β) Βιοέλαιο: Είναι ένα σύνθετο μίγμα νερού (σε ποσοστό συνήθως από 10-35%κ.β) και οργανικών χημικών ενώσεων, που σε αριθμό μπορούν να φτάσουν τις μερικές εκατοντάδες. Έχουν ταυτοποιηθεί περί τις 300 σε διάφορα βιοέλαια, ενώ ορισμένες, κυρίως αυτές που προέρχονται από τον αποπολυμερισμό της λιγνίνης, δεν μπορούν να ταυτοποιηθούν ούτε από τις σύγχρονες αναλυτικές τεχνικές (Qiang et.al., 2009).

Ειδικότερα, το βιοέλαιο συνήθως δύνανται να περιλαμβάνει ενώσεις όπως:

ι) αλειφατικούς υδρογονάνθρακες (αλκάνια, αλκένια μη συμπυκνώσιμα, και κυκλικούς υδρογονάνθρακες),

- ii) αρωματικούς υδρογονάνθρακες (μονο-και πολυαρωματικούς)
- iii) οξυγονούχους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες (κετόνες, αλδεΐδες, καρβοξυλικές ενώσεις, αιθέρες, αλκοόλες, ανυδρίτες οξέων, διάφορα σάκχαρα)
- iv) οξυγονούχες αρωματικές (π.χ. φαινόλες και άλλες ενώσεις)
- v) διάφορες ενώσεις του αζώτου αλειφατικές (νιτρίλια, αμίδια, αμίνες και κυκλικές ενώσεις) ή αρωματικές, ιδιαίτερα σε περίπτωση που η αρχική βιομάζα περιέχει ικανό ποσοστό αζώτου, όπως στην περίπτωση των πιο πολύπλοκων υπολειμματικών μορφών βιομάζας, λυματολάσπες και ζωικά απόβλητα (Ayllon et.al., 2006).

Σε μια μέση τυπική σύσταση βιοελαίου, παραγόμενου με ταχεία πυρόλυση, οι ενώσεις με έναν άνθρακα αποτελούν περίπου το 5-10%κ.β. του οργανικού κλάσματος, διάφορες αλδεΐδες, κετόνες χαμηλού σχετικά μοριακού βάρους (με 2-4 άτομα άνθρακα) το 15-35%, διαφόρων ειδών σάκχαρα καταλαμβάνουν το 6-10%, διάφορα φουράνια και πυρανόνες το 10-20% και φαινόλες το 6-15%. Τα πολύπλοκα προϊόντα αποπολυμερισμού της λιγνίνης, εκ των οποίων μέρος τους είναι συχνά μη ανιχνεύσιμο, όπως προαναφέρθηκε, δύναται να βρίσκονται σε συγκέντρωση έως και 30% (Bridgewater et.al., 1999).

Το παραγόμενο βιοέλαιο της πυρόλυσης έχει μέση πυκνότητα πάνω από 1kg/L (συνήθως γύρω στο 1.2kg/L) και κατώτερη θερμογόνο δύναμη 14-18MJ/kg, σαφώς κατώτερη του πετρελαίου που έχει 41-43MJ/kg (Qiang et.al., 2009). Το βιοέλαιο έχει βιομηχανικές χρήσεις i) άμεσες, με την εκμετάλλευση του ενεργειακού περιεχομένου, και ii) λόγω του περιεχόμενου σε αυτό πλήθους χημικών ενώσεων, ως πηγή για την ανάκτηση χημικών προϊόντων με υψηλή προστιθέμενη αξία.

Σχετικά με την πρώτη περίπτωση, διάφορα τεστ καύσης σε καυστήρες, αεριοστροβίλους και μηχανές ντήζελ έχουν δείξει ότι δύναται να χρησιμοποιηθεί το παραγόμενο από πιλοτικές μονάδες βιοέλαιο σε τέτοιο εξοπλισμό ή έστω ελαφρά τροποποιημένο (Gonzalez et.al., 2005). Η χρήση του βιοελαίου ως καύσιμο αντιμετωπίζει προκλήσεις, που κυρίως συνδέονται με α) το υψηλό ιξώδες που σχετίζεται κυρίως με τα παράγωγα της λιγνίνης, β) τη διαβρωτικότητά του που σχετίζεται με το χαμηλό pH, λόγω της παρουσίας των οργανικών οξέων όπως το οξικό και το μυρμηγκικό οξύ, αλλά και με το υψηλό, συγκριτικά με το πετρέλαιο, ποσοστό οξυγόνου, γ) την παρουσία του νερού που σε μεγάλες ποσότητες δύναται αφενός να οδηγήσει στο σχηματισμό δύο φάσεων (για περιεκτικότητα συνήθως άνω του 35%) με συνεπακόλουθο δύσκολο χειρισμό και χειρότερη καύση και αφετέρου στη μείωση της θερμογόνο δύναμης, αλλά και σε καθυστερημένη ή δύσκολη ανάφλεξη, μείωση του ρυθμού καύσης και της θερμοκρασίας αδιαβατικής φλόγας, δ) τη χημική του αστάθεια με το χρόνο, τη θερμοκρασία και την έκθεση στο φως. Σημαντικό παράμετρο στην περίπτωση που αποφασιστεί αναβάθμιση για τη βελτίωση της ποιότητας του βιοελαίου ως καυσίμου, αποτελεί ο βαθμός αναβάθμισης, καθώς οι απλούστερες, προσαρμοσμένες στην εκάστοτε περίπτωση, διεργασίες μειώνουν το υψηλό κόστος που εν γένει έχουν οι αναβαθμίσεις αυτές. (Βάμβουκα, 2009).

Ένας μεγάλος και σημαντικός αριθμός χημικών προϊόντων με προστιθέμενη αξία ενυπάρχει στο μίγμα του βιοελαίου της πυρόλυσης βιομάζας. Παρακάτω συνοψίζονται οι πιο σημαντικές από τις ενώσεις αυτές:

- α) το οξικό οξύ με εφαρμογή είτε ως καθαρό εμπορεύσιμο χημικό, ως διαλύτης, είτε στη βιομηχανία τροφίμων, ή στην παραγωγή άλλων σημαντικών ενώσεων/προϊόντων όπως εστέρες και ανυδρίτες
- β) η υδροξυακεταλδεϋδη με εφαρμογή στη βιομηχανία τροφίμων,
- γ) η μεθανόλη με εφαρμογή είτε ως καθαρό εμπορεύσιμο χημικό, είτε ως ενδιάμεση ένωση για την παραγωγή άλλων (συνήθως φορμαλδεϋδη), είτε ως καύσιμο κλπ.
- δ) η λεβογλουκοζάνη με εφαρμογές για την παραγωγή γλυκόζης, πολυμερών, ή αντιβιοτικών (βιομηχανία φαρμάκων),
- ε) η φουρφουράλη με εφαρμογή ως διαλύτης στην πετροχημική βιομηχανία, ως αρωματικός παράγοντας στη βιομηχανία τροφίμων, αλλά και ως ενδιάμεση ένωση για την παραγωγή διαφόρων ενώσεων, όπως ρητίνες, κόλλες κλπ.
- στ) φαινολικές ενώσεις όπως φαινόλη, γουαϊακόλη, συρινγκόλη, κατεχόλη αλκυλοφαινόλες κλπ., με εφαρμογές είτε ως εμπορεύσιμα χημικά, είτε στη βιομηχανία τροφίμων (αρωματικός παράγοντας), αρωμάτων, φαρμάκων, ρητινών, συγκολλητικών ξύλου και πλαστικών.

Η ανάκτηση των καθαρών ενώσεων από το μίγμα του βιοελαίου είναι αρκετά δαπανηρή και μια καλή εναλλακτική αποτελεί η ανάκτηση κάποιων κατηγοριών των ενώσεων αυτών σε εφαρμογές μη υψηλής καθαρότητας. Επιπλέον, είναι παραδεκτό ότι για την ελάττωση της πολυπλοκότητας και του πλήθους των παραγόμενων ενώσεων του μίγματος του βιοελαίου από την πυρόλυση της βιομάζας, πολυπλοκότητα που καθιστά την ανάκτησή τους δύσκολη και δαπανηρή, σημαντικό προαπαιτούμενο είναι η κατ' αρχήν κλασμάτωση της βιομάζας στα κύρια συστατικά της, ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη. Ενώσεις όπως η λεβογλουκοζάνη προέρχονται περισσότερο από την πυρόλυση κυτταρίνης, οι φαινολικές ενώσεις από τη λιγνίνη, ενώ η φουρφουράλη από την ημικυτταρίνη. Το αποτέλεσμα επομένως της χρήσης της κλασμάτωσης είναι η παραγωγή από το κάθε συστατικό ενός λιγότερο πολύπλοκου μίγματος ενώσεων στο βιοέλαιο, καθιστώντας την ανάκτηση πιο εύκολη και οικονομική (Klass, 1998; Βάμβουκα, 2009).

γ) Εξανθράκωμα

Το παραγόμενο εξανθράκωμα από την πυρόλυση βιομάζας είναι ένα σταθερό (δύσκολα αποδομήσιμο), πλούσιο σε άνθρακα στερεό υλικό. Ο περιεχόμενος άνθρακας, με λίγες εξαιρέσεις, είναι πολύ περισσότερος από ό,τι στην αρχική βιομάζα προέλευσης και μπορεί να φτάνει το 90% κ.β. σε ξηρή βάση άνευ τέφρας. Στις εξαιρέσεις ανήκουν συνήθως υπολειμματικές μη ξυλώδεις μορφές βιομάζας με υψηλά ποσοστά τέφρας, όπως ορισμένες λυματολάσπες, διάφορα ζωικά παραπροϊόντα κλπ. Εκτεταμένη σύνοψη της στοιχειακής ανάλυσης εξανθρακωμάτων προερχόμενων από διάφορα είδη βιομάζας δίνεται στη δημοσίευση των Ahmad et.al., 2014, στην οποία αποτυπώνεται η μεγάλη ποικιλία στο περιεχόμενο C, H, N, O των εξανθρακωμάτων,

ανάλογα με το είδος της βιομάζας προέλευσης, αλλά ακόμη και για παρόμοια είδη βιομάζας. Αξίζει να επισημανθεί, ότι τα τελευταία μόλις πέντε χρόνια έχει αρχίσει η συστηματική διερεύνηση των επιδράσεων των συνθηκών παραγωγής, αλλά και των ιδιοτήτων και πιθανών χρήσεων εξανθρακωμάτων που προέρχονται από την πυρόλυση αποβλήτων, όπως το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων, καθώς και διαφόρων ειδών ζωικά απόβλητα.

Οι χρήσεις του εξανθρακώματος είναι ποικίλες, παρακάτω περιγράφονται οι κυριότερες:

- Για την εκμετάλλευση του ενεργειακού του περιεχομένου. Το στερεό εξανθράκωμα έχει στις περισσότερες περιπτώσεις μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα από τη βιομάζα προέλευσης, με την ανώτερη θερμογόνο δύναμη να φτάνει και τα 30MJ/kg. Η ενέργεια του παραγόμενου εξανθρακώματος μπορεί να είναι άμεσα αξιοποιήσιμη για τις απαιτήσεις της διεργασίας της πυρόλυσης βιομάζας, ή το εξανθράκωμα μπορεί αναλόγως των ιδιοτήτων του να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας σε άλλες διεργασίες.
- Ως μέσο αποθήκευσης του άνθρακα στο έδαφος (carbon sequestration and storage) σε σταθερή μη αποικοδομήσιμη μορφή για χιλιάδες χρόνια, με συμβολή στην ελάττωση των παραγόμενων αερίων του θερμοκηπίου. Η συμβολή μπορεί να είναι άμεση, με καθαρή αφαίρεση άνθρακα από τον κύκλο του στην ατμόσφαιρα, αλλά και έμμεση, με τη βελτίωση της γονιμότητας του εδάφους που οδηγεί στην ανάπτυξη των φυτών που απορροφούν το CO₂, ενώ η εφαρμογή του εξανθρακώματος στο έδαφος δύναται να μειώσει την εκπομπή και άλλων αερίων θερμοκηπίου όπως το CH₄ και το N₂O (Qian et.al., 2015).
- Ως τροποποιητικό εδάφους, μέσω της βελτίωσης ιδιοτήτων του που σχετίζονται κυρίως α) με το pH, ιδιαίτερα για εδάφη όξινα που χρειάζονται αύξηση του pH την οποία το εξανθράκωμα συνήθως δύναται να παρέχει, β) την ενεργοποίηση της μικροβιακής δραστηριότητας, που συμβάλλει στην ανάπτυξη των φυτών, γ) την παροχή θρεπτικών συστατικών N, P και K άμεσα, αλλά και τη δυνατότητα αύξησης της γονιμότητας του εδάφους έμμεσα, με τη συμβολή στη δυνατότητα του εδάφους και του χώματος να κατακρατεί τα θρεπτικά.
- Ως προσροφητικά υλικά για τη χρήση τους στη δέσμευση και κατακράτηση ρύπων από το έδαφος και το νερό, αλλά και αερίων όπως CO₂ και H₂. Παρότι τα εξανθρακώματα από βιομάζα δεν έχουν γενικά μεγάλη ειδική επιφάνεια, αυτή δύναται να αυξηθεί με φυσική ή χημική ενεργοποίηση. Επιπλέον, η ικανότητα προσρόφησης του εξανθρακώματος αντισταθμίζεται εν γένει από την ύπαρξη μεγάλου αριθμού οξυγονούχων ομάδων σε αυτό (ομάδες υδροξυλίου, καρβοξυλίου, φαινολικές ομάδες κλπ.) (Ahmad et.al., 2015; Kambo και Dutta, 2015).

Αν η πυρόλυση της βιομάζας στοχεύει κατά κύριο λόγο στην εκμετάλλευση του εξανθρακώματος, τότε η προσδοκώμενη χρήση του είναι εκείνη που καθορίζει την επιλογή για τις συνθήκες και παραμέτρους παραγωγής του κατά την πυρόλυση, καθώς οι ως άνω χρήσεις εξυπηρετούνται βέλτιστα για συγκεκριμένο εύρος φυσικών (π.χ. ειδική επιφάνεια, πορώδες, μορφολογία) και χημικών ιδιοτήτων (προσεγγιστική ανάλυση, θερμογόνος δύναμη, λειτουργικές ομάδες ενώσεων κλπ.) που εξαρτώνται από τις συνθήκες παραγωγής.

2.2.3. Επίδραση της Σύστασης και των Παραμέτρων Λειτουργίας στην Απόδοση και στη Σύνθεση των Προϊόντων

Η αναλογία παραγωγής, αλλά και η επιμέρους σύνθεση των τριών κατηγοριών προϊόντων (βιοέλαιο, εξανθράκωμα, αέρια) από την πυρόλυση της βιομάζας, εξαρτάται τόσο από τη σύσταση της πρώτης ύλης, όσο και τις συνθήκες λειτουργίας κατά την πυρόλυση και κυρίως τη θερμοκρασία, το ρυθμό θέρμανσης και το χρόνο παραμονής των αντιδρώντων και των προϊόντων στον αντιδραστήρα. Οι παράμετροι αυτοί δύναται να επιδράσουν τόσο στους μηχανισμούς πρωτογενών αντιδράσεων, όσο και σε αυτούς των δευτερογενών.

Σύσταση

Μπορεί εύκολα να συναχθεί και από τα προαναφερόμενα για τις βασικές αρχές της πυρόλυσης (Ενότητα 2.2.1) ότι η ιδιαίτερη σύσταση κάθε βιομάζας με τις συγκεκριμένες αναλογίες στα οργανικά βασικά και μη βασικά συστατικά (ημικυτταρίνη, κυτταρίνη, λιγνίνη και άλλα ανάλογα με τον τύπο βιομάζας), θα επηρεάσει και τα τελικά παραγόμενα προϊόντα. Το γεγονός αυτό ισχύει ανεξαρτήτως του αν το εν λόγω αποτέλεσμα προκύπτει από την καθαρή υπέρθεση των προϊόντων του κάθε συστατικού ή όχι, ενώ ενισχύεται από το γεγονός ότι τα βασικά συστατικά (και ιδίως οι ημικυτταρίνες και η λιγνίνη) διαφέρουν και ανάλογα με το είδος και την προέλευση της βιομάζας. Ως γενικός κανόνας πάντως, ισχύει ότι μεγαλύτερη συμβολή στην παραγωγή των αερίων και του εξανθρακώματος έχει η λιγνίνη, ενώ οι ημικυτταρίνες και η κυτταρίνη συμβάλλουν περισσότερο στην παραγωγή των υγρών (Sharma et.al., 2015).

Σημαντικό ρόλο για την κατανομή των προϊόντων όμως, πέραν των ανωτέρω βασικών συστατικών, διαδραματίζει η περιεχόμενη ανόργανη ύλη (ποσοστό και είδος) που συνυπάρχει με το οργανικό τμήμα της βιομάζας. Πιο συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι η ανόργανη ύλη και ιδίως το περιεχόμενο κάλιο, νάτριο, αλλά και το μαγνήσιο και ασβέστιο ενθαρρύνουν την παραγωγή του εξανθρακώματος, ενώ αντιστρόφως με την αφαίρεση της ανόργανης ύλης ενισχύεται η αποδόμηση των βασικών συστατικών προς παραγωγή περαιτέρω πτητικών. Η ανόργανη ύλη επιδρά στην απόδοση των υγρών προϊόντων γενικά ως εξής: υψηλότερο ποσοστό τέφρας οδηγεί στη μείωση του ποσοστού του βιοελαίου. Η τάση αυτή πάντως δεν ακολουθείται από όλες τις επιμέρους ενώσεις του υγρού μίγματος. Κλασικό

παράδειγμα επίδρασης του καλίου είναι στο μηχανισμό αποδόμησης της κυτταρίνης, με ελάττωση της παραγωγής της λεβογλουκοζάνης και αύξηση παραγωγής των πτητικών ενώσεων μικρότερου μοριακού βάρους, μεταξύ των οποίων είναι συνήθως και το CO₂ (Szabo et.al., 1996; Fahmi et.al., 2007; Fahmi et.al., 2008; Patwardhan et.al., 2010; Collard και Blin, 2014).

Θερμοκρασία

Η απόδοση σε αέριο αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, καταρχήν λόγω των πρωτογενών αντιδράσεων θραυσμάτωσης και αποπολυμερισμού, που παράγουν μη συμπυκνώσιμα αέρια, αλλά και ενώσεις μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>500°C) οι δευτερογενείς αντιδράσεις, είτε αλληλεπίδρασης με το εξανθράκωμα, είτε διάσπασης των πρωτογενώς παραγόμενων ενώσεων του βιοελαίου που τυχόν λαμβάνουν χώρα, εντείνουν την παραγωγή και την κυριαρχία των αερίων στα προϊόντα. Η επιμέρους σύσταση των μη συμπυκνώσιμων αερίων (CO, CO₂, CH₄, H₂), επίσης, μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, λόγω του γεγονότος ότι οι διάφοροι μηχανισμοί πυρόλυσης (Ενότητα 2.2.1) των επιμέρους συστατικών προς παραγωγή, μεταξύ άλλων και των αερίων, συναρτώνται με τη θερμοκρασία. Στην έρευνα των Uddin et.al., 2014 δίνεται περίληψη της μεταβολής της σύστασης των αερίων συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την πυρόλυση βιομάζας. Γενικά, σε υψηλότερες θερμοκρασίες (άνω των 500°C) συνήθως αυξάνει και η ανώτερη θερμογόνο δύναμη των μη συμπυκνώσιμων αερίων, λόγω μεγαλύτερης παρουσίας CO, H₂, CH₄ έναντι του CO₂.

Η απόδοση του εξανθρακώματος είναι μεγαλύτερη σε χαμηλές θερμοκρασίες, λόγω του γεγονότος ότι, α) οι χαμηλές θερμοκρασίες ευνοούν κινητικά τη διαδρομή σχηματισμού του εξανθρακώματος έναντι άλλων. Κλασσική περίπτωση αποτελεί ο μηχανισμός πυρόλυσης της κυτταρίνης, κατά τον οποίο, εκ' των δύο ανταγωνιστικών διαδρομών, σε χαμηλές θερμοκρασίες ευνοείται αυτή του σχηματισμού εξανθρακώματος (Di Blasi, 2008), β) διαχωρίζεται το εξανθράκωμα από τα πτητικά κατά την εξέλιξη της πυρόλυσης με την αύξηση της θερμοκρασίας (Sharma et.al., 2015). Αλλαγές πάντως με την αύξηση της θερμοκρασίας δε συμβαίνουν μόνο στην απόδοση του εξανθρακώματος, αλλά και στη σύνθεσή του, με τον περιεχόμενο άνθρακα αλλά και την αρωματικότητα να αυξάνουν σημαντικά.

Στη γενική περίπτωση, η απόδοση του βιοελαίου μεγιστοποιείται εντός της θερμοκρασιακής περιοχής των 400-550°C, αναλόγως του είδους της βιομάζας αλλά και άλλων παραγόντων επίδρασης, κυρίως του ρυθμού θέρμανσης. Πάνω από αυτό το θερμοκρασιακό εύρος, δευτερογενείς κυρίως αντιδράσεις διάσπασης (cracking) των ενώσεων του βιοελαίου ελαττώνουν την ποσότητά του.

Ρυθμός θέρμανσης

Ο ρυθμός θέρμανσης είναι θεμελιώδης παράγοντας, ο οποίος καθορίζει και τον τύπο της πυρόλυσης, διακρίνοντας τη διεργασία σε αστραπιαία (flash pyrolysis με πολύ υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης), ταχεία (υψηλοί ρυθμοί θέρμανσης) και αργή ή συμβατική πυρόλυση. Σε υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης το πέρασμα από τη ζώνη ενανθράκωσης των χαμηλών θερμοκρασιών είναι γρήγορο και ευνοείται περισσότερο η διαδρομή παραγωγής του βιοελαίου (Danje, 2011), για αυτό και η τεχνολογία της ταχείας πυρόλυσης είναι διαδεδομένη για τη μεγιστοποίηση του βιοελαίου. Η επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στο μηχανισμό πυρόλυσης έχει αποδειχθεί και για μεταβολή του ρυθμού θέρμανσης σε χαμηλό εύρος τιμών, συμβατών με την αργή πυρόλυση (Milosavljevic και Suuberg, 1995). Επιπλέον, και η κατανομή των προϊόντων μεταβάλλεται για διακυμάνσεις του ρυθμού θέρμανσης ακόμα και εντός ενός εύρους χαμηλών τιμών (π.χ. 10-30°C/min στο Radmanesh et.al., 2006). Από την άποψη της επίδρασης στις δευτερογενείς αντιδράσεις, ο υψηλός ρυθμός θέρμανσης ελαχιστοποιεί το διαθέσιμο χρόνο για δευτερογενείς αντιδράσεις, που θα μείωναν την παραγωγή του βιοελαίου.

Χρόνος παραμονής προϊόντων πυρόλυσης

Η επίδραση του παράγοντα αυτού σχετίζεται με την επιρροή του στις δευτερογενείς αντιδράσεις, καθώς μικρός χρόνος παραμονής δεν επιτρέπει στις δευτερεύουσες αντιδράσεις να λάβουν χώρα και έτσι μεγιστοποιούνται τα προϊόντα που παράγονται κατά τις πρωτογενείς αντιδράσεις (βλ. και Ενότητα 2.2.1).

Για τη μεγιστοποίηση, για παράδειγμα, της παραγωγής υγρών προϊόντων συνίστανται, εκτός της βέλτιστης θερμοκρασιακής περιοχής λειτουργίας του αντιδραστήρα και των υψηλών ρυθμών θέρμανσης που αναφέρθηκαν παραπάνω, ο μικρός χρόνος παραμονής των αερίων που παράγονται, με ταχεία απομάκρυνση και ψύξη για την παραλαβή του βιοελαίου, ώστε να μη δοθεί η δυνατότητα σε δευτερογενείς αντιδράσεις διάσπασης (cracking) των ενώσεων του βιοελαίου. Μεγάλος χρόνος παραμονής δύναται επίσης να ευνοήσει τις δευτερογενείς αντιδράσεις παραγωγής εξανθρακώματος.

Συγκεράζοντας τους παράγοντες επίδρασης στην κατανομή των προϊόντων πυρόλυσης, συμπεραίνεται ότι: Για τη μεγιστοποίηση της παραγωγής βιοελαίου απαιτούνται μέση θερμοκρασία λειτουργίας (ενδεικτικά γύρω στους 500°C), υψηλοί ρυθμοί θέρμανσης και χαμηλός χρόνος παραμονής προϊόντων. Για τη μεγιστοποίηση της παραγωγής εξανθρακώματος απαιτούνται χαμηλότερες θερμοκρασίες, χαμηλοί ρυθμοί θέρμανσης και μεγάλος χρόνος παραμονής αερίου και στερεού, για να λαμβάνουν χώρα δευτερογενείς αντιδράσεις επαναπολυμερισμού εντός του στερεού. Τέλος, η μεγιστοποίηση των αερίων επιτυγχάνεται με υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης και υψηλές τελικές θερμοκρασίες. Εφόσον είναι επιθυμητή η παραγωγή ποσοτήτων αερίων και υγρών παράλληλα με αυτή του εξανθρακώματος, δύναται για παράδειγμα

να επιλεγθεί μια μέθοδος αργής πυρόλυσης σε θερμοκρασία έως 600°C και μέτριους ρυθμούς θέρμανσης, έως 100°C/min (Williams και Besler, 1996).

2.2.4. Επισκόπηση Κινητικών Μοντέλων Πυρόλυσης

Η μοντελοποίηση της κινητικής πυρόλυσης βιομάζας, λόγω της εξαιρετικά πολύπλοκης δομής και φύσης των αντιδρώντων υλικών, καθώς και της ακόμα μεγαλύτερης ετερογένειας των προϊόντων, εμπεριέχει σε μεγάλο βαθμό προσεγγίσεις, υποθέσεις καθώς και ομαδοποιήσεις των συστατικών, τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων, για την επιτυχή διαχείριση του προβλήματος.

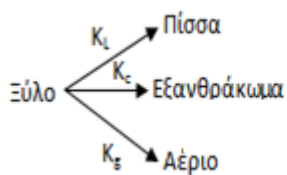
Η μελέτη της ενδογενούς κινητικής των αντιδράσεων πυρόλυσης της βιομάζας αποσκοπεί:

- α) στη διερεύνηση του μηχανισμού αντιδράσεων και πιθανής αλλαγής του, συναρτήσει του είδους/σύστασης των δειγμάτων και των πειραματικών συνθηκών πυρόλυσης.
- β) στην πρόβλεψη της κινητικής συμπεριφοράς, σε όσο το δυνατό ευρύτερο φάσμα πειραματικών συνθηκών και ιδιαίτερα εκτός των πειραματικών εργαστηριακών συνθηκών, μέσω των οποίων εξήχθησαν οι κινητικές παράμετροι.
- γ) στον κινητικό χαρακτηρισμό και την ταξινόμηση των δειγμάτων βιομάζας βάσει της κινητικής τους συμπεριφοράς, επικεντρώνοντας στη συσχέτιση μεταξύ ομοιοτήτων και διαφορών στις αντίστοιχες κινητικές παραμέτρους και στη σύσταση και την προέλευση των δειγμάτων (Varhegyi, 2007; Varhegyi et.al., 2011).
- δ) μέσω της σύζευξης/ενσωμάτωσης των ενδογενών κινητικών δεδομένων σε καθολικά μοντέλα, που εμπερικλείουν την περιγραφή των φαινομένων μεταφοράς μάζας και θερμότητας, στην i) πρόβλεψη χρόνου μετατροπής (ρυθμού αποπτητικοποίησης) ή/και κατανομής προϊόντων συναρτήσει συνθηκών των αντιδραστών όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος παραμονής, ο ρυθμός θέρμανσης, το μέγεθος σωματιδίων κλπ. (Conesa et.al., 1994; Di Blasi, 2008; Lam et.al., 2012) και ii) βελτιστοποίηση σχεδιασμού και λειτουργίας των μονάδων παραγωγής ενέργειας ή/και χρήσιμων προϊόντων.

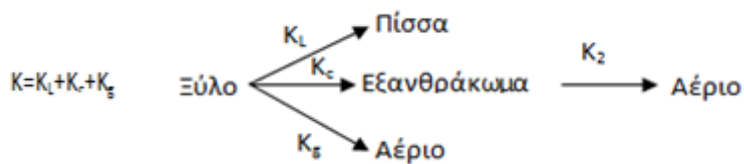
Τα κινητικά μοντέλα πυρόλυσης βιομάζας που έχουν προταθεί βιβλιογραφικά μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες

- α) **Μοντέλα στα οποία τα προϊόντα πολλαπλών αντιδράσεων αποδόμησης της βιομάζας ομαδοποιούνται** (lumping) στις τρεις κατηγορίες των αερίων (gas), βιοελαίου/πίσσας (bio-oil ή tar) και εξανθρακώματος (char). Τα μοντέλα αυτά περιλαμβάνουν είτε μόνο τον πρωτογενή (primary) μηχανισμό πυρόλυσης, είτε ενίοτε θεμελιώνονται σε λεπτομερή περιγραφή του μηχανισμού των αντιδράσεων πυρόλυσης, συμπεριλαμβάνοντας και τις δευτερογενείς διεργασίες πυρόλυσης (secondary pyrolysis). Στην Εικόνα 2.2 αποτυπώνονται οι κατά καιρούς προταθέντες μηχανισμοί πυρόλυσης, στα πλαίσια αυτής της κατηγοριοποίησης, με την ταυτόχρονη

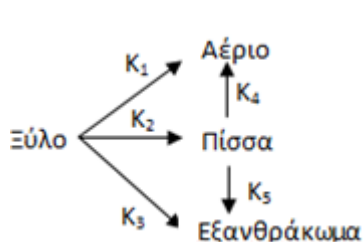
καταγραφή των αντιπροσωπευτικότερων δημοσιευμένων εργασιών. Τα μοντέλα ενός συστατικού πρωτογενούς μηχανισμού πυρόλυσης (Shafizadeh and Chin, 1977; Thurner and Mann, 1981; Agrawal, 1988) περιλαμβάνουν τρεις ανταγωνιστικές αντιδράσεις (με διαφορετική σταθερά αντίδρασης K) σχηματισμού των τριών ομάδων συστατικών (αέρια, υγρά, εξανθράκωμα), περικλείοντα/συγχωνεύοντας τυχόν δευτερογενείς δράσεις εντός του πρωτογενούς μηχανισμού. Τα μοντέλα δευτερογενούς πυρόλυσης λαμβάνουν υπόψη τις δευτερογενείς δράσεις που τυχόν συμβαίνουν, είτε σε συνθήκες υψηλότερων ($>550^{\circ}\text{C}$) θερμοκρασιών, είτε λόγω κυριαρχίας φαινομένων μεταφοράς μάζας (π.χ. λόγω μεγαλύτερης διαμέτρου σωματιδίων της τροφοδοσίας βιομάζας). Σε αυτήν την κατηγορία, έχουν προταθεί μοντέλα που περιλαμβάνουν είτε μόνο τη διάσπαση των μορίων της πίσσας προς αέρια (π.χ. Wagenaar et.al., 1994), είτε ταυτόχρονα και ανταγωνιστικά τη διάσπαση προς αέρια, αλλά και τον επαναπολυμερισμό προς εξανθράκωμα μέσω δευτερογενούς αντίδρασης στην αέρια φάση μέσα στους πόρους του στερεού (Chan et.al., 1985). Ευρέως διαδεδομένο είναι επίσης το μοντέλο των Koufopoulos et.al, 1991, σύμφωνα με το οποίο οι βαρύτερες πτητικές ενώσεις και τα αέρια δύναται να αντιδράσουν περαιτέρω με το παραγόμενο εξανθράκωμα παράγοντας νέα πτητικά, αέρια και εξανθράκωμα διαφορετικής σύστασης και προκαλώντας έτσι μεταβολή στην τελική κατανομή των προϊόντων. Μοντέλα που περιλαμβάνουν δευτερογενείς αντιδράσεις έχουν, επίσης, προταθεί και για καθαρότερες ουσίες όπως, κυρίως, η κυτταρίνη (Bradbury et.al., 1979; Diebold, 1994). Αναφερόμενοι πάντα στην πρώτη κατηγοριοποίηση μοντέλων, έχουν επίσης προταθεί μοντέλα πολλών συστατικών (multi-component), ή πολλών σταδίων (multi-stage), με δυνατότητα πρόβλεψης της απόδοσης και του ρυθμού σχηματισμού προϊόντων ή/και των ενδιαμέσων. Τα χαρακτηριστικότερα παραδείγματα περιλαμβάνουν αντιδράσεις σε διαδοχή, καθώς και αντιδράσεις που λαμβάνουν υπόψη τον ανταγωνιστικό σχηματισμό ενώσεων, στην αέρια είτε στη στερεά φάση και είναι αυτά των Alves and Figueiredo, 1989 ειδικά για την κυτταρίνη, και Branca και Blasi, 2003 για ξυλώδη δείγματα. Τέλος, οι Miller και Bellan, 1997, πρότειναν ένα μοντέλο κατά το οποίο ομαδοποιούνται μεν τα προϊόντα αντίδρασης σε αέρια, βιοέλαιο/πίσσα και εξανθράκωμα, ωστόσο τα αντιδρώντα δεν ομαδοποιούνται σε ένα συστατικό, αλλά λαμβάνεται υπόψη η ετερογένεια της χημικής σύνθεσης με την υπέρθεση των τριών βασικών συστατικών της βιομάζας (ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη) για την περιγραφή της αποδόμησης της συνολικής βιομάζας. Ο προτεινόμενος μηχανισμός περιλαμβάνει και δευτερογενή αντίδραση διάσπασης του βιοελαίου/πίσας προς παραγωγή αερίων.



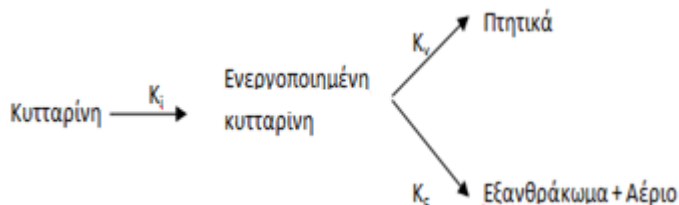
Shafizadeh και Chin, 1977
Thurner και Mann, 1981
Agrawal R.K, 1988



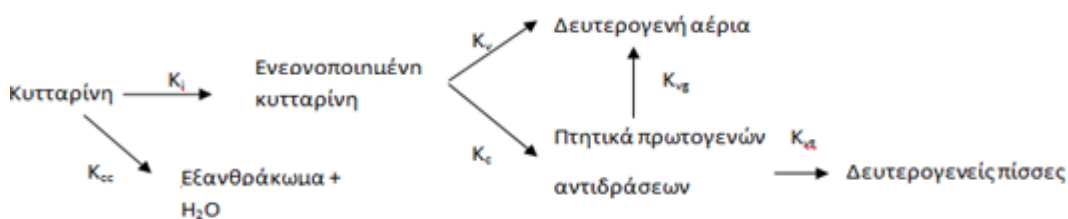
Wagenaar et.al., 1994



Chan et.al., 1985



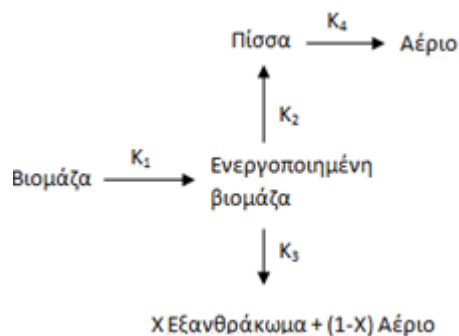
Bradbury et.al., 1979



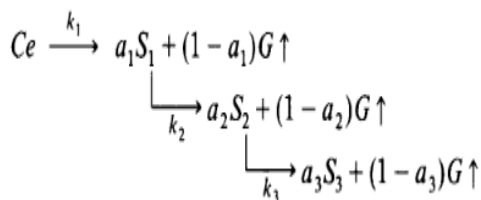
Diebold et.al., 1994



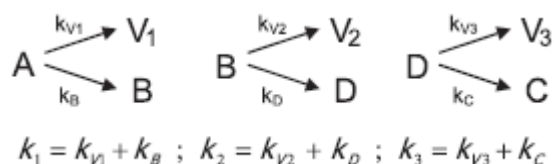
Koufopoulos et.al 1991



Miller και Bellan, 1997



Alves και Figueiredo, 1989



Branca και Blasi, 2003

Εικόνα 2.2. Προταθέντες μηχανισμοί πυρόλυσης

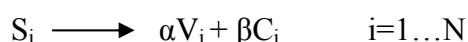
Οι πειραματικές διατάξεις και συνθήκες που έχουν χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή των πειραματικών δεδομένων, πάνω στα οποία θεμελιώνεται η κινητική και ο έλεγχος του εκάστοτε προταθέντος μηχανισμού πυρόλυσης, διαφέρουν σημαντικά ανάμεσα στις ερευνητικές εργασίες. Αντιδραστήρες ρευστοστερεάς ή παρασυρόμενης κλίνης, κλίβανοι στήλης (drop tube furnace), και διάφορες συσκευές θερμοβαρυτομετρίας, όπως οι κλασσικοί θερμοβαρυτομετρικοί ζυγοί και οι “screen heaters”, αλλά και “pyroprobe” για υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης, έχουν χρησιμοποιηθεί από διάφορους ερευνητές. Επιπλέον, ισοθερμοκρασιακά προγράμματα σε χαμηλές (300°C) ή ψηλές (900°C) θερμοκρασίες και χαμηλοί έως (κυρίως) υψηλοί (1000K/min) ρυθμοί θέρμανσης έχουν μελετηθεί ως προς την κινητική με βάση τους προταθέντες μηχανισμούς.

Στα κυριότερα *πλεονεκτήματα* των μοντέλων της κατηγορίας (α) συγκαταλέγονται i) η δυνατότητα, για ορισμένα από αυτά, βαθύτερης διερεύνησης και κατανόησης του μηχανισμού των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την πυρόλυση της βιομάζας, ή καθαρότερων ουσιών όπως η κυτταρίνη και η λιγνίνη ii) όταν ενσωματώνονται σε υδροδυναμικά μοντέλα και εν γένει μοντέλα που λαμβάνουν υπόψη τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας, που λαμβάνουν χώρα στους αντιδραστήρες, δύνανται να προβλέψουν όχι μόνο το ρυθμό αποδόμησης (ουσιαστικά το χαρακτηριστικό χρόνο μετατροπής), αλλά και την απόδοση των προϊόντων (Di Blasi, 2008).

Από την άλλη πλευρά, όσον αφορά στα *μειονεκτήματα*, σε πολλές από τις ερευνητικές εργασίες που θεμελιώνονται στα μοντέλα της κατηγορίας αυτής, η διαδικασία εξαγωγής των κινητικών παραμέτρων δεν είναι αποσυνδεδεμένη από τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας, με αποτέλεσμα οι τελικές κινητικές παράμετροι να εμφανίζονται συνήθως χαμηλότερες, αφού δεν είναι οι πραγματικές ενδογενείς κινητικές τιμές, αλλά οι φαινόμενες. Το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο ιδιαίτερα σε διατάξεις όπου κυριαρχούν υψηλές θερμοκρασίες και ρυθμοί θέρμανσης, με αποτέλεσμα τη μη διατήρηση του κινητικού ελέγχου, ενώ συχνά η πειραματική κατανομή των προϊόντων είναι αποτέλεσμα και δευτερογενών πυρολυτικών δράσεων που δεν προβλέπονται στο μοντέλο. Το γεγονός ότι πολλές από τις πειραματικές μετρήσεις για την ακριβή κατανομή των προϊόντων πυρόλυσης λαμβάνουν χώρα σε διατάξεις εργαστηριακής κλίμακας, όπως π.χ. σε ρευστοστερεές ή παρασυρόμενης ροής κλίνες, και όχι στους κλασσικούς θερμοζυγούς, προσθέτει ένα ακόμα βαθμό δυσκολίας στην εκτέλεση και τον έλεγχο των μοντέλων αυτών. Αυτό συμβαίνει λόγω μη υποστήριξης από εκτεταμένη βάση δεδομένων για τις απαραίτητες μεταβλητές εισόδου στα μοντέλα αυτά, αφού στις διατάξεις αυτές δύναται να γίνει καταγραφή μόνο της τελικής κατανομής των προϊόντων και όχι των ρυθμών σχηματισμού προϊόντων κάθε χρονική στιγμή ή θερμοκρασία. Στα μειονεκτήματα, επίσης, συγκαταλέγονται οι ανακρίβειες στην πρόβλεψη του ρυθμού αποδόμησης, λόγω υπεραπλούστευσης του μηχανισμού πυρόλυσης στα μοντέλα που ομαδοποιούν την τροφοδοσία σε ένα συστατικό, για το σύνολο της καμπύλης απώλειας βάρους (Di Blasi, 2008). Σε γενικές γραμμές, «έχει αποδειχτεί ότι τα μοντέλα της κατηγορίας

αυτής αποτελούν χρήσιμα εργαλεία για τη συσχέτιση και εκτίμηση κινητικών δεδομένων από διαφορετικούς τύπους βιομάζας, κάτω από παρόμοιες συνθήκες αντίδρασης, αλλά παρουσιάζουν αδυναμίες κατά τις συγκρίσεις δεδομένων κάτω από διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης». (White et.al., 2011).

β) Ευρέως διαδεδομένη με πολυάριθμες βιβλιογραφικές αναφορές είναι η χρήση των **πολυσυστατικών μοντέλων αποπτητικοποίησης**, τα οποία επικεντρώνονται στην περιγραφή της διεργασίας έκλυσης των πτητικών συναρτήσει της θερμοκρασίας, ως αποτέλεσμα της αποδόμησης ενός ή, συνήθως, περισσοτέρων του ενός ψευδοσυστατικών της βιομάζας. Μερικές από τις αντιπροσωπευτικότερες δημοσιεύσεις αυτής της κατηγορίας μοντέλων είναι των Orfao et.al., 1999; Gronli et.al., 2002; Branca et.al., 2005 και Conesa και Domene, 2011. Οι αντιδράσεις των ψευδοσυστατικών θεωρείται ότι γίνονται εν παραλλήλω, με πιθανή θερμοκρασιακή/χρονική αλληλοεπικάλυψη, αλλά ανεξάρτητα η μία από την άλλη, χωρίς δηλαδή αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ψευδοσυστατικών. Ο όρος «ψευδοσυστατικό» δε σχετίζεται με την καθαρότητα της ουσίας, αλλά θεμελιώνεται πάνω στην έννοια εκείνης της ομάδας (lump) των συστατικών της βιομάζας που αποδομείται θερμικά ως μονάδα (Barneto et.al., 2010). Η επίδραση, επομένως, και των ανοργάνων συστατικών στη θερμική συμπεριφορά κατά την πυρόλυση ενσωματώνεται στις κινητικές σταθερές και τις καμπύλες αποπτητικοποίησης που αντιστοιχούν στα ορισθέντα ψευδοσυστατικά. Τα ψευδοσυστατικά των λιγνοκυτταρικών βιομαζών, που απαντώνται στα μοντέλα αποπτητικοποίησης, είναι η ημικυτταρίνη, η κυτταρίνη και η λιγνίνη και ενίοτε και άλλες ομάδες συστατικών, όπως τα εκχυλίσματα που αποδομούνται σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Η προσέγγιση των ψευδοσυστατικών έχει επίσης εφαρμοστεί και για την αποδόμηση υπολειμματικής βιομάζας, με τις επιμέρους αντιδράσεις να αποδίδονται σε διαφορετικές ομάδες συστατικών που περιέχονται στα εν λόγω καύσιμα. Ο βασικός μηχανισμός αποπτητικοποίησης μπορεί να αποδοθεί σχηματικά ως εξής:



όπου:

S_i είναι το ψευδοσυστατικό i ,

V_i η ομάδα πτητικών συστατικών που προέρχεται από την αποδόμηση του S_i ,

C_i το εξανθράκωμα που προκύπτει από το S_i στο τέλος της πυρόλυσης.

N ο αριθμός των ψευδοσυστατικών

Ο ρυθμός αποπτητικοποίησης της βιομάζας υπολογίζεται τότε θεωρητικά από το άθροισμα των επιμέρους ρυθμών αποδόμησης των ψευδοσυστατικών, λαμβάνοντας υπόψη τη συμβολή του καθενός στα εξεταζόμενα θερμοκρασιακά εύρη, ήτοι:

$$\frac{d(m)}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{dm_i}{dt}, \quad i=1 \dots N \quad (2.1)$$

Στα *πλεονεκτήματα* των μοντέλων αποπτητικοποίησης συγκαταλέγεται i) η απλή, γρήγορη και οικονομική εφαρμογή της τεχνικής της διαφορικής θερμοβαρυτομετρίας (DTG), που δίνει πληροφορίες και για τις επιμέρους διεργασίες αποδόμησης των ψευδοσυστατικών, ως απαραίτητης για την εξαγωγή των πειραματικών δεδομένων κινητικής πάνω στα οποία στηρίζονται συνήθως αυτά τα μοντέλα. Η θερμοβαρυτομετρία, ως τεχνική, δίνει τη δυνατότητα για το σχεδιασμό των πειραμάτων κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να απομονώνονται ή να ελαχιστοποιούνται τα φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας αλλά και μάζας (έλεγχος των δευτερογενών δράσεων πυρόλυσης) και ως εκ' τούτου να εξάγονται οι ενδογενείς κινητικές σταθερές των αντιδράσεων, ii) η ακρίβεια στον προσδιορισμό του ρυθμού αποπτητικοποίησης της βιομάζας, αλλά και των επιμέρους δράσεων. Στη βιβλιογραφία καταγράφονται κινητικά δεδομένα για δείγματα βιομάζας διαφορετικής προελεύσεως, με τις περισσότερες έρευνες να χρησιμοποιούν στην πλειοψηφία τους δυναμικά δεδομένα, δηλαδή μη μηδενικούς σταθερούς ρυθμούς θέρμανσης, αν και δεν απουσιάζουν και προγράμματα ισοθερμοκρασιακά ή συνδυασμοί των δύο, δηλαδή βηματικά προγράμματα (stepwise), στα οποία ο μη μηδενικός ρυθμός θέρμανσης εναλλάσσεται από ισοθερμοκρασιακά τμήματα.

Από την άλλη μεριά, αναφερόμενοι στα *μειονεκτήματα*, στα μοντέλα αποπτητικοποίησης, ο λόγος μάζας μεταξύ των πτητικών (στα οποία συμπεριλαμβάνονται και οι βαρύτερες πισσώδεις ενώσεις) και του εξανθρακώματος είναι σταθερός και εκ' των προτέρων δεδομένος ή υπολογιζόμενος από τον αλγόριθμο του μοντέλου για τις καθορισμένες πειραματικές συνθήκες. Αυτό αφαιρεί τη δυνατότητα πρόβλεψης της κατανομής αυτών των προϊόντων ως συνάρτηση των συνθηκών της διεργασίας, αφήνοντας μόνο τη δυνατότητα για ρύθμιση αυτής της κατανομής μέσω προσαρμογής του μοντέλου στις εκάστοτε πειραματικές συνθήκες.

Σημαντικά ζητήματα που σχετίζονται με την βελτιστοποίηση των μοντέλων αποπτητικοποίησης είναι: i) η μεθοδολογία εξαγωγής των ορθών κινητικών παραμέτρων, όπως αυτή συνδέεται είτε με τον επιλεχθέντα προς αυτόν το σκοπό μαθηματικό αλγόριθμο, είτε με τους επιλεγέντες τρόπους βέλτιστης προσαρμογής του μοντέλου σε κατάλληλα πειραματικά δεδομένα/συνθήκες, το εύρος και το είδος των οποίων είναι προς διερεύνηση, είτε και με το χειρισμό των βασικών κινητικών παραμέτρων ii) η απάλειψη αντισταθμιστικών φαινομένων, είτε οφειλόμενων σε ενδογενείς μαθηματικούς λόγους, είτε σε απώλεια κινητικού ελέγχου κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, iii) η επιλογή του βέλτιστου αριθμού ψευδοσυστατικών προκειμένου να μη θυσιάζεται η ακρίβεια, αλλά και να μην υιοθετείται η πολυπλοκότητα και ο μεγάλος αριθμός παραμέτρων ιδιαίτερα, όταν το ζητούμενο είναι η ενσωμάτωση σε μοντέλα μεταφοράς μάζας και θερμότητας, iv) η δυνατότητα επιτυχούς πρόβλεψης του μοντέλου σε ένα ευρύ φάσμα πειραματικών συνθηκών και ιδιαίτερα εκτός αυτών βάσει των οποίων ρυθμίζεται, v) η επέκταση της αποτελεσματικής χρησιμοποίησής του σε περισσότερα είδη βιομάζας, ανεξαρτήτως χημικής πολυπλοκότητας, πέραν αυτών για τα οποία έχει εφαρμοστεί ευρέως (ξύλωση δείγματα) ή λιγότερο (αγροτικά/δασικά παραπροϊόντα). Η αντιμετώπιση των

ζητημάτων αυτών αποτελεί έναν από τους βασικούς σκοπούς της διατριβής αυτής και εξετάζονται στο Κεφάλαιο 4.

Στην κατηγορία των μοντέλων αποπτητικοποίησης εντάσσονται και τα μοντέλα των κατανεμημένων ενεργειών ενεργοποίησης (distributed activation energy models ή DAEM). Τα μοντέλα αυτά υποθέτουν έναν αριθμό αναντίστρεπτων εν παραλλήλω αντιδράσεων αποπτητικοποίησης (που αντιστοιχούν σε ανάλογο αριθμό ψευδοσυστατικών), με ίδιο προεκθετικό παράγοντα και μια συνεχή συνάρτηση κατανομής (συνήθως τη Gauss) για τις ενέργειες ενεργοποίησης των διαφορετικών αντιδράσεων. Η διακύμανση της ενέργειας ενεργοποίησης, εντός κάθε ψευδοσυστατικού, αντανakλά τη διαφορά αντιδραστικότητας των κλασμάτων που συνιστούν το ψευδοσυστατικό. Τα μοντέλα DAEM αναπτύχθηκαν από την αναγκαιότητα για μεγαλύτερη ακρίβεια στην πρόβλεψη του ρυθμού αποπτητικοποίησης, για δείγματα βιομάζας μεγαλύτερης χημικής πολυπλοκότητας ή/και ετερογένειας και σε ένα ευρύ φάσμα πειραματικών συνθηκών (Becidan et.al., 2007; Varhegyi et.al., 2009; Wu et.al., 2009). Έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για την ταυτόχρονη κινητική ανάλυση διαφορετικών, αλλά παρόμοιας χημικής φύσης, δειγμάτων βιομάζας προκειμένου να διερευνηθούν/αποδοθούν ομοιότητες και διαφορές μεταξύ των δειγμάτων. Με αυτόν τον τρόπο κατ' επέκταση, δύναται να εξαχθούν πιο καθολικές (global) κινητικές παράμετροι, που περιγράφουν με ικανοποιητική ακρίβεια το προφίλ αποπτητικοποίησης ταυτόχρονα πολλών διαφορετικών, αλλά παρόμοιας φύσης ειδών βιομάζας (Varhegyi et.al., 2011). Τα μοντέλα DAEM εμπεριέχουν μία μεταβλητή παραπάνω ανά ψευδοσυστατικό, σε σχέση με τα απλούστερα μοντέλα αποπτητικοποίησης. Ο μεγαλύτερος βαθμός ελευθερίας που συνεπάγεται αυτό κατά την προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα, καθιστά την προσέγγιση των DAEM πολύ πιο ευάλωτη σε αντισταθμιστικά φαινόμενα. Επιπλέον, η μαθηματική επίλυση των μοντέλων DAEM είναι πολύ πιο πολύπλοκη και χρονοβόρα από τα συνήθη μοντέλα αποπτητικοποίησης. Ζητήματα σχετικά με τη σύγκριση των δύο αυτών βασικών μοντέλων αποπτητικοποίησης αποτελούν έναν από τους σκοπούς της διατριβής. Τα ζητήματα αυτά αναλύονται και αξιολογούνται στο Κεφάλαιο 4.

Μοντέλα αποπτητικοποίησης που εστιάζουν όχι μόνο στη συνολική αποπτητικοποίηση, αλλά και σε αυτήν των επιμέρους αερίων προϊόντων της πυρόλυσης, έχουν επίσης αναπτυχθεί (Chen et.al., 1998; Radmanesh et.al., 2006; Jong et.al., 2007; Giuntoli et.al., 2009). Στις περισσότερες περιπτώσεις γίνεται θεώρηση μιας απλής μονοβηματικής αντίδρασης πρώτης τάξης, που αναπαριστά την κινητική αποπτητικοποίησης κάθε αερίου, μέσω μιας πρόδρομης ένωσης (precursor) που υπάρχει στο αρχικό υλικό της βιομάζας που πυρολύεται. Οι απλές κινητικές εξισώσεις αποπτητικοποίησης, ή οι πιο σύνθετες των μοντέλων DAEM, έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορες ερευνητικές εργασίες για την εξαγωγή του θεωρητικού ρυθμού παραγωγής κάθε αερίου προϊόντος. Τα μοντέλα αυτά απαιτούν, ως είσοδο, ποσοτικά πειραματικά δεδομένα από την “online” καταγραφή των ενώσεων που εκλύονται κατά την πυρόλυση της βιομάζας συναρτήσει του χρόνου ή της

θερμοκρασίας, και συνεπώς υποστηρίζονται μόνο από τις κατάλληλες προς αυτό το σκοπό τεχνικές θερμικής ανάλυσης, που είναι η συζευγμένη θερμοβαρυτομετρία-φασματογραφία μάζας (TG-MS) ή η συζευγμένη θερμοβαρυτομετρία-φασματοσκοπία υπερύθρου (TG-FTIR).

γ) Τα μοντέλα/μέθοδοι ίσης μετατροπής απαιτούν ως είσοδο πειραματικά δεδομένα μετατροπής της βιομάζας, σε συνθήκες πολλαπλών ρυθμών θέρμανσης ή/και θερμοκρασιών για την περίπτωση ισόθερων προγραμμάτων θέρμανσης, δεδομένα που μπορούν να εξαχθούν από τους κλασσικούς θερμοβαρυτομετρικούς ζυγούς. Το ζητούμενο για την τεχνική/μέθοδο αυτή, είναι ουσιαστικά η γνώση εκείνων των θερμοκρασιών, κατά τις οποίες ένας ορισμένος βαθμός μετατροπής της βιομάζας έχει συντελεστεί, για τους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης. Τα μοντέλα ίσης μετατροπής διακρίνονται σε διαφορικής (differential), ή ολοκληρωτικής (integral) προσέγγισης ανάλογα με τον τρόπο επεξεργασίας των θερμοβαρυτομετρικών δεδομένων.

Η ευρύτερα διαδεδομένη μέθοδος, βασιζόμενη στη διαφορική προσέγγιση, είναι αυτή του Friedman (Friedman, 1964), που μπορεί να εκφραστεί με μαθηματικούς όρους εκκινώντας από την βασική εξίσωση κινητικής:

$$\frac{da}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(a) \implies \ln\left(\frac{da}{dt}\right) = \ln(A \cdot f(a)) - \frac{E}{RT} \quad (2.2)$$

Θεωρώντας ότι, όπως λέει και ο συγγραφέας, η χημεία της διεργασίας μετατροπής είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και εξαρτάται μόνο από τη στιγμιαία μάζα του οργανικού υλικού, ή ισοδύναμα ότι η αποδόμηση της βιομάζας εξαρτάται μόνο από το βαθμό μετατροπής α , η συνάρτηση $f(\alpha)$ μπορεί να θεωρηθεί ως σταθερά. Τότε η εξίσωση (2.2) είναι εξίσωση ευθείας και από τη γραμμική παλινδρόμηση των δεδομένων $\ln\left(\frac{da}{dt}\right)$, ως συνάρτηση του $1/T$ για ένα συγκεκριμένο βαθμό μετατροπής

α , δύναται να υπολογιστεί η κλίση της ευθείας $-E/R$ και άρα η ενέργεια ενεργοποίησης $E(\alpha)$. Το βασικό γνώρισμα, αλλά και πλεονέκτημα των μεθόδων ίσης μετατροπής είναι η μη αναγκαιότητα για τη γνώση του είδους της συνάρτησης μετατροπής $f(\alpha)$ και κατ' επέκταση την τάξη και το μηχανισμό αντίδρασης. Για αυτό το λόγο οι μέθοδοι ίσης μετατροπής αποκαλούνται, εναλλακτικά, και τεχνικές απαλλαγμένες μοντέλου (model free).

Η μέθοδος Flynn-Wall-Ozawa ή FWO (Ozawa, 1965, 1992; Flynn και Wall, 1966) βασίζεται στην ολοκληρωτική προσέγγιση επεξεργασίας των θερμοβαρυτομετρικών

δεδομένων. Θέτοντας ως $g(a) = \int_0^a \frac{da}{f(a)}$, $x = \frac{E}{R \cdot T}$ και ολοκληρώνοντας την

βασική εξίσωση της κινητικής από χρόνο 0 έως t (αντίστοιχα βαθμό μετατροπής από 0 έως α ή θερμοκρασία T_0 έως T), προκύπτει:

$$g(a) = \frac{A}{b} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT = \frac{A \cdot E}{b \cdot R} \int_x^\infty x^{-2} \cdot e^{-x} dx = \frac{A \cdot E}{b \cdot R} \cdot p(x) \quad (2.3)$$

όπου b είναι ο ρυθμός θέρμανσης και $p(x)$ συνάρτηση που αναπαριστά το θερμοκρασιακό ολοκλήρωμα της (2.3) και σύμφωνα με την προσέγγιση Doyle (αφού δεν επιδέχεται αναλυτικής λύσης) είναι: $\log(p(x)) = -2.315 - 0.4567 \cdot x$ (Doyle, 1965). Με βάση αυτή την προσέγγιση και λογαριθμίζοντας την (2.3) έχουμε ότι:

$$\log(b) = \log\left(\frac{A \cdot E}{R \cdot g(a)}\right) - 2.315 - 0.4567 \cdot \frac{E}{R \cdot T} \quad (2.4)$$

Με γραμμική παλινδρόμηση των δεδομένων του λογαρίθμου του ρυθμού θέρμανσης b και $1/T$ για ένα δεδομένο βαθμό μετατροπής α , δύναται να υπολογιστεί από την κλίση της ευθείας η ενέργεια ενεργοποίησης $E(\alpha)$.

Παρόμοια ολοκληρωτική προσέγγιση επεξεργασίας δεδομένων TGA αποτελεί και η μέθοδος Kissinger –Akahira –Sunose (KAS) (Damartzis et.al., 2011), κατά την οποία χρησιμοποιείται μία άλλη προσέγγιση του Doyle για το θερμοκρασιακό ολοκλήρωμα

$$(Doyle, 1965): p(x) = \frac{e^{-x}}{x^2}$$

Εισάγοντας την προσέγγιση αυτή στην εξίσωση (2.3), η σχέση μεταξύ ρυθμού θέρμανσης και του αντιστρόφου της θερμοκρασίας θα είναι:

$$\ln\left(\frac{b}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{E \cdot g(a)}\right) - \frac{E}{R \cdot T} \quad (2.5)$$

και μέσω γραμμικής παλινδρόμησης στα δεδομένα $\ln(b/T^2) - 1/T$, για συγκεκριμένο βαθμό μετατροπής, δύναται από την κλίση της ευθείας να υπολογιστεί η ενέργεια ενεργοποίησης $E(\alpha)$.

Η μέθοδος ίσης μετατροπής έχει εφαρμοστεί σε πολλά και διαφορετικά είδη βιομάζας (Hu et al., 2007; Liu and Yuan, 2008; Cai and Bi, 2009; Wilson et al., 2011).

Στα πλεονεκτήματα των μεθόδων ίσης μετατροπής συγκαταλέγονται:

- α) η χρήση της απλής, γρήγορης και οικονομικής τεχνικής της θερμοβαρυτομετρίας για την εξαγωγή των απαραίτητων πειραματικών δεδομένων,
- β) η συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών των αντιδράσεων στη στερεά κατάσταση, μέσω της αποτύπωσης της καμπύλης της ενέργειας ενεργοποίησης ως συνάρτηση του βαθμού μετατροπής, $E(\alpha)$. Για παράδειγμα, σταθερή τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης με το βαθμό μετατροπής, συνεπάγεται μονοβηματική αντίδραση, ενώ μεταβαλλόμενη τάση της ενέργειας ενεργοποίησης με το βαθμό μετατροπής είναι ένδειξη ανταγωνιστικών ή ανεξάρτητων ή αντιστρεπτών

αντιδράσεων ή αντιδράσεων με διάχυση, αναλόγως και της μορφής της καμπύλης $E(\alpha)$, χωρίς ωστόσο να είναι πάντοτε δυνατή η αποσαφήνιση του ακριβούς μηχανισμού της αντίδρασης (Rejitha, 2010)

γ) η εξαγωγή της κινητικής παραμέτρου της ενέργειας ενεργοποίησης, χωρίς να απαιτείται η γνώση, ή η υπόθεση της μορφής της συνάρτησης $f(\alpha)$ και της ολοκληρωτικής μορφής της $g(\alpha)$.

Στα *μειονεκτήματα* των μεθόδων ίσης μετατροπής συγκαταλέγονται:

α) Σε ό,τι αφορά τις ολοκληρωτικές προσεγγίσεις, κατά τη μαθηματική ολοκλήρωση της εξίσωσης (2.3) για αντίδραση από βαθμό μετατροπής 0 μέχρι τον επιθυμητό βαθμό α ή αντίστοιχα από θερμοκρασία T_0 σε T , οι παράμετροι E και A θεωρούνται σταθεροί. Με αυτόν τον τρόπο ολοκλήρωσης, ουσιαστικά υπολογίζεται με συστηματικό σφάλμα μια «μέση» τιμή του E στο διάστημα ολοκλήρωσης. Έχει βρεθεί (White et.al, 2011) ότι οι τιμές της E είναι υπερεκτιμημένες, σε σχέση με αυτές που προέρχονται από τη διαφορικής προσέγγισης μέθοδο του Friedman, μέχρι και 21%, λόγω διαφόρων σφαλμάτων κατά την ολοκλήρωση, σφαλμάτων αποκοπής από την προσέγγιση του Doyle κλπ. Κατ' αυτήν την έννοια, οι μέθοδοι διαφορικής προσέγγισης όπως του Friedman πλεονεκτούν, ωστόσο πρέπει να τονιστεί ότι και σε αυτές τις περιπτώσεις, όπου χρησιμοποιούνται διαφορεικά δεδομένα θερμοβαρυτομετρίας (DTG), υπάρχουν αδυναμίες, όπως ο υψηλός θόρυβος στα δεδομένα αλλά και τα υψηλά τυχαία σφάλματα της DTG, ιδιαίτερα κοντά στις περιοχές έναρξης και λήξης των αντιδράσεων.

β) Η αδυναμία για εξαγωγή της παραμέτρου του προ-εκθετικού παράγοντα εκτός αν υποθεθεί ένα μοντέλο για την μορφή της $f(\alpha)$ και άρα και για την $g(\alpha)$ (εξισώσεις (2.2),(2.4),(2.5)). Ένα σύνηθες τέτοιο μοντέλο που συνδυάζεται με τα μοντέλα ίσης μετατροπής είναι των Coats-Redfern (Damartzis et.al., 2011)

γ) Η ίδια η θεώρηση, που βρίσκεται στον πυρήνα της φιλοσοφίας των μεθόδων ίσης μετατροπής, ότι η $f(\alpha)$ είναι συνάρτηση μόνο της μάζας και της μετατροπής εν γένει, υποθέτοντας ότι η αντιδραστικότητα κάθε σωματιδίου είναι ανεξάρτητη από τη θέση του στη μήτρα του στερεού, κάτι που σπάνια ισχύει στις ετερογενείς αντιδράσεις

δ) είναι γενικά αποδεκτό ότι οι τιμές των κινητικών παραμέτρων που υπολογίζονται από τις μεθόδους ίσης μετατροπής είναι «φαινόμενες» και ενδείκνυται να χρησιμοποιούνται κυρίως για ποιοτικής φύσεως συμπεράσματα, ενώ για ακριβή ποσοτικά αποτελέσματα και για εφαρμογές μηχανικής, σε περιπτώσεις όπως η μοντελοποίηση της κινητικής πυρόλυσης της βιομάζας, προτιμώνται γενικά μοντέλα όπως αυτό των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων αποπτητικοποίησης που έχει περιγραφεί ανωτέρω (Damartzis et.al., 2011).

2.3. Καύση Βιομάζας και των Εξανθρακωμάτων της

2.3.1 Βασικές Αρχές Μηχανισμού

Ο μηχανισμός καύσης της βιομάζας περιλαμβάνει έναν αριθμό βηματικών διεργασιών, το είδος και ο βαθμός επικάλυψης των οποίων, εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του καυσίμου, καθώς και τις εκάστοτε χρησιμοποιούμενες τεχνολογίες ή συστήματα καύσης. Τα κυριότερα βήματα της καύσης βιομάζας είναι: α) η ξήρανση σε θερμοκρασίες έως 100°C, β) η αποπτητικοποίηση/πυρόλυση με καύση των πτητικών στην αέρια φάση και γ) η οξείδωση του παραγόμενου εξανθρακώματος. Σε ό,τι αφορά στο στάδιο (β), οι έρευνες έχουν δείξει ότι σε περίπου 150-200°C ξεκινά η απομάκρυνση των πτητικών από την επιφάνεια της στερεής βιομάζας. Τα πτητικά αποτελούνται από ελαφριά αέρια και υδρογονάνθρακες (CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄ κλπ.), οργανικές πίσσες συμπυκνώσιμες κατά τη δειγματοληψία, καθώς και οργανικά αέρια όπως ακεταλδεύδη, ακετόνη, μεθανόλη, φουράνιο κλπ. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, στη λεγόμενη ζώνη απανθράκωσης (βλ. και Ενότητα 2.2), μέρος των πτητικών δεσμεύονται στη στερεή μάζα και μετατρέπονται σε εξανθράκωμα. Ο ρυθμός αποπτητικοποίησης των σωματιδίων ελέγχεται από το ρυθμό μεταφοράς θερμότητας στην επιφάνεια του σωματιδίου, εκτός και αν τα σωματίδια είναι μικρότερα του 1mm, οπότε η απομάκρυνση των πτητικών ελέγχεται χημικά (Βάμβουκα, 2009). Κατά μέσο όρο το 80% της στερεής βιομάζας (αναλόγως και του είδους της) καίγεται σαν πτητική ύλη, ενώ τα πτητικά που σχηματίζονται από την αποπτητικοποίηση δύναται να υπόκεινται και σε δευτερογενείς αντιδράσεις στην αέρια φάση κυρίως, για την παραγωγή ενός μεγάλου εύρους οξυγονούχων κυκλικών ενώσεων που μετέπειτα δύναται να μετατραπούν σε ελαφριά αέρια.

Τελευταίο, αν και όχι σαφώς διαχωρισμένο/απομονωμένο από τα υπόλοιπα βήματα της διεργασίας καύσης, αναλόγως και των ιδιαίτερων φυσικοχημικών ιδιοτήτων του καυσίμου, καθώς και των εφαρμοζόμενων τεχνολογιών καύσης, αποτελεί η οξείδωση του παραγόμενου εξανθρακώματος. Οι Shen et.al., 2009 αναφέρονται στην οξείδωση της παρθένας βιομάζας, ως μια διεργασία που περιλαμβάνει δύο κύρια στάδια, το στάδιο της αποπτητικοποίησης και της παραγωγής του εξανθρακώματος σε χαμηλές θερμοκρασίες και το στάδιο της αποδόμησης της λιγνίνης και της καύσης του εξανθρακώματος που έχει παραχθεί προηγουμένως, το οποίο διαφέρει από το εξανθράκωμα που παράγεται σε αδρανή ατμόσφαιρα κατά τη διεργασία πυρόλυσης. Η οξείδωση του εξανθρακώματος είναι μια ετερογενής αντίδραση, που περιλαμβάνει α) τη διάχυση, μέσω του οριακού στρώματος και του στρώματος τέφρας, του οξυγόνου στην επιφάνεια του σωματιδίου, β) τη μεταφορά θερμότητας μεταξύ του σωματιδίου και του περιβάλλοντος αερίου, γ) τη μεταφορά μάζας και θερμότητας μέσω των πόρων του σωματιδίου, δ) τη χημική αντίδραση ε) εκρόφηση προϊόντων από την επιφάνεια του σωματιδίου στ) μεταφορά/διάχυση των αερίων μέσα από τα οριακά στρώματα προς την οξειδωτική ατμόσφαιρα (Di Blasi, 2009).

Η ευρέως και περισσότερο αποδεκτή πάντως θεωρία για την ετερογενή καύση των εξανθρακωμάτων είναι αυτή της εμφάνισης τριών ζωνών κατά τη θερμική μετατροπή του στερεού. Σύμφωνα με αυτή, διακρίνονται τρεις κύριες περιοχές όπου υπάρχει αλληλοσυσχέτιση των χημικών αντιδράσεων και των φαινομένων διάχυσης/μεταφοράς μάζας (Γραμμέλης, 2003; Di Blasi, 2009). Στην Ζώνη Ι, κυριαρχεί η χημική κινητική που ελέγχει το ρυθμό καύσης, κυρίως σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες. Το σωματίδιο τότε καίγεται εσωτερικά με σταθερή διάμετρο και μειούμενη πυκνότητα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει και δύναται να υπερβαίνει αυτόν της εσωτερικής διάχυσης του αντιδρώντος αερίου. Τότε το σωματίδιο καίγεται, τόσο εσωτερικά, όσο και εξωτερικά, με μειούμενη διάμετρο και πυκνότητα. (Ζώνη ΙΙ). Ο ρυθμός καύσης, ιδιαίτερα για τα μεγαλύτερα μεγέθη κόκκων ελέγχεται πρωτίστως από τα φαινόμενα διάχυσης του οξυγόνου στους πόρους. Τέλος σε υψηλές θερμοκρασίες, η αντίδραση είναι ταχεία και επιτελείται μόνο στην επιφάνεια του σωματιδίου, ενώ ο ρυθμός ελέγχεται μόνο από το ρυθμό διάχυσης του αντιδρώντος στο οριακό στρώμα (Ζώνη ΙΙΙ). Το σωματίδιο καίγεται με μειούμενη διάμετρο και σταθερή πυκνότητα, κατά το μοντέλο του συρρικνούμενου πυρήνα (shrinking core model).

2.3.2 Επίδραση Σύνθεσης της Τροφοδοσίας στη Λειτουργία και Απόδοση των Μονάδων Καύσης και στις Εκπομπές Ρύπων

Τα χαρακτηριστικά και η ποιότητα της βιομάζας ως καύσιμο κυμαίνονται σε μεγάλο εύρος, εξαρτώμενα κυρίως από το είδος της βιομάζας και από τις εφαρμοζόμενες τεχνολογίες προ-επεξεργασίας. Διάφορες τεχνολογίες καύσης είναι διαθέσιμες για τις διαφορετικές ποιότητες καυσίμου, ωστόσο ο γενικός κανόνας είναι ότι τα μεσαίας και μεγάλης κλίμακας συστήματα είναι κατάλληλα για την καύση και χαμηλής ποιότητας/φτηνότερων βιοκαυσίμων (Loo and Korpejan, 2008).

Επίδραση υγρασίας

Η περιεχόμενη υγρασία στη βιομάζα έχει βρεθεί ότι μπορεί να κυμαίνεται σε μεγάλο εύρος, π.χ. από 25-60% για ξυλώδη και αγρωστώδη παραπροϊόντα και ενεργειακές καλλιέργειες, ή να αγγίζει το 80-90% για λυματολάσπες ή και να πέφτει κάτω από 10% για πελέτες ξύλου (Phyllis Biomass Database, [5.1]). Οι κλιματικές συνθήκες και οι περίοδοι συγκομιδής επηρεάζουν, επίσης, το ποσοστό υγρασίας. Τυχόν υψηλό ποσοστό υγρασίας στη βιομάζα μπορεί να έχει δυσμενείς επιπτώσεις, που περιλαμβάνουν χημική υποβάθμιση (σχηματισμός μούχλας) κατά τη διαχείριση και αποθήκευση των καυσίμων, αποδόμηση με απώλεια ξηρής ύλης, παρεμπόδιση λειτουργίας τροφοδοσίας, καθυστερημένη ανάφλεξη, αποπτητικοποίηση και οξείδωση εξανθρακώματος (άρα και απαίτηση υψηλότερου χρόνου παραμονής, διαφορετικών διαστάσεων εξοπλισμού), ελάττωση της κατώτερης θερμογόνου δύναμης, με παραγωγή υψηλότερου όγκου απαερίων, λόγω χρήσης επιπλέον καυσίμου (Demirbas, 2000; Werther et.al., 2000). Επιπλέον, το υψηλό ποσοστό υγρασίας σχετίζεται με υπερβολικά υψηλές εκπομπές CO, CO₂, σωματιδίων και

σχηματισμό πισσών που επηρεάζουν τη λειτουργία του συστήματος. Σε γενικές γραμμές, υγρασία στο εύρος 10-20% θεωρείται διαχειρίσιμη και προτιμάται για τα συμβατικά συστήματα καύσης της βιομάζας (Βάμβουκα, 2009).

Επίδραση πτητικών

Οι βιομάζες έχουν γενικά υψηλό περιεχόμενο σε πτητικά, που μπορεί να φτάσει και το 80-90%, πολύ υψηλότερο από άλλα στερεά καύσιμα, όπως οι γαιάνθρακες. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε πτητικά, η βιομάζα επηρεάζει τα βιοκαύσιμα τα οποία αναφλέγονται ευκολότερα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η ταχεία αποπτητικοποίηση του μεγαλύτερου μέρους των βιοκαυσίμων, απαιτεί έλεγχο της διεργασίας με μεγαλύτερο χρόνο παραμονής σε περιοχές υψηλών θερμοκρασιών, προκειμένου να επιτευχθεί πλήρης καύση με υψηλή αποδοτικότητα και χαμηλές εκπομπές ρυπαντών, με περαιτέρω συνεπαγόμενο την ανάγκη τροποποίησης των παραμέτρων σχεδιασμού και λειτουργίας των μονάδων καύσης βιομάζας σε σχέση με αυτές των γαιανθράκων.

Επίδραση αζώτου, θείου, χλωρίου στις εκπομπές ρύπων

Κατά την καύση της βιομάζας, το καύσιμο N μετατρέπεται σχεδόν πλήρως σε αέριο N_2 και διάφορα οξειδία αζώτου NO_x (NO στη συντριπτική πλειοψηφία, NO_2 και, στις σύγχρονες μονάδες καύσης, N_2O μόνο σε ελάχιστες ποσότητες). Στο τέλος της καύσης η ποσότητα αζώτου στην τέφρα είναι μηδενική, ή μη υπολογίσιμη. Λόγω των σχετικά χαμηλών θερμοκρασιών καύσης στις σύγχρονες μονάδες στερεών βιοκαυσίμων ($<1200^\circ C$), οι εκπομπές από το λεγόμενο θερμικό άζωτο (που περιέχεται στον αέρα καύσης) είναι αμελητέες, καθόσον αυτές λαμβάνουν χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες $1300^\circ C$ και άνω και αυξάνουν με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας (Obernberger, 2006; Βάμβουκα, 2009). Αυτό που έχει μεγάλη σημασία για τις εκπομπές NO_x στις μονάδες καύσης, είναι το καύσιμο N δηλαδή αυτό που είναι συνδεδεμένο αρχικά στο καύσιμο και οι έρευνες δείχνουν ότι οι εκπομπές NO_x συνδέονται ισχυρά με το περιεχόμενο στο καύσιμο άζωτο (Obernberger, 2006; Loo and Korpejan, 2008; Khan et.al., 2009). Ο συγκεκρισμός διαφόρων ερευνητικών προσπαθειών έχει οδηγήσει στην κατάστρωση τιμών-οδηγών για τη βιομηχανία, σχετικά με τις συγκεντρώσεις των στοιχείων στο αρχικό καύσιμο, στο όριο των οποίων η καύση μπορεί να θεωρηθεί απροβλημάτιστη. Ασφαλώς, οι τιμές αυτές εξαρτώνται και από τον τύπο της μονάδας καύσης, καθώς και τις ιδιαίτερες συνθήκες λειτουργίας, ενώ και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφορετικών στοιχείων και η σχέση των συγκεντρώσεων μεταξύ τους επηρεάζει ορισμένες φορές καταλυτικά τη δημιουργία, ή μη, προβλημάτων στη λειτουργία των μονάδων. Για το άζωτο, οριακή συγκέντρωση για τη δημιουργία προβλημάτων από τις εκπομπές NO_x θεωρείται το 0.6% σε ξηρή βάση στο καύσιμο (Obernberger, 2006). Ένα δεύτερο όριο συγκέντρωσης στο 2.5%, πάνω από το οποίο «επιθετικά» μέτρα μείωσης εκπομπών (όπως η εκλεκτική ή η μη εκλεκτική καταλυτική αναγωγή) είναι ισχυρά πιθανό ότι πρέπει να παρθούν, έχει επίσης αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Runge et.al., 2013).

Έχει επίσηςδειχτεί, ότι το κλάσμα του περιεχόμενου στο καύσιμο αζώτου που μετατρέπεται σε NO_x ελαττώνεται με την αύξηση του περιεχομένου αζώτου στο καύσιμο. Το κλάσμα N/NO_x φθίνει συναρτήσει του N, τείνοντας ασυμπτωτικά στην τιμή 0.1 (Loo and Korpejan, 2008).

Οι εκπομπές SO_2 είναι συνήθως αμελητέες για τις βιομάζες ξυλώδους προέλευσης, λόγω πολύ χαμηλής περιεκτικότητας του καυσίμου σε θείο. Επιπλέον, ένα υψηλό ποσοστό καυσίμου θείου 40-90%, σε αντίθεση με το άζωτο, παραμένει δεσμευμένο στην τέφρα του καυσίμου, αναλόγως των τεχνολογικών συνθηκών καθώς και των συγκεντρώσεων των αλκαλίων και των γαιών (ιδιαίτερα του Ca που συμβάλλει στη δέσμευση του S) στην τέφρα (Obernberger, 2006). Προβλήματα από εκπομπές SO_2 αναμένονται, γενικά, για συγκεντρώσεις θείου στο καύσιμο μεγαλύτερες από 0.2%ξ.β./καύσιμο (Runge et.al., 2013). Σπουδαιότερη από την εκπομπή ρύπων θεωρείται η συμβολή του περιεχόμενου στο καύσιμο S στη δημιουργία διαβρωτικών φαινομένων, για τα οποία το όριο είναι χαμηλότερο (0.1%, ξ.β./καύσιμο) και για τα οποία γίνεται λόγος παρακάτω.

Το περιεχόμενο στις ξυλώδεις βιομάζες χλώριο είναι γενικά πολύ χαμηλό. Μεγαλύτερες ποσότητες υπάρχουν στην ποώδη βιομάζα και τα υπολείμματα φρούτων, ενώ σημαντικές ποσότητες ανευρίσκονται σε αστικά απορρίμματα με πλαστικά περιεχόμενα (Phyllis Biomass Database, [5.1]). Το χλώριο αεριοποιείται σχεδόν πλήρως κατά την καύση, σχηματίζοντας υδροχλώριο, αέριο χλώριο και χλωριούχα αλκάλια (κυρίως KCl και NaCl). Με την πτώση της θερμοκρασίας των απαερίων, τα χλωρίδια αλκαλίων και γαιών επικάθονται στα τμήματα του καυστήρα, ή ως σωματίδια ιπτάμενης τέφρας ή στις επιφάνειες των εναλλακτών, ενώ το υπόλοιπο εκπέμπεται ως υδροχλώριο στα απαέρια. Παρόμοια με το θείο, περίπου 40-85% του χλωρίου έχει βρεθεί σε αντιδραστήρες εσχάρας να είναι δεσμευμένο στην τέφρα, αναλόγως των συγκεντρώσεων των αλκαλίων και των γαιών (Obernberger, 2006; Loo and Korpejan, 2008). Προβλήματα από εκπομπή HCl και διαβρωτικά φαινόμενα αναμένονται, εν γένει, για τιμές Cl άνω του 0.1%ξ.β./καύσιμο (Obernberger, 2006). Αν και δεν έχει βρεθεί κάποια συγκεκριμένη συσχέτιση του περιεχόμενου στο καύσιμο χλωρίου με τη δημιουργία διοξινών, συγκεντρώσεις χλωρίου άνω του 0.3% στο καύσιμο θεωρείται ότι δύναται να προκαλέσουν, σε μη επιτρεπτές συγκεντρώσεις, τη δημιουργία διοξινών και φουρανίων, επιπρόσθετα των εκπομπών HCl και των διαβρωτικών φαινομένων (Thomas and Spiro, 1995; Runge et.al., 2013).

Αξίζει πάντως να επισημανθεί, ότι το χλώριο και το θείο είναι από τα στοιχεία που μπορούν λόγω διαλυτότητας να απομακρυνθούν σε σημαντικό βαθμό από το αρχικό καύσιμο με τεχνολογίες προεπεξεργασίας των βιοκαυσίμων, όπως αυτή της έκπλυσης με νερό (Deng et.al., 2013; Said et.al., 2013; Vassilev et.al., 2013; Gudka et.al., 2016).

Εκπομπές βαρέων μετάλλων

Κατά την καύση, ορισμένα μέταλλα-ιχνοστοιχεία που συνδέονται με τα υπόλοιπα ανόργανα συστατικά, δύναται να πτητικοποιηθούν, ανάλογα και με τη χρησιμοποιούμενη τεχνολογία καύσης, τη σύνθεση του καυσίμου, τη θερμοκρασία τοπικά και την ατμόσφαιρα αντίδρασης. Οι υψηλές θερμοκρασίες καύσης και η αναγωγική ατμόσφαιρα αυξάνουν την πτητικότητα των στοιχείων Zn, Pb, Cd (Oberberger, 2006). Γενικά, από σχετικές έρευνες, έχει δειχτεί ότι, βάσει των μέσων τιμών και της διακύμανσης αυτών για το κλάσμα των ιχνοστοιχείων που εκπέμπονται κατά την καύση είτε ως αεροζόλ, είτε περιεχόμενα μέσα σε σωματίδια ιπτάμενης τέφρας, η πτητικότητα των ιχνοστοιχείων κατά την καύση ακολουθεί την σειρά $Hg > (Cd, Sb, Se, V) > Br > Cr > Pb > Zn > As$, κατά φθίνουσα κατάταξη (Vassilev et.al, 2014). Αξίζει να επισημανθεί ότι είναι δυνατόν πάντως να παρατηρηθεί αύξηση κάποιων πτητικών ιχνοστοιχείων σε υπό εξέταση τέφρες συναρτήσει της αυξανόμενης θερμοκρασίας, η οποία αποδίδεται στο φαινόμενο του ολικού αθροίσματος (total sum effect), δηλαδή στο γεγονός ότι κάποια άλλα πτητικά στοιχεία σε μεγαλύτερη συγκέντρωση, όπως π.χ. συνήθως το κάλιο, αποπτητικοποιούνται την ίδια στιγμή σε μεγάλο βαθμό, αφήνοντας κάποια από τα υπόλοιπα στοιχεία πιο εμπλουτισμένα μέσα στην τέφρα.

Οι νομοθετικές απαιτήσεις ελέγχου των αερίων εκπομπών SO_2 , NO_x , σωματιδίων και βαρέων μετάλλων) από βιομηχανικές δραστηριότητες, συμπεριλαμβανομένης της θερμικής μετατροπής της βιομάζας, αποτυπώνονται σε διάφορες σχετικές οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης όπως η 2010/75/ΕΕ περί βιομηχανικών εκπομπών (ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχος της ρύπανσης), η 2001/80/ΕΚ για τον περιορισμό των εκπομπών στην ατμόσφαιρα ορισμένων ρύπων, η 2000/76/ΕΚ για την αποτέφρωση των αποβλήτων. Η ενσωμάτωση στην ελληνική νομοθεσία αποτυπώνεται στα ΦΕΚ Β'1450/14-6-2013 και ΦΕΚ Β'759/6-6-2005.

Επίδραση της τέφρας

Η περιεκτικότητα διαφόρων ειδών βιομάζας σε τέφρα διαφέρει σημαντικά ανά είδος και μπορεί να κυμαίνεται από τιμές χαμηλότερες του 1% για ξυλώδη κυρίως βιομάζα, έως και άνω του 30-35% για διάφορα βιομηχανικά και ζωικά απόβλητα και παραπροϊόντα (Phyllis Biomass Database, [5.1]). Για βιοκαύσιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα, ένα ιδιαίτερα αποδοτικό (και άρα και πιο κοστοβόρο) σύστημα απομάκρυνσης σκόνης για τη διαχείριση των εκπεμπόμενων σωματιδίων είναι απαραίτητο για τις μονάδες θερμικής μετατροπής. Τέτοια συστήματα ελέγχου εκπομπών είναι, συνήθως, οικονομικά βιώσιμα για μεσαίας και μεγάλης κλίμακας μονάδες καύσης.

Πέραν της σπουδαιότητας του συνολικού ποσοστού τέφρας στο καύσιμο για τη διαχείριση (αποθήκευση, μεταφορά) και τη θερμική μετατροπή της βιομάζας ως πρώτη ύλη σε κατάλληλες μονάδες, μεγαλύτερο ρόλο παίζει η κατανομή των

ανοργάνων στοιχείων εντός της τέφρας, ιδίως λόγω της σημαντικότερης επίδρασης αυτής στη δημιουργία ή μη προβλημάτων που σχετίζονται με διαφόρων ειδών επικαθίσεις κατά την καύση των βιοκαυσίμων. Οι επικαθίσεις μειώνουν την απόδοση των συστημάτων καύσης και αυξάνουν το κόστος συντήρησης και λειτουργίας των μονάδων. Η έκταση, κατά την οποία οι επικαθίσεις αποτελούν ένα μείζον λειτουργικό θέμα των μονάδων καύσης, εξαρτάται από τη συμπεριφορά τήξης της τέφρας και τις τοπικές συνθήκες των αερίων και των θερμοκρασιών των επιφανειών (Loo and Korpejan, 2008). Οι επικαθίσεις εκκινούν αρχικά σε καθαρές μεταλλικές επιφάνειες, από τα μερικώς τηγμένα και κολλώδη σωματίδια τέφρας που επικολλώνται στις επιφάνειες των μονάδων, ενώ μετά από αρκετές μέρες λειτουργίας αυξάνεται το πάχος των επικαθίσεων και η θερμοκρασία πάνω από το σημείο ροής για την τέφρα, ιδίως στο εξωτερικό τμήμα των επιφανειών. Τότε δημιουργείται έντονο τηγμένο στρώμα οπότε σε αυτές τις συνθήκες προσκολλώνται ευκολότερα και άλλα στερεά σωματίδια στην επιφάνεια των επικαθίσεων, με αποτέλεσμα ο ρυθμός των επικαθίσεων να αυξάνει απότομα. Σε αυτή τη φάση, η σύνθεση των ανοργάνων στοιχείων στις επικαθίσεις προσεγγίζει αυτή της τέφρας στη συνολική μάζα του καυσίμου (Loo and Korpejan, 2008). Οι επικαθίσεις διακρίνονται, βιβλιογραφικά, κυρίως σε δύο είδη: τις θερμότερες, που λαμβάνουν χώρα κυρίως σε μέρη των μονάδων που εκτίθενται περισσότερο στην ακτινοβολία (αγγ.slagging) και σχετίζονται περισσότερο με την σταδιακή συσσώρευση σωματιδίων τηγμένης τέφρας, και τις ψυχρότερες που καλούνται και επισκωρώσεις (αγγ.fouling), που λαμβάνουν χώρα σε ψυχρότερες επιφάνειες όπως αυτές των εναλλακτών θερμότητας, ενώ σχετίζονται περισσότερο με το μηχανισμό αποπηκτικοποίησης και μετέπειτα επανασυμπύκνωσης/επικάθισης συστατικών της τέφρας στις ψυχρότερες επιφάνειες. Τα σωματίδια που ατμοποιούνται (κυρίως αλκάλια) εκκινούν κατ' αυτόν τον τρόπο τη διαδικασία των επικαθίσεων και δρουν ως σύνδεσμοι για τα μη πτητικά συστατικά της τέφρας, που επικολλώνται στις ήδη δημιουργημένες επικαθίσεις (Niu et.al., 2014).

Τα βασικότερα (σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αντιδιαστολή με τα ιχνοστοιχεία) συστατικά στοιχεία της τέφρας είναι τα Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Na, K, S, Cl και P. Η κατανομή των ανοργάνων στοιχείων σχετίζεται με τη συμπεριφορά τήξης της τέφρας, που είναι και ο βασικότερος παράγοντας καθορισμού των φαινομένων επικαθίσεων όπως προαναφέρθηκε. Σε γενικές γραμμές, η υψηλή περιεκτικότητα σε αλκάλια (κυρίως κάλιο) και σε πυρίτιο συνεπάγεται χαμηλές θερμοκρασίες τήξης, ενώ αντίθετα υψηλή περιεκτικότητα μαγνησίου και ασβεστίου, υψηλές. Σε ό,τι αφορά ειδικότερα το πυρίτιο, η παρουσία του υπό τη μορφή του όξινου οξειδίου SiO_2 με υψηλό σημείο τήξης θεωρητικά συμβάλλει στην αύξηση της θερμοκρασίας τήξης τέφρας, κάτι που αντικατοπτρίζεται και στο γνωστό δείκτη επικαθίσεων, το λόγο βασικών προς όξινων οξειδίων $R_{B/A}$ (Vamvuka και Kakaras, 2011; Rizvi et.al., 2015), αλλά και σε άλλους νεότερους προταθέντες δείκτες. Ωστόσο, με την παρουσία αλκαλίων, το πυρίτιο έχει την τάση να αντιδρά με την αύξηση της θερμοκρασίας σχηματίζοντας ευτηκτικά αλκαλοπυριτικά, που μπορεί να τήκονται χαμηλότερα και από τους 700°C , αναλόγως και της σύστασης στα στοιχεία, συμβάλλοντας

αποφασιστικά στο πρόβλημα των επικαθίσεων (Miles και Wheeler, 1996; Jenkins et.al., 1998; Βάμβουκα, 2009; Khan et.al., 2009; Nunes et.al., 2016).

Ιδιαίτερα σημαντικός είναι ο ρόλος του χλωρίου, καθόσον το στοιχείο αυτό διαδραματίζει ρόλο μεταφορέα των αλκαλίων από το καύσιμο προς τις επιφάνειες των μονάδων, διευκολύνοντας την αποπτητικοποίηση/κινητικότητα των αλκαλίων, μέσω της απελευθέρωσης τους ως χλωριούχα αλκάλια που έχουν τάση, από θερμοδυναμικής άποψης (Miles και Wheeler, 1996), για μετάβαση στην αέρια φάση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Έχουν μάλιστα καταγραφεί και περιπτώσεις κατά τις οποίες η περιεκτικότητα του χλωρίου καθορίζει περισσότερο την αποπτητικοποίηση των αλκαλίων από τη συγκέντρωση των αλκαλίων καθ' αυτή (Khan et.al., 2009). Τα χλωρίδια αυτά συμπυκνώνονται και επικάθονται με διάφορους μηχανισμούς, όπως ηλεκτροφόρηση, θερμοφόρηση και άλλους, στις ψυχρότερες ζώνες συναγωγής, όπου η θερμοκρασία των απαερίων είναι χαμηλότερη και δρουν επιπρόσθετα προσκολλητικά για την επιτάχυνση επικαθίσεων και άλλων σωματιδίων ακόμα π.χ. και αυτών της ιπτάμενης τέφρας με μεγαλύτερες διαμέτρους, που σε διαφορετική περίπτωση δε θα επικάθονταν (Bisyplan Handbook, [2.15]).

Η εμπειρία σε βιομηχανική κλίμακα δείχνει ότι οι επικαθίσεις τέφρας που περιέχουν τηγμένα χλωριούχα αλκάλια συνδέονται επιπλέον, σε πολλές περιπτώσεις, με σοβαρά φαινόμενα διάβρωσης, που συμβαίνουν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες ακόμα και του σημείου τήξης του KCl, κυρίως λόγω παρουσίας ευτηκτικών μιγμάτων με χαμηλότερο σημείο τήξης στην τέφρα (όπως π.χ. τα συστήματα KCl-NaCl-FeCl₂, βλ. Nunes et.al., 2016). Άλλος γνωστός μηχανισμός διάβρωσης είναι η αντικατάσταση του χλωρίου, στα χλωριούχα αλκάλια των επικαθίσεων, από θειικά, με την επακόλουθη έκλυση υδροχλωρίου (ή και χλωρίου με περαιτέρω αντιδράσεις, Niu et.al., 2014) που αντιδρά με τα μέταλλα των εγκαταστάσεων διαβρώνοντάς τα. Σχετικά με τον τελευταίο αυτό μηχανισμό, φαίνεται ότι αποφασιστικό ρόλο για την εκτίμηση της πιθανότητας διάβρωσης παίζει η μοριακή αναλογία θείου προς χλώριο στο καύσιμο. Για λόγο S/Cl μεγαλύτερο του 4, η πιθανότητα αυτή είναι μικρή, ενώ για S/Cl μικρότερο του 2 η πιθανότητα θεωρείται υψηλή (Miltner et.al., 2006; Obernberger et.al., 2006).

2.3.3 Επισκόπηση Κινητικών Μοντέλων Καύσης

Η εξέταση των φαινομένων καύσης από την άποψη της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων και κατ' επέκταση από την άποψη της ενδογενούς χημικής κινητικής, δύναται να πραγματοποιηθεί και να είναι αξιόπιστη, εφόσον εξασφαλιστούν εκείνες οι πειραματικές συνθήκες που επιτρέπουν την κυριαρχία της χημικής κινητικής των αντιδράσεων στον καθορισμό της συνολικής ταχύτητας καύσης, σε βάρος των φαινομένων διάχυσης/μεταφοράς μάζας και θερμότητας, όπως αυτά περιγράφονται στην Ενότητα 2.3.1. Για τη μελέτη μέσω θερμοβαρυτομετρίας, σύμφωνα με μελέτες ερευνητών (Russell et.al., 1998; Di Blasi et.al., 1999; Branca et.al., 2003; Varhegyi et.al., 2006, Branca et.al., 2013; Branca et.al., 2015), σχετικά με τις κατάλληλες

πειραματικές συνθήκες για τον κινητικό έλεγχο του συνολικού φαινομένου καύσης, στη γενική περίπτωση, απαιτούνται χαμηλοί ρυθμοί θέρμανσης, χαμηλές θερμοκρασίες και χαμηλές αρχικές μάζες και κοκκομετρίες εξανθρακωμάτων προς καύση. Τα όρια για αυτές τις τιμές των παραμέτρων είναι αλληλοεξαρτώμενα έχει αποδειχθεί π.χ. ότι ρυθμοί θέρμανσης έως 20°C/min σε συνδυασμό με τελικές θερμοκρασίες έως 680°C και αρχικές μάζες μικρότερες από 5.5 mg, διασφαλίζουν τον κινητικό έλεγχο του φαινομένου για την περίπτωση δειγμάτων ξυλώδους βιομάζας. Σε άλλη έρευνα για ξυλώδη βιομάζα σε υψηλότερους ρυθμούς θέρμανσης έως 40 °C/min, οι οριακές τιμές ήταν 600°C και μάζα 5mg. Σχετικά με το ίδιο ζήτημα, για τις κοκκομετρίες είναι γενικά παραδεκτό από τη μελέτη σε διάφορα δείγματα βιομάζας, ότι οι τιμές τους θα πρέπει να είναι χαμηλότερες των 120-250μm. Ένα άλλο φαινόμενο που καθιστά αδύνατη τη μελέτη της κινητικής καύσης εξανθρακωμάτων σε θερμοζυγό είναι αυτό της αυτανάφλεξης, κατά το οποίο υψηλές, απότομες κορυφές (“peaks”) εμφανίζονται στο θερμογράφημα, οφειλόμενες στην ισχυρή εξωθερμικότητα των αντιδράσεων καύσης, φαινόμενο που επιτείνεται ιδιαίτερα όταν η αντιδραστικότητα των δειγμάτων είναι μεγάλη. Για τον έλεγχο και τη μη εμφάνιση του φαινομένου κατά την καύση των εξανθρακωμάτων, απαιτείται μελέτη συνδυαστικά για τις παραμέτρους του ρυθμού θέρμανσης, της συγκέντρωσης του οξυγόνου και της αρχικής μάζας, κατά περίπτωση, για κάθε δείγμα βιομάζας (Russell et.al., 1998).

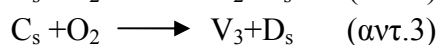
Η συντριπτική πλειοψηφία των ερευνητικών δημοσιεύσεων, σχετικά με την ενδογενή κινητική καύσης υλικών βιομάζας, αφορά στην εξέταση του φαινομένου σε δείγματα της αρχικής (παρθένας) βιομάζας και όχι άλλων υποπροϊόντων αυτής, όπως π.χ. των εξανθρακωμάτων που προκύπτουν από την πυρόλυση. Σε αυτές τις περιπτώσεις, οι διεργασίες της αποπτητικοποίησης της βιομάζας, καθώς και της οξείδωσης των παραγόμενων εξανθρακωμάτων, επικαλύπτονται λιγότερο ή περισσότερο και επομένως απαιτούνται μοντέλα καύσης που να λαμβάνουν υπόψη την συνύπαρξη των δύο αυτών διεργασιών (Varhegyi et.al, 2012). Οι Varhegyi et.al, 2012, χρησιμοποίησαν για αυτήν την περίπτωση το εξής γενικό σχήμα διαδοχικών δύο αντιδράσεων:

Βιομάζα + O₂ → πτητικά + εξανθράκωμα (αντ.1)

Εξανθράκωμα + O₂ → τέφρα + CO₂, CO, H₂O, ελαφριά πτητικά (αντ.2)

Η αντίδραση (1) περιλαμβάνει την αποπτητικοποίηση της βιομάζας παρουσία οξυγόνου, θεωρούμενη ότι επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του οξυγόνου, ενώ η αντίδραση (2) θεωρείται ως συνέχεια της (1), περιλαμβάνοντας την οξείδωση του εξανθρακώματος σε τέφρα. Η αποπτητικοποίηση προσομοιώνεται με τη χρήση του μοντέλου των κατανεμημένων ενεργειών ενεργοποίησης (DAEM), λαμβάνοντας υπόψη την κατανομή της αντιδραστικότητας των κλασμάτων που αποδομούνται, ενώ η οξείδωση του εξανθρακώματος προσεγγίζεται από μια απλή αντίδραση πρώτης ή n-οστής τάξης, ως προς την ποσότητα του εξανθρακώματος, και n-οστής ως προς τη συγκέντρωση του οξυγόνου.

Οι Branca και Di Blasi, 2004, εξέτασαν το σχήμα των τεσσάρων διαδοχικών αντιδράσεων του παρακάτω τύπου:



όπου A_s είναι το αρχικό υλικό της βιομάζας, B_s, C_s, D_s τα ενδιάμεσως παραγόμενα εξανθρακώματα και V_1, V_2, V_3 και V_4 οι παραγόμενες ομάδες (lump) πτητικών συστατικών.

Εξέτασαν επίσης, εναλλακτικά, την περίπτωση ενός μοντέλου παράλληλων ανεξάρτητων αντιδράσεων του τύπου:



κατά το οποίο οι δύο πρώτες αντιδράσεις αντιπροσωπεύουν την αποπτητικοποίηση της ημικυτταρίνης και κυτταρίνης, αντίστοιχα, η αντίδραση (3) αντιπροσωπεύει εν μέρει την αποδόμηση της λιγνίνης και την έναρξη της οξείδωσης του εξανθρακώματος (υπονοώντας προφανώς μια αλληλοεπικάλυψη αυτών των διεργασιών), ενώ η τέταρτη αντίδραση περιγράφει την οξείδωση του εξανθρακώματος και είναι n-οστής τάξης με ενσωματωμένη στις κινητικές παραμέτρους την εξάρτηση από τη συγκέντρωση του οξυγόνου, παράμετρος η οποία είναι αμετάβλητη και δεν εξετάζεται η επίδρασή της. Σε άλλη ερευνητική εργασία (Branca and Blasi, 2013), οι ίδιοι συγγραφείς προσθέτουν στο ανωτέρω σχήμα άλλη μία παράλληλη αντίδραση (σύνολο πέντε), που περιγράφει την αποπτητικοποίηση μέρους του εξανθρακώματος. Και για τα δύο μοντέλα πάντως, των παράλληλων και των διαδοχικών αντιδράσεων, οι ερευνητές κατέληξαν σε όμοια αποτελέσματα σχετικά με τις κινητικές παραμέτρους, με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές να μεταβάλλονται ελαφρώς, λόγω του διαφορετικού δικτύου αντιδράσεων που υποτέθηκε σε κάθε θεώρηση. Η υπόθεση των παράλληλων αντιδράσεων, κατά την οποία το εξανθράκωμα θεωρείται ουσιαστικά ως συστατικό της βιομάζας που αποδομείται από μια συγκεκριμένη θερμοκρασία και μετά, και όχι ως ενδιάμεσο παραγόμενο προϊόν, ελέγχθηκε και από τους Varhegyi et.al., 2012 καταλήγοντας σε παρόμοια συμπεράσματα.

Οι Conesa et.al, 2011 αναφέρονται στα τρία διαφορετικά απαντώμενα είδη θερμικής συμπεριφοράς κατά την καύση παρθένου υλικού βιομάζας ήτοι: α) την περίπτωση της πυρόλυσης που ακολουθείται από την αντίδραση του οξυγόνου με το υπόλειμμα της πυρόλυσης, β) την «οξειδωτική πυρόλυση», κατά την οποία η καύση λαμβάνει χώρα παράλληλα με την πυρόλυση και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και γ) την

καθυστερημένη καύση του στερεού, λόγω μερικής οξυγόνωσής του. Μελετώντας την επίδραση της ατμόσφαιρας (%O₂), κατά τη θερμική αποδόμηση διαφόρων φυτικών και υπολειμματικών βιομαζών, μοντελοποίησαν τη διεργασία της καύσης, θεωρώντας ότι το φαινόμενο συνίσταται στην αποδόμηση/αντίδραση, παρουσία οξυγόνου, τριών ψευδοσυστατικών. Αυτά παράγουν μέσω τριών παράλληλων αντιδράσεων αντίστοιχα εξανθρακώματα και πτητικά, όπως συμβαίνει με την περίπτωση της πυρόλυσης της βιομάζας, με τη μόνη διαφορά ότι από απόψεως κινητικής ανάλυσης ο προεκθετικός παράγοντας διαφέρει στην περίπτωση της καύσης, δηλαδή της παρουσίας οξυγόνου, λαμβάνοντας έτσι υπόψη την επιτάχυνση του φαινομένου λόγω της παρουσίας του τελευταίου. Οι ενέργειες ενεργοποίησης είναι ίδιες, τόσο για την πυρόλυση, όσο και για την καύση και κατά τη μοντελοποίηση τηρείται η μεθοδολογία της ταυτόχρονης προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων σε πολλαπλούς ρυθμούς θέρμανσης, διατηρώντας τις ίδιες κινητικές παραμέτρους, είτε πρόκειται για πυρόλυση είτε για καύση, με εξαίρεση τον προεκθετικό παράγοντα, όπως προαναφέρθηκε. Άλλοι ερευνητές (Font et.al., 2005; Rodriguez et.al., 2008; Barneto et.al., 2009), εξετάζοντας τη συμπεριφορά διαφορετικού τύπου βιομάζας (κυρίως ιλύ από βιολογικούς καθαρισμούς), υιοθετούν όπως οι Conesa et.al., 2011, το σχήμα των παράλληλων αντιδράσεων στερεού υποστρώματος παρουσία οξυγόνου που προαναφέρθηκε και ενσωματώνει/περιλαμβάνει τα φαινόμενα οξειδωτικής πυρόλυσης, αλλά και θερμικής αποδόμησης. Αποδεικνύουν, όμως, ότι ενίοτε απαιτείται, αναλόγως και του τύπου του δείγματος, και η προσθήκη επιπλέον (διαδοχικών) αντιδράσεων, για να ληφθεί υπόψη η αντίδραση των ανθρακικών υπολειμμάτων της πυρόλυσης (εξανθρακωμάτων) με το οξυγόνο, εφόσον παράγονται τέτοια. Τέλος, και σε συσχέτιση με τα προαναφερθέντα, οι Molto et.al., 2006 προτείνουν έναν πιο πολύπλοκο μηχανισμό αντιδράσεων για την καύση της βιομάζας, που συνίσταται στην ύπαρξη ξεχωριστών αντιδράσεων αποδόμησης και οξειδωτικής πυρόλυσης που συμπεριφέρονται ανταγωνιστικά, χωρίς επομένως αυτές να ενσωματώνονται σε έναν ενιαίο μηχανισμό όπως πριν, καθώς και στην ταυτόχρονη ύπαρξη, σε διαδοχή, αντιδράσεων οξειδωσης των παραγόμενων εξανθρακωμάτων.

Σε αντίθεση με την αφθονία δημοσιεύσεων σχετικών με τη μοντελοποίηση κινητικής καύσης παρθένας βιομάζας, μικρός σχετικά αριθμός ερευνητικών εργασιών έχουν δημοσιευθεί σχετικά με τη διερεύνηση της κινητικής καύσης των εξανθρακωμάτων που προέρχονται από την πυρόλυση βιομάζας. Η γνώση της κινητικής της καύσης αυτών των εξανθρακωμάτων είναι απαραίτητη για το σχεδιασμό των καυστήρων αξιοποίησης της θερμικής τους ενέργειας (Janse et.al., 1998; Antal και Gronli, 2003). Τα βιοεξανθρακώματα άλλωστε, σε σύγκριση με τα εξανθρακώματα γαιανθράκων, έχει αποδειχθεί ότι είναι πολύ πιο δραστικά κυρίως λόγω της διαφορετικής πορώδους δομής τους, ενώ έχουν χαμηλότερο περιεχόμενο τέφρας, αζώτου και θείου. Τα παραπάνω αποτελούν ενθαρρυντικούς παράγοντες για τη διερεύνηση της κινητικής καύσης τους, με σκοπό τη συμβολή στην έρευνα για την αξιοποίησή τους και ως εναλλακτικό καύσιμο για χρήση σε μηχανές diesel και αεριοστρόβιλους (Varhegyi et.al., 2006).

Σχετικά με τη μελέτη της κινητικής καύσης των εξανθρακωμάτων που προέρχονται από την πυρόλυση του ξύλου, οι Janse et.al., 1998 πρότειναν την εξίσωση της παρακάτω μορφής για το ρυθμό αντίδρασης:

$$r = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \cdot P_{O_2}^v \cdot \frac{S(X)}{S_o}, \quad (2.6)$$

όπου:

r : ρυθμός αντίδρασης

A, E : κινητικές παράμετροι Arrhenius

P_{O_2} : μερική πίεση του οξυγόνου

$S(X)$: διαθέσιμη (ενεργή) επιφάνεια αντίδρασης κατά το βαθμό μετατροπής X

S_o : αρχική διαθέσιμη (ενεργή) επιφάνεια αντίδρασης

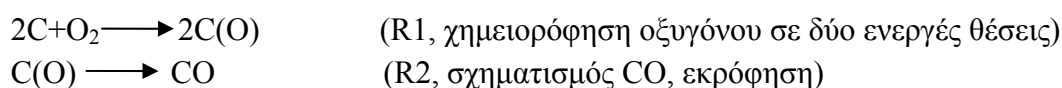
Ο ρυθμός αντίδρασης, όπως περιγράφεται από την εξίσωση (2.6), αναλύεται ουσιαστικά σε δύο μέρη/όρους: έναν όρο χημικής κινητικής $r_c=f(T,P)$, που συναρτάται με τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης και έναν «δομικό» όρο, το κλάσμα $\frac{S(X)}{S_o}$, που συναρτάται με τη διαθέσιμη εσωτερική επιφάνεια. Για το

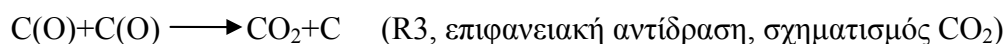
κλάσμα $\frac{S(X)}{S_o}$, που εκφράζει την εξέλιξη της εσωτερικής ενεργής επιφάνειας των

σωματιδίων που πυρολύονται κατά την καύση, έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα που λαμβάνουν υπόψη τη μεταβολή της πορώδους δομής κατά την αντίδραση (Simons και Finson, 1979; Gavalas, 1980; Bhatia και Perlmutter, 1980; Tseng και Edgar 1989). Τα μοντέλα αυτά διαφέρουν ως προς τις παραδοχές για τη φύση της πορώδους δομής των πυρολυόμενων κόκκων, κάτι που αντανάκλαται και στη μαθηματική θεμελίωσή τους. Ωστόσο το ευρύτερα υιοθετούμενο μοντέλο καύσης εξανθρακωμάτων στη βιβλιογραφία είναι το απλούστερο της Kristiansen, 1995, κατά το οποίο το σωματίδιο που πυρολύεται προσομοιώνεται ως ένας ομοιόμορφος, χωρίς πορώδες κόκκος και το κλάσμα $\frac{S(X)}{S_o}$ που εκφράζει την εξέλιξη της ενεργής

επιφάνειάς του, αποδίδεται μαθηματικά από συνάρτηση τύπου δύναμης (power law) ως προς το βαθμό μετατροπής: $\frac{S(X)}{S_o}=(1-X)^n$. Σε ό,τι αφορά στην εξάρτηση του

ρυθμού αντίδρασης από τη συγκέντρωση του οξυγόνου, οι Janse et.al., 1998 απέδειξαν για την περίπτωση εξανθρακωμάτων προερχόμενων από ταχεία πυρόλυση ξύλου, ότι η τάξη αντίδρασης (v) ως προς τη μερική πίεση του οξυγόνου (εξίσωση 1) πλησιάζει τη μονάδα για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 700-800°C, ενώ τείνει προς το μηδέν σε χαμηλές θερμοκρασίες κάτω των 300°C. Η εξήγηση για το φαινόμενο αυτό δίνεται από τους συγγραφείς σύμφωνα με τον παρακάτω μηχανισμό αντιδράσεων:





Σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, οι αντιδράσεις R2 και R3 καθορίζουν/ελέγχουν το συνολικό ρυθμό, οπότε και ο εκθέτης της μερικής πίεσης του οξυγόνου τείνει προς το μηδέν, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες υπερισχύει η επίδραση της R1 και ο εκθέτης τείνει προς τη μονάδα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης η μελέτη των Mitchell et.al., 2005 σχετικά με το θέμα αυτό, κατά την οποία αποδεικνύεται ότι ο ρυθμός αντίδρασης εξαρτάται μόνο από την τιμή της μερικής πίεσης του οξυγόνου ($P_{O_2}=y_{O_2} \cdot P_{ολ}$) και όχι ξεχωριστά από τις τιμές της ολικής πίεσης $P_{ολ}$, και του κλάσματος οξυγόνου y_{O_2} στην ατμόσφαιρα. Αυτό, κατ' επέκταση, συνεπάγεται ότι ένα ορθό μοντέλο καύσης εξανθρακωμάτων θα πρέπει στην εξίσωση του ρυθμού αντίδρασης να περιλαμβάνει στις μεταβλητές του τη μερική πίεση και όχι τη συγκέντρωση του οξυγόνου.

Οι Varhegyi et.al., 1996b και 2001, πρότειναν και εφάρμοσαν ένα ημιεμπειρικό μοντέλο για την ακριβέστερη περιγραφή των φαινομένων καύσης, που λαμβάνει υπόψη την ετερογένεια των ιδιοτήτων των εξανθρακωμάτων κατά την καύση τους. Το μοντέλο αυτό προσομοιώνει τα δείγματα των εξανθρακωμάτων ως μίγματα περισσοτέρων του ενός συστατικών, που έχουν διαφορετική αντιδραστικότητα, εκφραζόμενη από τις διαφορετικές κινητικές παραμέτρους A και E. Ο συνολικός ρυθμός αντίδρασης των εξανθρακωμάτων τότε προκύπτει από τη σχέση:

$$r = -\sum_{i=1}^N c_i \cdot \frac{da_i}{dt} \quad (2.7)$$

ως άθροισμα, δηλαδή, του ρυθμού αντίδρασης κάθε συστατικού (c_i ο στοιχειομετρικός συντελεστής που εκφράζει τη συμβολή του συστατικού i στη συνολική καύση) με τις συγκεκριμένες ιδιότητες αντιδραστικότητας, ρυθμός που δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{da_i}{dt} = A_i \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{R \cdot T}\right) \cdot g(P_{O_2}) \cdot f(a_i) \quad (2.8)$$

όπου $g(P_{O_2}) = P_{O_2}$, η συνάρτηση που εκφράζει την εξάρτηση από τη μερική πίεση του οξυγόνου (με σταθερό εκθέτη τιθέμενο στη μονάδα) και $f(a_i)$ η συνάρτηση που εκφράζει την αλλαγή της επιφάνειας αντίδρασης και της αντιδραστικότητας κατά τη μετατροπή. Για τη συνάρτηση αυτή υποτέθηκε από τους συγγραφείς η ακόλουθη εμπειρική σχέση:

$$f(a_i) = (a_i + z_i)^{n_i} \cdot (1 - a_i)^{b_i} \quad (2.9)$$

Η ταυτόχρονη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα πέντε διαφορετικών θερμοκρασιακών προγραμμάτων (2 βηματικά και 3 σταθερού θέρμανσης), αφήνοντας τους συντελεστές c_i και τους προεκθετικούς παράγοντες να μεταβάλλονται με το πείραμα, ήταν πολύ ικανοποιητική. Ωστόσο, θα πρέπει να τονιστεί ότι οι παράμετροι n_i , z_i και b_i δεν έχουν φυσική σημασία, παρά μόνο βοηθούν στην ακριβέστερη

αποτύπωση του σχήματος της συνάρτησης $f(\alpha_i)$ (αρχικές, τελικές τιμές και μέγιστο), για την ορθότερη περιγραφή της καύσης των εξανθρακωμάτων σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες ταυτόχρονα (Varhegyi, 2006).

Κατά τη μοντελοποίηση της καύσης των εξανθρακωμάτων, πολλοί συγγραφείς υπέθεσαν την ύπαρξη μονοβηματικής αντίδρασης για την περιγραφή της διεργασίας μέχρι την πλήρη μετατροπή. Οι Branca και Blasi, 2003, εξετάζοντας την καύση εξανθρακωμάτων που έχουν προκύψει από πυρόλυση διαφόρων δειγμάτων ξυλώδους βιομάζας σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες (500-600°C), κατά τις οποίες δεν έχει πραγματοποιηθεί η πλήρης απομάκρυνση όλων των πτητικών, πρότειναν τη μοντελοποίηση της συνολικής διεργασίας καύσης με δύο ή και τρία βήματα/αντιδράσεις εν παραλλήλω:



εκ' των οποίων, η πρώτη ή οι δύο πρώτες αφορούν στην αποπτητικοποίηση των εξανθρακωμάτων, ενώ η τελευταία αντίδραση αφορά καθαρά στη διαδικασία καύσης του εξανθρακώματος. Ο ρυθμός αυτής της αντίδρασης προσομοιώνεται μαθηματικά με συνάρτηση τύπου δύναμης, ως προς το κλάσμα μάζας του στερεού, για την περιγραφή της εξέλιξης της επιφάνειας των πόρων. Οι ίδιοι ερευνητές, σε μια άλλη εργασία τους (Branca και Di Blasi, 2004), εναλλακτικά, συνέκριναν το παραπάνω μοντέλο των παράλληλων αντιδράσεων για την αποπτητικοποίηση των εξανθρακωμάτων με προτεινόμενο μοντέλο διαδοχικών αντιδράσεων, κατά το οποίο την παραγωγή πτητικών από την αποπτητικοποίηση του εξανθρακώματος, παρουσία οξυγόνου, διαδέχεται η καύση του αποπτητικοποιημένου εξανθρακώματος. Εν κατακλείδι, οι τιμές των εξαγόμενων κινητικών παραμέτρων, με μικρές απλώς διακυμάνσεις στους στοιχειομετρικούς συντελεστές, αποδείχτηκαν ανεξάρτητες από την επιλογή της διεξαγωγής των αντιδράσεων, είτε εν παραλλήλω, είτε σε σειρά.

Τέλος, στη σχετική βιβλιογραφία συγκαταλέγονται και οι εργασίες των Varhegyi et.al., 2002 και 2012, οι οποίοι ανέπτυξαν και εφάρμοσαν με επιτυχία ένα μοντέλο κατανεμημένων ενεργειών ενεργοποίησης (DAEM) για την περιγραφή της φυσικής και χημικής ετερογένειας κατά την καύση διαφόρων εξανθρακωμάτων βιομάζας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. Συλλογή και Επεξεργασία Δειγμάτων Βιομάζας

3.1.1. Προέλευση και Προετοιμασία Δειγμάτων

α) Κλαδιά Ελιάς

Τα κλαδιά των δέντρων ελιάς (Εικόνα 3.1) συλλέχθηκαν από Ελαιώνα της περιοχής Αποκορώνου του Νομού Χανίων.



Εικόνα 3.1. Δείγμα κλαδοδεμάτων ελιάς

Αρχικά, στα κλαδοδέματα έγινε θραύση σε μικρά τεμάχια σε κλαδοτεμαχιστή της εταιρείας DAYE στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων (Εικόνα 3.2α), ώστε να είναι δυνατό το πέρασμα από το διαχωριστή Jones της εταιρείας FRITSCH (riffler, Εικόνα 3.2β) για τη λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος. Κατόπιν, το αντιπροσωπευτικό δείγμα οδηγήθηκε για άλεση στο μαχαιρόμυλο Pulverisette 15 της εταιρείας FRITSCH (Εικόνα 3.2γ). Το αποκτώμενο προϊόν άλεσης από το μαχαιρόμυλο, κοσκινίστηκε σε συσκευή δονούμενων κοσκίνων Analysette 3 Pro της FRITSCH (Εικόνα 3.2δ), προκειμένου να ανακτηθεί το κλάσμα με κοκκομετρία χαμηλότερη των 200μm για τη χρήση στη σειρά των πειραμάτων θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης και συζευγμένης θερμοβαρυτομετρίας-φασματομετρίας μάζας (TG/MS). Για την παραγωγή εξανθρακωμάτων χρησιμοποιήθηκε το ανακτώμενο από τα κόσκινα κλάσμα των 200-500μm.



(α)



(β)



(γ)



(δ)

Εικόνα 3.2. (α) Κλαδοτεμαχιστής, (β) Διαχωριστής Jones (riffler) (γ) Μαχαιρόμυλος, (δ) Συσκευή δονούμενων κοσκίων

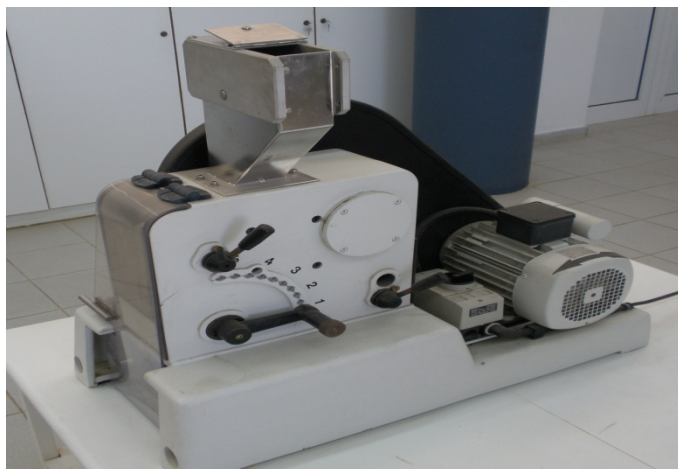
β) Πυρηνόξυλο

Το πυρηνόξυλο (Εικόνα 3.3) είναι παραπροϊόν του πυρηνελαιουργείου της ΑΒΕΑ στο Νομό Χανίων-Κρήτης.



Εικόνα 3.3. Δείγμα πυρηνόξυλου

Με τη χρήση του διαχωριστή Jones επιλέχθηκε αντιπροσωπευτικό δείγμα, το οποίο οδηγήθηκε στο σιαγωνοτό σπαστήρα (Εικόνα 3.4) για άλεση και κατόπιν στο μαχαιρόμυλο για την ανάκτηση των επιθυμητών κοκκομετριών (όπως για τα κλαδοδέματα ελιάς).



Εικόνα 3.4. Σιαγωνοτός σπαστήρας (jaw crusher) στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων

γ) Κληματίδες

Οι κληματίδες (Εικόνα 3.5) αποτελούν κλαδευτικά υπολείμματα αμπελιού και συλλέχθηκαν από αμπελώνα της περιοχής Αποκορώνου του Νομού Χανίων.



Εικόνα 3.5. Δείγμα κληματίδων

Η διαχείριση των δειγμάτων και η ανάκτηση αντιπροσωπευτικών ποσοτήτων επιθυμητών κοκκομετρικών κλασμάτων έγινε όπως στην περίπτωση των κλαδοδεμάτων ελιάς.

δ) Στέμφυλα

Τα στέμφυλα (Εικόνα 3.6) είναι υπολείμματα επεξεργασίας αμπελιού για την παρασκευή οινωδών, χωρίς να συμπεριλαμβάνονται τα κοτσάνια (τσάμπουρα). Η προέλευσή τους είναι ίδια με αυτή των κληματίδων και επιλέχθηκαν ως το

συμπληρωματικό προς τις κληματίδες βασικό τμήμα μιας ολοκληρωμένης πιθανής αξιοποίησης των υπολειμμάτων κατεργασίας του αμπελώνα. Τα δείγματα των στέμφυλων αεροξηράνθηκαν για περίπου 3 ημέρες, πέρασαν από το διαχωριστή Jones για τη λήψη αντιπροσωπευτικής ποσότητας και αλέστηκαν στο μαχαιρόμυλο. Από τα κόσκινα επιλέχθηκαν τα ίδια κοκκομετρικά κλάσματα, όπως και στα υπόλοιπα δείγματα.



Εικόνα 3.6. Δείγμα στέμφυλων

ε) Λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.

Η λυματολάσπη (Εικόνα 3.7) προέρχεται από τη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων και συγκεκριμένα από τα στάδια της πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας επεξεργασίας (καθίζησης), χωρίς να έχει υποστεί απολύμανση. Έχει υποστεί πάχυνση (ελάττωση όγκου) και αφυδάτωση και η συγκέντρωση των στερεών σε αυτή, είναι περίπου 20%. Πρόκειται για λυματολάσπη αχώνευτη και με περισσότερο επομένως οργανικό φορτίο.



Εικόνα 3.7. Δείγμα λυματολάσπης Ε.Ε.Λ.Χ

Το δείγμα της λυματολάσπης αεροξηράνθηκε για 3 ημέρες και τοποθετήθηκε σε κλίβανο στους 110°C μέχρι σταθερού βάρους. Κατόπιν λειοτριβήθηκε στο σφαιρόμυλο της Sepor (Εικόνα 3.8) του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων.



Εικόνα 3.8. Σφαιρόμυλος (ball mill)

Κατόπιν πέρασε από το διαχωριστή Jones και η αντιπροσωπευτική ποσότητα κοσκινίστηκε για την ανάκτηση των επιθυμητών κοκκομετρικών κλασμάτων (όπως στα υπόλοιπα δείγματα).

στ) Λυματολάσπη CF

Πρόκειται για τη λυματολάσπη (Εικόνα 3.9) από την πρωτοβάθμια επεξεργασία των αποβλήτων της χοιροτροφικής μονάδας της βιομηχανίας αλλαντικών CretaFarms (Ρέθυμνο Κρήτης). Η διαχείριση και η προετοιμασία των αντιπροσωπευτικών δειγμάτων με ανάκτηση των κλασμάτων επιθυμητής κοκκομετρίας πραγματοποιήθηκε όπως στο δείγμα της λυματολάσπης E.E.A.X.



Εικόνα 3.9. Δείγμα λυματολάσπης CF

ζ) Ζωικά Απόβλητα CF

Πρόκειται για τα κρεατάλευρα (κρέας και οστεάλευρα, αγγλ. “meat and bone meal”, Εικόνα 3.10), τα οποία παράγονται στην αλλαντοβιομηχανία Creta Farms (Ρέθυμνο Κρήτης), από τα προϊόντα των σφαγείων (περιλαμβάνουν εντόσθια ζώων και οστά) και τα υπολείμματα της παραγωγικής διαδικασίας στο τεμαχιστήριο κρέατος και στην αλλαντοποίηση. Τα παραπροϊόντα αυτά οδηγούνται σε αυτόκλειστο σε θερμοκρασία 133°C και πίεση 3bar για 20min (κανονισμός 142/2011 της ΕΕ για την 1^η μέθοδο μεταποίησης), όπου θερμαίνονται και αφυδατώνονται, ενώ στο τέλος της διεργασίας διαχωρίζεται το ζωικό λίπος από το υπόλοιπο στερεό πρωτεϊνικό κυρίως υλικό.

Τελευταίο στάδιο αποτελεί η άλεση και η παραγωγή του προϊόντος σε αλευρώδη μορφή (κρεατάλευρα). Το δείγμα των κρεατάλευρων παρελήφθη ουσιαστικά έτοιμο προς χρήση για τα πειράματα, απλώς χρειάστηκε κοσκίνιση για την ανάκτηση των επιθυμητών κοκκομετρικών κλασμάτων για τις θερμικές αναλύσεις και την παραγωγή εξανθρακώματος.



Εικόνα 3.10. Δείγμα ζωικών αποβλήτων CF

η) Αστικά Στερεά Απορρίμματα (ΑΣΑ)

Το δείγμα προέρχεται από τα απορρίμματα των πράσινων κάδων της πόλης (σύμμεικτο), όπως αυτά συλλέχθηκαν από το εργοστάσιο της ΔΕΔΙΣΑ (Διαδημοτική Επιχείρηση Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων) του Νομού Χανίων, όπου πραγματοποιείται διαδικασία άλεσης, μαγνητικού διαχωρισμού μετάλλων και χειροδιαλογής για την αφαίρεση γυαλιών, πλαστικών και μετάλλων (Εικόνα 3.11). Η σύσταση του πράσινου κάδου είναι κυρίως οργανικά (37%), είδη χαρτιού (έντυπο χαρτί, χαρτόνι και λοιπά είδη, 23% περίπου στο σύνολο), διάφορα είδη πλαστικών (21%), σιδηρούχα (2%), γυαλί (2%), αδρανή (6%), και λοιπά άλλα (δέρμα, ξύλο κλπ σε ποσοστό περίπου 9%). Λόγω της διακύμανσης της σύστασης των στερεών απορριμμάτων με το χρόνο, επιλέχθηκε η λήψη δειγμάτων από το Εργοστάσιο σε ημερήσια βάση για διάστημα ενός έτους. Στο τέλος κάθε μήνα πραγματοποιούνταν ανάμιξη των ημερήσιων δειγμάτων και παραγωγή του συνολικού μηνιαίου. Για το μηνιαίο αυτό δείγμα, στο εργαστήριο, και μετά την αεροξήρανση σε εξωτερικούς χώρους για 3-4 ημέρες και την ξήρανση σε κλίβανο στους 110°C, πραγματοποιήθηκε χειροδιαλογή για περαιτέρω απομάκρυνση των μικρότερων σε μέγεθος υπολειμμάτων γυαλιών, πλαστικών και μετάλλων που δεν είχαν απομακρυνθεί στο Εργοστάσιο. Μετά την άλεση σε μαχαιρόμυλο, λήφθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα από κάθε μηνιαίο δείγμα με τη χρήση του διαχωριστή Jones.



Εικόνα 3.11. Αστικά στερεά απορρίμματα

Σε πραγματοποιηθείσα διπλωματική εργασία στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων (Κοσμαδάκη, 2016), μελετήθηκε η μηνιαία διακύμανση στη σύσταση των απορριμμάτων κατά την προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυσή τους. Από τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης προέκυψε ότι οι θερινοί μήνες παρουσιάζουν γενικά υψηλότερη συγκέντρωση σε άνθρακα, υδρογόνο, μεγαλύτερες τιμές ανώτερης θερμογόνου δύναμης και χαμηλότερη συγκέντρωση σε θείο και τέφρα. Η διακύμανση στην προσεγγιστική ανάλυση μεταξύ θερινών και λοιπών μηνών είναι γενικά αναμενόμενη από την κοινή αντίληψη, αφού συνοδεύει τη μεταβολή της σύστασης των απορριμμάτων, λόγω μεταβολής τόσο του πληθυσμού, όσο και των ανθρώπινων δραστηριοτήτων και καταναλωτικών συνηθειών το καλοκαίρι.

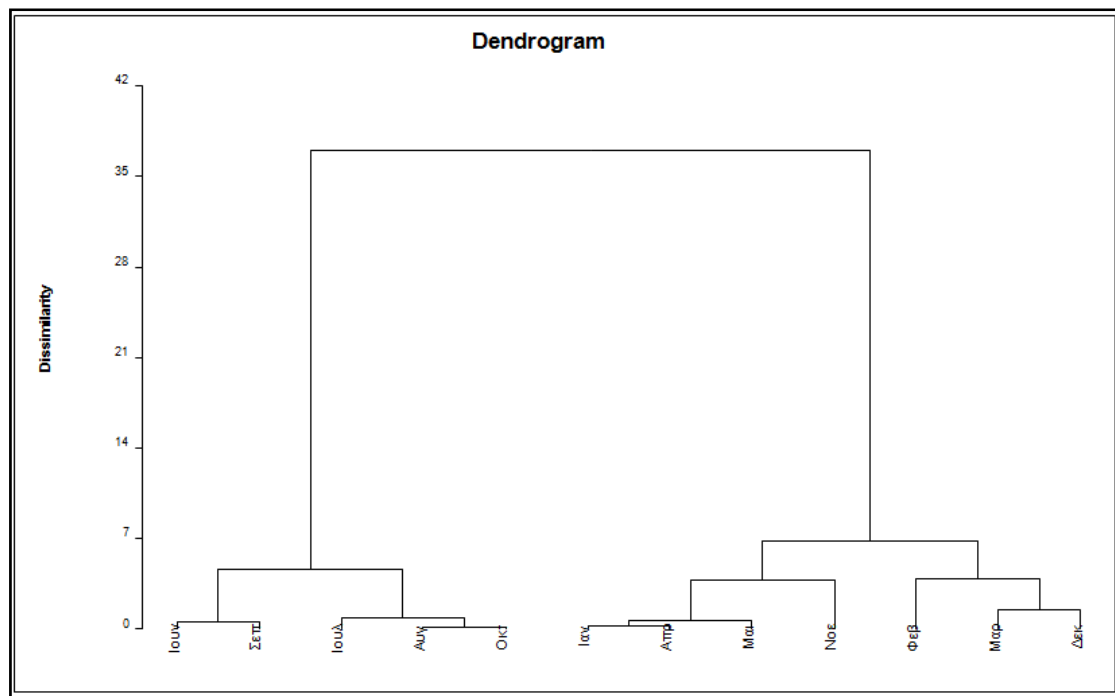
Υπολογίζοντας το συντελεστή μεταβλητότητας (coefficient of variation, CV) των δεδομένων της ανωτέρω διατριβής, για τους θερινούς μήνες από τον Ιούνιο έως και τον Οκτώβριο, για τις μεταβλητές της στοιχειακής ανάλυσης C, H, N, S, καθώς και της τέφρας, και τους αντίστοιχους συντελεστές για όλο το έτος (και τα 12 δείγματα) καταστρώθηκε ο παρακάτω Πίνακας:

Πίνακας 3.1. Συντελεστής μεταβλητότητας δεδομένων στοιχειακής ανάλυσης δειγμάτων για όλα τα δείγματα και για τα δείγματα μηνών από Ιούνιο έως Οκτώβριο και από Νοέμβριο έως Μάιο (Έτος 2014)

	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Τέφρα (%)
CV % (όλο το έτος)	5.8	9.8	11.5	55.5	15.6
CV % (Ιουν. έως Οκτ.)	2.4	2.8	11.5	18.9	3.2
CV % (Νοεμ. έως Μάιο)	3.5	4.6	12.2	33.6	7.7

Από τα δεδομένα του Πίνακα παρατηρείται ότι, με εξαίρεση το άζωτο, υπάρχει σαφής μείωση της διασποράς όλων των εξεταζόμενων παραμέτρων κατά τη μετάβαση από την ομάδα που περικλείει και τα 12 δείγματα, σε αυτή που περικλείει τα δείγματα των θερινών μηνών Ιούνιος έως Οκτώβριος. Η διασπορά επίσης των δεδομένων στα δείγματα των θερινών μηνών είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη των υπόλοιπων μηνών.

Επιπλέον, εφαρμόζοντας στο πρόγραμμα XLSTAT της AddinSoft® τη μέθοδο της συσσωρευτικής ιεραρχικής συσταδοποίησης (agglomerative hierarchical clustering), με εξεταζόμενες παραμέτρους τις κύριες μεταβλητές της στοιχειακής ανάλυσης C, H, N, S, τέφρα (%), προέκυψε το παρακάτω δεντρογράμμα.



Διάγραμμα 3.1. Δεντρογράμμα συσσωρευτικής ιεραρχικής συσταδοποίησης των δειγμάτων

Με τη μέθοδο της συσταδοποίησης, ιδιαίτερη κατηγορία της οποίας αποτελεί η συσσωρευτική ιεραρχική, δύναται ένα σύνολο από αντικείμενα, όπως ο πληθυσμός των 12 δειγμάτων της περίπτωσης μας, που το καθένα χαρακτηρίζεται από ένα αριθμό παραμέτρων (όπως εδώ είναι οι μεταβλητές της στοιχειακής ανάλυσης), να ταξινομηθεί σε συστάδες (clusters), έτσι ώστε τα στοιχεία του συνόλου των αντικειμένων που ανήκουν σε μία συστάδα να είναι περισσότερο όμοια μεταξύ τους (από την άποψη των παραμέτρων αυτών), από ότι είναι με τα αντικείμενα των άλλων συστάδων. Το δεντρογράμμα (Διάγραμμα 3.1) επιβεβαιώνει το γεγονός που πηγάζει από την κοινή αντίληψη που προαναφέρθηκε, και δίνει την εικόνα ότι τα δείγματα των θερινών μηνών (και ιδιαίτερα αυτών από τον 6^ο έως το 10^ο μήνα) έχουν μεγαλύτερη ομοιότητα μεταξύ τους και διαχωρίζονται σε σχέση με τα δείγματα των υπόλοιπων μηνών. Το γεγονός αυτό φαίνεται από το βαθμό ανομοιότητας των δύο μεγάλων συστάδων του δεντρογράμματος που περιλαμβάνει τα δείγματα από Ιούνιο έως Οκτώβριο και Νοέμβριο έως Μάιο αντίστοιχα, εν συγκρίσει με το βαθμό ανομοιότητας εντός των συστάδων αυτών.

Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι τα δείγματα των μηνών Ιουνίου έως Οκτωβρίου βρίσκονται πιο κοντά μεταξύ τους από απόψεως σύστασης, διαχωριζόμενα από τα υπόλοιπα, καθώς και το γεγονός ότι έχουν μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη και χαμηλότερη τέφρα, οδήγησε στο να επιλεγθεί για εξέταση στην παρούσα διατριβή αντιπροσωπευτική ποσότητα θερινού δείγματος του κλάσματος των ΑΣΑ, απαλλαγμένο από γυαλί, πλαστικό, μέταλλα, που προκύπτει από τη μίξη των δειγμάτων των μηνών Ιουνίου έως Οκτωβρίου. Αξίζει να επισημανθεί ότι επιλέχθηκε ο διαχωρισμός από το κλάσμα των ΑΣΑ του πλαστικού, επειδή αυτό είναι κατά κύριο

λόγο ανακυκλώσιμο υλικό, ενώ η απουσία του συμβάλλει στη μείωση εκπομπών ενώσεων χλωρίου σε ενδεχόμενη ενεργειακή αξιοποίηση. Έτσι, αφού τα δείγματα κάθε μήνα από Ιούνιο έως Οκτώβριο μετά την προαναφερθείσα επεξεργασία στο Εργαστήριο αλέστηκαν στο μαχαιρόμυλο, αναμείχθηκαν, και από τη συνολική μάζα λήφθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα δείγματος με τη χρήση του διαχωριστή Jones. Κατόπιν έγινε κοσκίνηση για την ανάκτηση των κατάλληλων κοκκομετρικών κλασμάτων, όπως και στα προηγούμενα δείγματα.

3.1.2. Προκατεργασία Έκπλυσης με Νερό

Μία από τις μεθόδους πρόληψης των προβλημάτων που δημιουργούν τα ανόργανα συστατικά, δηλαδή των επικαθίσεων και των επισκωρώσεων, όπως έχει αναφερθεί στην Ενότητα 2.3.2, είναι η αφαίρεση των ανοργάνων από την αρχική πρώτη ύλη (ουσιαστικά ο εμπλουτισμός της πρώτης ύλης) με κάποια μέθοδο εκχύλισης.

Στα εξεταζόμενα αντιπροσωπευτικά δείγματα της διατριβής (κοκκομετρία <200μm) επιδιώχθηκε η προκατεργασία για την αφαίρεση (μέρους) των ανοργάνων συστατικών τους και για την παρασκευή εκχυλισμένων δειγμάτων προς εξέταση από απόψεως θερμικών και κινητικών αναλύσεων, καθώς και δεικτών συμπεριφοράς κατά την καύση. Η προκατεργασία που επιλέχθηκε είναι η θερμή έκπλυση με νερό, σύμφωνα με την οποία δείγμα στερεάς βιομάζας τοποθετήθηκε σε φιάλη με διπλά απιονισμένο νερό σε αναλογία ποσοτήτων 1g:120mL νερού. Κατόπιν το διάλυμα θερμάνθηκε στους 80°C υπό ανάδευση για 2 ώρες. Στο τέλος της διαδικασίας έγινε διήθηση (φιάλη Buchner) και ξήρανση στους 110°C μέχρι σταθερού βάρους, για την ανάκτηση του εκχυλισμένου στερεού δείγματος (Vamvuka και Sfakiotakis, 2011).

3.2. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Δειγμάτων-Αναλύσεις Καυσίμου

3.2.1. Προσεγγιστική Ανάλυση

Ο υπολογισμός της υγρασίας των εξεταζόμενων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε κατά το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14774. Η προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων συνίσταται στον υπολογισμό των πτητικών, του μόνιμου άνθρακα και της τέφρας, όλα σε ξηρή βάση. Ο υπολογισμός των πτητικών έγινε με τη μεθοδολογία του ευρωπαϊκού προτύπου EN 15148 στον πυρολυτή του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών καυσίμων που κατασκευάστηκε για την παραγωγή εξανθρακωμάτων (βλ. Ενότητα 3.2.6), εκτός αν υπάρχει επιμέρους αναφορά στο κείμενο της διατριβής στον τρόπο υπολογισμού του μέσω της θερμοβαρυτομετρικής διάταξης TGA/DTG. Ο υπολογισμός της τέφρας έγινε με τη χρήση του ευρωπαϊκού προτύπου EN 14775. Ο μόνιμος άνθρακας υπολογίστηκε σύμφωνα με τη σχέση:

$$\text{Μόνιμος άνθρακας (\% ζ.β.)} = 100 - \text{Τέφρα (\%ζ.β.)} - \text{Πτητικά (\%ζ.β.)}$$

3.2.2. Στοιχειακή Ανάλυση

Ο προσδιορισμός της % σύστασης σε άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο και θείο των δειγμάτων, αλλά και των εξανθρακωμάτων τους, πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα πρότυπα EN 15104 και EN15289, με τη χρήση του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή τύπου Flash 2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific, στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο προσδιορισμός του χλωρίου έγινε με χρωματομετρική μέθοδο με τη χρήση χρωματόμετρου τύπου Smart της εταιρείας Lammote, στο Εργαστήριο Τεχνολογιών και Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο υπολογισμός του οξυγόνου προκύπτει έμμεσα από την αφαίρεση των περιεκτικότητων σε άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο, θείο, χλώριο και τέφρα από το σύνολο, ήτοι:

$$O\% = 100 - (C\% + H\% + N\% + S\% + Τέφρα\%)$$

3.2.3. Προσδιορισμός Θερμογόνου Δύναμης

Ο προσδιορισμός της ανώτερης θερμογόνου δύναμης των δειγμάτων και των εξανθρακωμάτων τους (επί ξηρής βάσης) έγινε με τη χρήση θερμιδόμετρου τύπου οβίδας (AC-350 της εταιρείας Leco) στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος.

3.2.4. Χημική Ανάλυση Τέφρας και Εξανθρακωμάτων

Η χημική ανάλυση της τέφρας των εξεταζόμενων δειγμάτων σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία, καθώς και των εξανθρακωμάτων σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία, έγινε με τη μέθοδο της συζευγμένης φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Agilent Technologies (ICP – MS τύπου 7500 cx). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε υγρά δείγματα, έπειτα επομένως από διαλυτοποίηση των αντίστοιχων τεφρών ή των εξανθρακωμάτων κατά τη μέθοδο EPA 3051a και τα αποτελέσματα ανήχθησαν σε mg ανά κιλό αρχικού δείγματος (η μg/kg για τα ιχνοστοιχεία), ενώ στις τέφρες υπολογίστηκαν και εκφράστηκαν περαιτέρω υπό την τυπική μορφή των οξειδίων. Τα ανόργανα συστατικά και ιχνοστοιχεία που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο αυτή ήταν τα Fe, Ca, Al, Mg, Na, K, και Cr, Ti, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Pb. Η συγκέντρωση σε πυρίτιο (Si) προσδιορίστηκε, έπειτα από διαλυτοποίηση των δειγμάτων, με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης στο φασματόμετρο τύπου A-Analyst της Perkin-Elmer, του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο φώσφορος (P) προσδιορίστηκε, επίσης, έπειτα από διαλυτοποίηση των δειγμάτων και την εφαρμογή χρωματομετρικής μεθόδου με χρήση του φασματοφωτόμετρου

ορατού υπεριώδους DR/4000 U, της εταιρείας Hach. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

3.2.5. Ορυκτολογική Ανάλυση Τέφρας

Ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων των περιεχόμενων ορυκτών των τεφρών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Η ανάλυση έγινε με τη χρήση του συστήματος XRD τύπου D-8 Advance, της εταιρείας Bruker (Cu Ka ακτινοβολία, με φίλτρο νικελίου, $U=35\text{kV}$, $I=35\text{mA}$, σάρωση $2\theta^\circ$ μεταξύ 2 και 70 με βήμα $0.02^\circ/\text{s}$), με τα αποτελέσματα να δίνονται με τη χρήση του λογισμικού DIFFRAC plus και της βάσης δεδομένων JCPDS, υπό τη μορφή ποιοτικής ανάλυσης των ορυκτολογικών φάσεων.

3.2.6. Προσδιορισμός Πορώδους, Ειδικής Επιφάνειας και pH των Εξανθρακωμάτων

Για την παραγωγή επαρκούς ποσότητας εξανθρακωμάτων από την πυρόλυση των εξεταζόμενων δειγμάτων, ώστε να είναι δυνατή η μέτρηση διάφορων ιδιοτήτων τους, όπως το πορώδες, το pH και η ειδική επιφάνεια, αλλά και η χημική τους ανάλυση σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία (Ενότητα 3.2.4), κατασκευάστηκε κατάλληλη διάταξη πυρόλυσης τύπου σταθερής κλίνης. Η διάταξη αποτελείται από έναν κυλινδρικό αντιδραστήρα εσωτερικής διαμέτρου 7cm και βάθους 13cm (χωρητικότητα 500cm^3) κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα, που σφραγίζεται από πάνω με καπάκι και ειδική πυράντοχη φλάντζα. Το δείγμα τοποθετείται πάνω σε μεταλλική βάση που φέρει σίτα διαπερατή στο αέριο της ατμόσφαιρας και εισάγεται πριν την έναρξη της διεργασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Υπάρχει η δυνατότητα για πυρόλυση δειγμάτων της τάξης των 10-20g αναλόγως και της πυκνότητας του δείγματος. Ο αντιδραστήρας φέρει μία οπή κάτω και δύο οπές πάνω, η μια εκ' των οποίων χρησιμοποιείται για την εισαγωγή θερμοστοιχείου και μέτρηση της πραγματικής θερμοκρασίας εντός του χώρου διεξαγωγής της διεργασίας πυρόλυσης, ενώ η δεύτερη, πάνω στο καπάκι χρησιμεύει ως έξοδος των αερίων (Εικόνα 3.12).

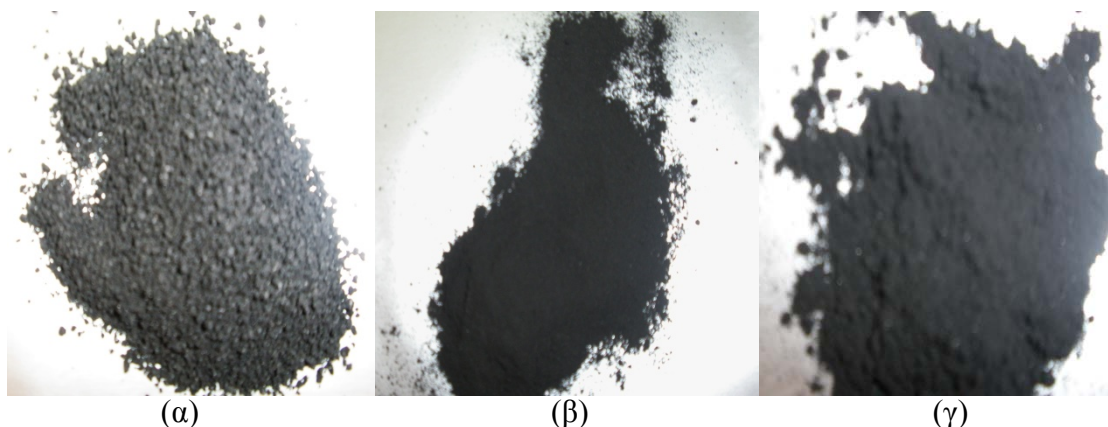


Εικόνα 3.12. Πυρολυτής σταθερής κλίνης

Το αέριο πυρόλυσης είναι άζωτο από φιάλη βιομηχανικού αζώτου και η εισαγωγή του γίνεται με ρύθμιση και εξασφάλιση σταθερής ροής, από κάτω προς τα πάνω με τη βοήθεια μανοεκτονωτή και βαλβίδας στραγγαλισμού. Η ροή του αζώτου στα πειράματα τέθηκε στα 200mL/min, για χαμηλό-μέτριο χρόνο παραμονής των αερίων εντός του αντιδραστήρα.

Πριν από την αύξηση της θερμοκρασίας για την εκκίνηση της πυρόλυσης, εισάγεται στον αντιδραστήρα άζωτο για περίπου 30min για την εκδίωξη του οξυγόνου και τη δημιουργία πυρολυτικής ατμόσφαιρας.

Η έναρξη της διαδικασίας πυρόλυσης γίνεται με την εισαγωγή του αντιδραστήρα εντός του θερμοπρογραμματιζόμενου κλιβάνου Nabertherm (τύπος L9/5) του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων και τον προγραμματισμό αύξησης της θερμοκρασίας του με σταθερό ρυθμό. Η όλη διαδικασία θερμικού προγραμματισμού βαθμονομήθηκε ώστε ο πραγματικός μέσος ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας εντός του αντιδραστήρα, όπως αυτός αποτυπώνεται από τα δεδομένα του θερμοστοιχείου, να είναι χαμηλός, περίπου 10°C/min. Ο χρόνος παραμονής στην τελική θερμοκρασία τέθηκε στα 30min εφόσον διαπιστώθηκε ότι η ποσότητα του τελικού εξανθρακώματος δεν επηρεάζεται για ανώτερους χρόνους παραμονής. Μετά την ολοκλήρωση της πυρόλυσης, τα τελικά εξανθρακώματα (Εικόνα 3.13) αφαιρούνταν από τον αντιδραστήρα και αποθηκεύονταν στον ξηραντήρα για περαιτέρω μέτρηση των ιδιοτήτων τους.



Εικόνα 3.13. Παραγόμενα εξανθρακώματα (α) λυματολάσπης CF (β) λυματολάσπης Ε.Ε.Λ.Χ. και (γ) των ΑΣΑ στους 550°C

Η ειδική επιφάνεια ενός υλικού ορίζεται ως ο λόγος της συνολικής εξωτερικής επιφάνειας όλων των κόκκων του προς τη μάζα του, ενώ ως μικροπόροι ορίζονται αυτοί με διάμετρο χαμηλότερη των 20Å. Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των μικροπόρων στα παραγόμενα εξανθρακώματα των εξεταζόμενων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε αυτόματη ογκομετρική συσκευή BET τύπου NOVA 2200 της Quantachrome, στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού της Σχολής ΜΗΧΟΠ. Η απαιτούμενη ποσότητα δείγματος είναι της τάξεως του 0.5g. Περίπου 2g αντιπροσωπευτικής ποσότητας απαιτούνται από κάθε δείγμα εξανθρακώματος

για τη μέτρηση του pH. Η μέτρηση έγινε με διαλυτοποίηση σε απιονισμένο νερό με αναλογία 1:5 και χρήση πεχάμετρου ηλεκτροδίου, μέθοδος ανάλογη του DIN 10390 για τη μέτρηση pH σε εδάφη (European Biochar certificate, 2012, [5.6]).

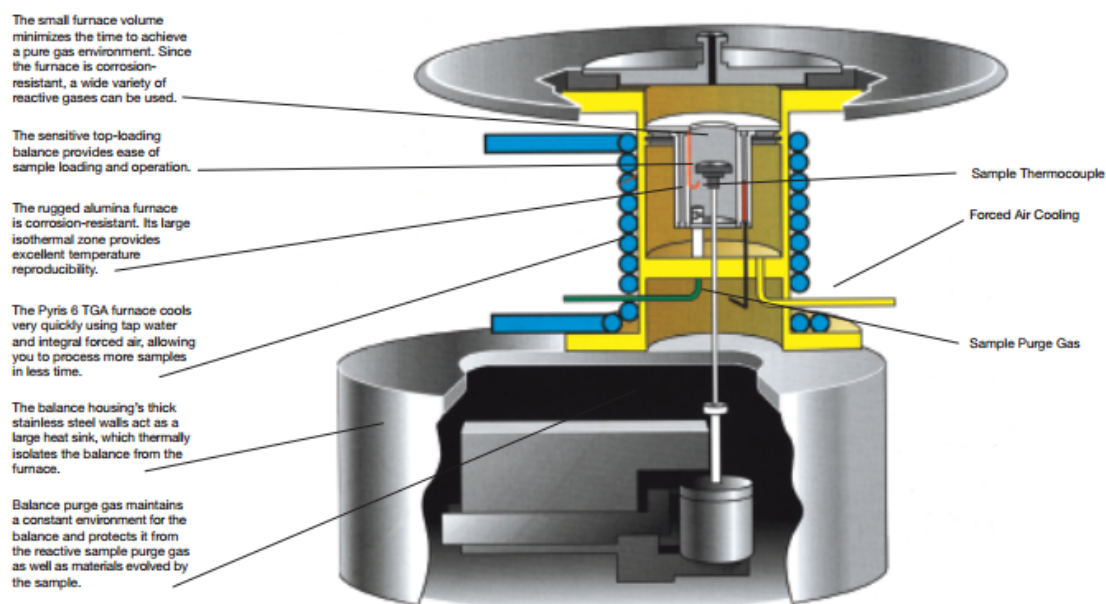
3.3. Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση TGA/DTG

3.3.1 Βασικά Χαρακτηριστικά του Θερμοζυγού

Ο χρησιμοποιούμενος για τα πειράματα θερμοβαρυτομετρικός ζυγός (Εικόνα 3.14) είναι ο TGA6 της Perkin Elmer και ανήκει στην κατηγορία των διατάξεων κάθετης στήριξης (top loading) όπου ο δειγματοφορέας είναι πάνω από τον ζυγό και η ροή των αερίων προστασίας ζυγού και ατμόσφαιρας αντίδρασης είναι ομοπαράλληλη από κάτω προς τα πάνω (Εικόνα 3.15)



Εικόνα 3.14. Ο θερμοζυγός TGA6 της Perkin Elmer στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών καυσίμων



Εικόνα 3.15. Βασικά μέρη χρησιμοποιούμενου θερμοζυγού της Perkin Elmer (πηγή: τεχνικός οδηγός της συσκευής της εταιρείας)

Ως βασικά χαρακτηριστικά της διάταξης που σχετίζονται άμεσα με την αξιοπιστία των μετρήσεων καταγράφονται τα παρακάτω (πηγή: τεχνικός οδηγός της συσκευής της Εταιρείας):

- Μέγιστη ποσότητα ζύγισης: 1.7g
- Ευαισθησία μέτρησης: 5μg, με ακρίβεια καλύτερη από 0.2%
- Θερμοκρασιακό εύρος : έως 1000°C
- Ακρίβεια μέτρησης θερμοκρασίας: 2°C
- Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας: 0.1-100 °C/min
- Αναπαραγωγιμότητα σήματος υποβάθρου (baseline): 20μg

Η συσκευή απαιτεί ως αέριο προστασίας του ζυγού από τα παραγόμενα αέρια της αντίδρασης κάποιο αδρανές όπως N₂, He ή Ar, ενώ έχει τη δυνατότητα χρησιμοποίησης διαφόρων αερίων αντίδρασης για την εισαγωγή τους εντός του χώρου θερμικής μετατροπής, πλην των διαβρωτικών.

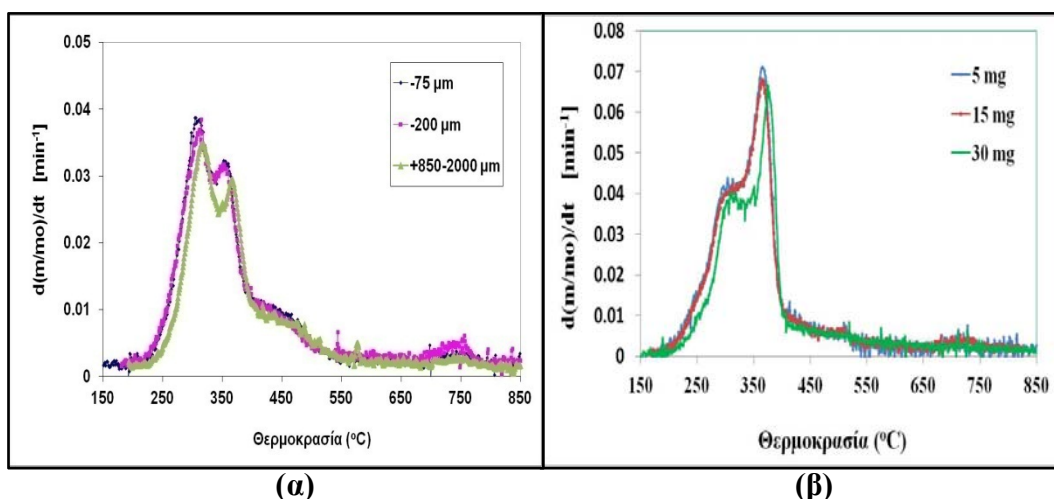
3.3.2 Επιλογή Παραμέτρων Λειτουργίας, Βαθμονόμηση της Διάταξης και Σχεδιασμός των Πειραμάτων

Πριν από την εκτέλεση των πειραμάτων θερμοβαρυτομετρίας, απαιτείται η ορθή επιλογή για το κατάλληλο εύρος συνθηκών λειτουργίας της διάταξης, αλλά και οι απαραίτητες βαθμονομήσεις του οργάνου, λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιαίτερες απαιτήσεις για τις σχεδιαζόμενες πειραματικές μετρήσεις:

- Ρυθμίστηκε η παροχή του αερίου προστασίας ζυγαριάς στα 40mL/min και του αερίου αντίδρασης (υποχρεωτικά χαμηλότερη) στα 35mL/min. Η μέτρηση της ροής έγινε με τη βοήθεια ηλεκτρονικού ροόμετρου και η δυνατότητα ρύθμισης με μανοεκτονωτή και στραγγαλιστή ροής πριν την είσοδο αερίων της διάταξης. Οι ροές αυτές είναι ελαφρά υψηλότερες από τις προτεινόμενες στο manual της εταιρείας και επιλέχθηκαν ώστε να εξασφαλιστεί ότι τα παραγόμενα αέρια προϊόντα απομακρύνονται άμεσα από το χώρο αντίδρασης, για την ελαχιστοποίηση του χρόνου παραμονής και της επίδρασης των φαινομένων μεταφοράς, κυρίως μάζας.
- Χρησιμοποιώντας τις ανωτέρω ροές, ο ζυγός κατόπιν βαθμονομήθηκε ως προς το βάρος με τη χρήση πρότυπης μάζας. Η ορθή βαθμονόμηση βάρους είναι σημαντική για την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων μετρήσεων του ειδικού ρυθμού αντίδρασης, διότι ο τελευταίος είναι ανηγμένος ως προς την αρχική μάζα, ενώ αξίζει να επισημανθεί ότι η βαθμονόμηση αυτή δεν επηρεάζει τις μετρήσεις μεταβολής βάρους.
- Δεδομένου ότι στη σειρά των σχεδιαζόμενων πειραμάτων είναι πολύ σημαντική η ακριβής μέτρηση της θερμοκρασίας στο χώρο του δείγματος, πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση της θερμοκρασίας, που δίνει ο αισθητήρας του θερμοστοιχείου για τις θερμοκρασίες εντός του χώρου του δείγματος, συναρτήσει του εύρους των ρυθμών θέρμανσης των σχεδιαζόμενων πειραμάτων (5-60°C/min). Η βαθμονόμηση έγινε με τη χρήση τριών μαγνητικών προτύπων,

alumel, perkalloy και iron, βάσει της συγκεκριμένης, εξαρτώμενης από το υλικό, θερμοκρασίας απώλειας του μόνιμου μαγνητισμού τους (Curie Temperature), τηρώντας τις οδηγίες του τεχνικού οδηγού της συσκευής της Perkin Elmer. Μετά την εκτέλεση πειραμάτων, ανά τακτά περιοδικά διαστήματα η διάταξη καθαρίζεται από τις εναποθέσεις πισσών και επαναβεβαιώνεται η ισχύς της βαθμονόμησης ή, αν χρειαστεί, επαναλαμβάνεται.

- Καταγράφηκε η καμπύλη του «τυφλού» δείγματος, δηλαδή του θερμογράφηματος μάζας-θερμοκρασίας σε κενό δειγματολήπτη, με αέρια αντίδρασης N_2 , Ar και O_2 , ώστε να αποτυπωθεί η επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας της αέριας φάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας, με τελική επίπτωση στο προφίλ της μάζας. Για τα τελικά θερμοβαρυτομετρικά αποτελέσματα όλων των πειραματικών μετρήσεων, και αναλόγως του αερίου αντίδρασης, λήφθηκε υπόψη (αφαιρέθηκε αυτόματα μέσω του ειδικού λογισμικού) η συμβολή της καμπύλης αυτής.
- Διερευνήθηκε το εύρος των κατάλληλων κοκκομετριών και αρχικών μαζών των δειγμάτων προς πυρόλυση ή καύση, προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι επιδράσεις αυτών των παραμέτρων στο θερμογράφημα είτε της πυρόλυσης είτε της καύσης, λόγω κυριαρχίας φαινομένων μεταφοράς μάζας και κυρίως θερμότητας. Ενδεικτικά για τη λυματολάσπη CF, στο Διάγραμμα 3.2α αποτυπώνεται το θερμογράφημα για τρεις διαφορετικές κοκκομετρίες. Κοκκομετρίες χαμηλότερες από $200\mu m$ είναι κατάλληλες για μελέτη των κινητικών φαινομένων στο θερμοζυγό, ελαχιστοποιώντας την επίδραση των φαινομένων μεταφοράς μάζας και θερμότητας, καθώς το θερμογράφημα για χαμηλότερες κοκκομετρίες δεν παρουσιάζει ποιοτική μεταβολή. Το γεγονός αυτό ισχύει για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα. Ανάλογες είναι οι διαπιστώσεις για το ζήτημα της κοκκομετρίας και βιβλιογραφικά (Miller και Bellan, 1996; White et.al., 2011).



Διάγραμμα 3.2. (α) Θερμογράφημα συναρτήσει κοκκομετρίας για τη λυματολάσπη CF, (β) Θερμογράφημα συναρτήσει της αρχικής μάζας για τα κλαδιά ελιάς, ρυθμός θέρμανσης $10^{\circ}C/min$

Για το μέγεθος της κατάλληλης αρχικής μάζας, διαπιστώθηκε ότι σε ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ μάζες έως και 15mg είναι κατάλληλες για τη μελέτη των κινητικών φαινομένων. Σε μάζες αρκετά υψηλότερες (π.χ. 30mg στο Διάγραμμα 3.2.β για τα κλαδιά ελιάς), η ποσότητα του αρχικού δείγματος απλώνεται σε πολλαπλά στρώματα πάνω στο δειγματοφορέα και η επίδραση των φαινομένων διάχυσης μάζας/θερμότητας είναι υπαρκτή και αποτυπώνεται στο θερμογράφημα. Για ρυθμούς θέρμανσης πολύ υψηλότερους (έως $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$), η αρχική μάζα που χρησιμοποιήθηκε δεν ξεπέρασε τα $4\text{--}5\text{ mg}$, καθώς για τους ρυθμούς αυτούς η επίδραση των εν λόγω φαινομένων είναι εντονότερη (Shen et.al., 2009). Χαμηλές μάζες έως και 3mg χρειάστηκαν σε περιπτώσεις μελέτης καύσης ορισμένων εξανθρακωμάτων (ιδίως του πυρηνόξυλου) καθώς, ιδιαίτερα σε περιβάλλον υψηλής συγκέντρωσης οξυγόνου (21% κ.ο.), παρατηρούνταν φαινόμενα αυτανάφλεξης (βλ. Ενότητα 2.3.3 και παράδειγμα στην Ενότητα 5.5, Διάγραμμα 5.22γ)

Η εκτέλεση των πειραμάτων πυρόλυσης έγινε ως εξής:

- ✓ Αέριο άζωτο με κατάλληλη παροχή (αναφέρεται παραπάνω) εισήχθη στο θερμοζυγό στην είσοδο του αερίου προστασίας της διάταξης, καθώς και στην είσοδο του αερίου ατμόσφαιρας αντίδρασης στο ζυγό.
- ✓ Κατόπιν τοποθετήθηκε ο δειγματοφορέας και μηδενίστηκε ο ηλεκτρονικός θερμοζυγός για τη λήψη του απόβαρου.
- ✓ Μετά την τοποθέτηση κατάλληλης ποσότητας και κοκκομετρίας του υπό εξέταση δείγματος (αναφέρονται ανωτέρω), ο φούρνος αφέθηκε σε θερμοκρασία 40°C για $30\text{--}40\text{min}$ με παροχή αζώτου, προκειμένου να εκδιωχθεί όλο το οξυγόνο και να δημιουργηθεί πυρολυτική ατμόσφαιρα.
- ✓ Κατόπιν έγινε η εκκίνηση της διαδικασίας θέρμανσης, σύμφωνα με τον προεπιλεγμένο θερμοπρογραμματισμό, σχετικά με τον απαιτούμενο ρυθμό θέρμανσης και χρόνο παραμονής σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα περιλάμβανε οπωσδήποτε στάδιο τουλάχιστον 15min ισοθερμοκρασιακής (στους 110°C) αφαίρεσης της υγρασίας του δείγματος. Συνολικά έξι θερμοκρασιακά προγράμματα γραμμικής αύξησης της θερμοκρασίας της ξηρής βιομάζας μετά τους 110°C (ρυθμοί $5, 10, 20, 30, 40, 60^{\circ}\text{C}/\text{min}$) και ένα πρόγραμμα βηματικό (stepwise) με γραμμική αύξηση $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και ισοθερμοκρασιακές περιοχές 30min στους $250, 300, 350$ και 400°C χρησιμοποιήθηκαν για τους σκοπούς της διατριβής.

Για την εκτέλεση των πειραμάτων καύσης των εξανθρακωμάτων προβλέφθηκαν ίδιες/ανάλογες με τις παραπάνω διαδικασίες, με τη διαφορά ότι εδώ το αέριο αντίδρασης είναι συμπιεσμένος αέρας για τη δημιουργία ατμόσφαιρας $21\% \text{O}_2$ για καύση εντός του φούρνου. Το εξανθράκωμα προς καύση παρήχθη στο θερμοζυγό στην επιθυμητή ποσότητα ($3\text{--}5\text{mg}$, κοκκομετρίας $<200\mu\text{m}$, όπως προαναφέρθηκε) από την πυρόλυση κατάλληλης ποσότητας αρχικού δείγματος βιομάζας. Τα πειράματα διεξήχθησαν και σε ατμόσφαιρα $6\% \text{O}_2$ για τη διερεύνηση της επίδρασης του βαθμού της οξειδωτικής ατμόσφαιρας και τη ρύθμιση του κινητικού μοντέλου καύσης.

Έλεγχος επαναληψιμότητας

Στον παρακάτω Πίνακα 3.2. αποτυπώνονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι θερμικής διάσπασης και η απόδοση σε πτητικά κατά την πυρόλυση δείγματος κλαδιών ελιάς (ρυθμός θέρμανσης 10°C/min) και για δέκα επαναληπτικές μετρήσεις.

Πίνακας 3.2. Επαναληπτικές μετρήσεις για το δείγμα των κλαδοδεμάτων ελιάς

A/A	T _{max} (°C)	R _{max} ·10 (min ⁻¹)	Πτητικά (%ξ.β.)
1	365	0.654	79.6
2	364	0.708	80.0
3	365	0.662	80.7
4	365	0.685	79.5
5	363	0.655	78.5
6	366	0.692	79.9
7	366	0.651	78.3
8	362	0.701	79.2
9	364	0.641	78.0
10	366	0.692	80.2
Μέση τιμή	365	0.674	79.4
Τυπική απόκλιση	1.3	0.024	0.87
Συντελεστής μεταβλητότητας CV(%)	-	3.6	1.1
Αβεβαιότητα μέτρησης	365±2 ^(*)	0.674±0.017	79.4±0.6

(*) λαμβάνεται, ως μεγαλύτερη, η αβεβαιότητα από τις προδιαγραφές του οργάνου
Η αβεβαιότητα μέτρησης (όρια εμπιστοσύνης) προέκυψε με παραδοχή κατανομής t και διάστημα εμπιστοσύνης 95%, σύμφωνα με τη γνωστή στατιστική σχέση: $t \cdot s / \sqrt{N}$, όπου $t=2.262$ (από τον Πίνακα κατανομής t για 9 βαθμούς ελευθερίας), s η τυπική απόκλιση και N (=10) ο αριθμός των μετρήσεων. Από τα δεδομένα του Πίνακα 3.2 συμπεραίνεται ότι η επαναληψιμότητα των μετρήσεων ήταν σε πολύ ικανοποιητικά επίπεδα.

Ανάλογα ικανοποιητική ήταν η επαναληψιμότητα και για τα υπόλοιπα δείγματα της διατριβής. Κατά τη μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραγόντων σε παραμέτρους όπως οι ανωτέρω, έχουν πραγματοποιηθεί επαναληπτικές μετρήσεις και έχουν καταγραφεί στην παρούσα διατριβή (Ενότητα 5.2 και 5.6) οι μετρήσεις των παραμέτρων αυτών, με τα σχετικά όρια εμπιστοσύνης, για την εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων.

3.4. Συζευγμένη Θερμοβαρυτομετρία-Φασματομετρία μάζας TG/MS

3.4.1 Κατασκευή της Διάταξης TG/MS

Ο φασματογράφος μάζας της συζευγμένης διάταξης TG/MS είναι ο Quadstar QMS 422 της εταιρείας Balzers με σύστημα ιονισμού κρούσης ηλεκτρονίων και τετραπολικό αναλυτή μαζών, ενώ η θερμοβαρυτομετρική διάταξη είναι αυτή που χρησιμοποιήθηκε μεμονωμένα για τα πειράματα θερμοβαρυτομετρίας και περιγράφεται στην Ενότητα 3.3. Καθόσον τόσο ο φασματογράφος μάζας, όσο και ο χρησιμοποιούμενος θερμοζυγός κατά την αγορά τους δεν αποσκοπούσαν στην εξυπηρέτηση των αντικειμένων μιας μεθόδου που απορρέει από τη σύζευξή τους, όπως η TG/MS, χρειάστηκαν κάποιες μετατροπές, ώστε τα δύο βασικά όργανα να συνδεθούν και να λειτουργούν, εξυπηρετώντας το σκοπό αυτό αποτελεσματικά. Τα βασικά μέρη της κατασκευής TG/MS αποτυπώνονται στην Εικόνα 3.16 και οι πραγματοποιηθείσες μετατροπές/προσθήκες και οι λειτουργίες τους συνοψίζονται παρακάτω:

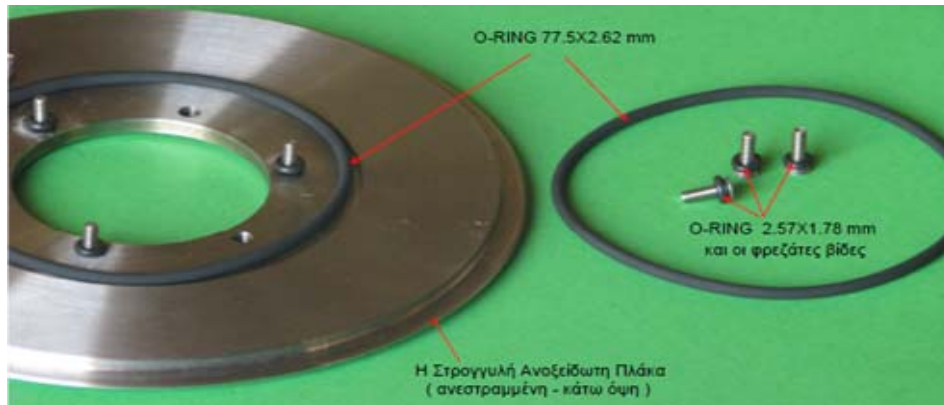


Εικόνα 3.16. Η κατασκευασθείσα διάταξη TG/MS

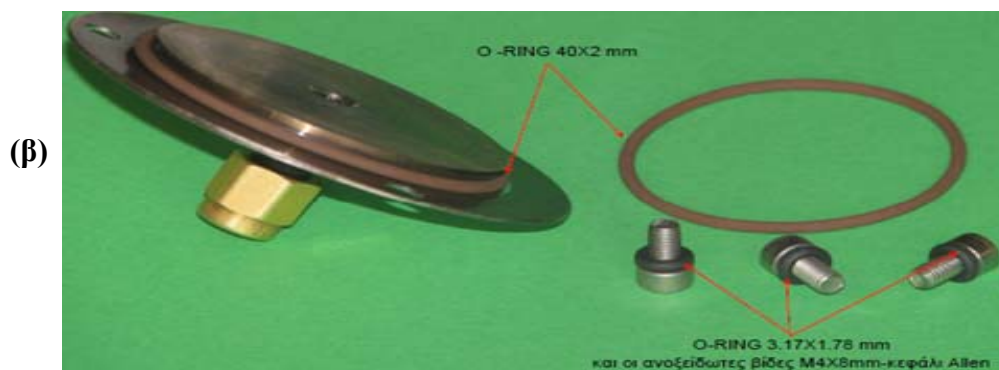
1. Θερμοζυγός

Η καθετότητα στήριξης του δειγματοφορέα (top loading) στο χρησιμοποιούμενο θερμοζυγό και η ομοπαράλληλη κατεύθυνση των δύο παροχών των αερίων εισόδου (προστασίας και αντίδρασης) στο θερμοζυγό, εξυπηρετούν τους σκοπούς της μεθοδολογίας TG/MS, καθώς διευκολύνεται η εξαγωγή των παραγόμενων αερίων προϊόντων από το εσωτερικό του φούρνου με κατεύθυνση προς το φασματογράφο. Μία από τις σημαντικότερες απαιτήσεις για την ορθή εφαρμογή της μεθοδολογίας TG/MS, ιδιαίτερα κατά τη μελέτη των φαινομένων πυρόλυσης, είναι η διασφάλιση στεγανότητας από το εξωτερικό περιβάλλον. Ο χρησιμοποιούμενος θερμοζυγός δεν είναι σχεδιασμένος ώστε να διασφαλίζει την απαιτούμενη για τη διάταξη TG/MS στεγανότητα από το εξωτερικό περιβάλλον κατά την αναρρόφηση δείγματος από το εσωτερικό του φούρνου προς το φασματογράφο, κάτι που επιβεβαιώθηκε και κατά τα πειράματα δοκιμών και αξιολόγησης λειτουργίας της διάταξης. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν οι εξής μετατροπές:

Στο κάτω μέρος της μεγάλης ανοξείδωτης στρογγυλής πλάκας του θερμοζυγού, μετά την αφαίρεσή της, τοποθετήθηκε o-ring (φλάντζα) κατάλληλων διαστάσεων από νίτον και η πλάκα επαναβιδώθηκε στο θερμοζυγό με φρεζάτες βίδες συνοδευόμενες από τα κατάλληλα o-ring (Εικόνα 3.17). Άλλα δύο O-ring τοποθετήθηκαν στο εσωτερικό αυλάκι του επάνω μέρους της ανοξείδωτης στρογγυλής πλάκας, καθώς και κάτω από το καπάκι του θερμοζυγού (Εικόνα 3.18 α,β αντίστοιχα). Συμπληρωματικά, διανοίχτηκαν τρεις οπές πάνω στο καπάκι του θερμοζυγού και στην ανοξείδωτη πλάκα για την τοποθέτηση των κατάλληλων βιδών και τη στερέωση με στεγανό τρόπο του καπακιού στο ζυγό κατά τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων.



Εικόνα 3.17. Στεγανοποίηση κάτω μέρους του θερμοζυγού



Εικόνα 3.18 α,β. Στεγανοποίηση άνω μέρους του θερμοζυγού

2. Σύστημα διασύνδεσης ζυγού-φασματογράφου μάζας

Το σύστημα επιτελεί τη λειτουργία της μεταφοράς των αερίων προϊόντων από το θερμοζυγό προς το φασματογράφο μάζας και αποτελείται από μια θερμαινόμενη πλάκα (interface) που προσαρμόζεται με στεγανό τρόπο στην έξοδο του θερμοζυγού (Εικόνα 3.4.4 α), καθώς και από μία θερμαινόμενη και θερμικά μονωμένη από το περιβάλλον τριχοειδή στήλη (uncoated fused silica deactivated), με εσωτερική διάμετρο 0.32mm (“transfer line”, Εικόνα 3.19β).

Στην Εικόνα 3.19α φαίνονται τα μέρη του συστήματος δειγματοληψίας των αερίων προϊόντων, τα οποία στηρίζονται μηχανικά στη θερμαινόμενη πλάκα (interface) και θερμαίνονται από αυτήν. Όλες οι συνδέσεις των σωλήνων έχουν γίνει με ειδικά στεγανωτικά παρεμβύσματα (ferrules), που συνοδεύονται από τα αντίστοιχα ειδικά ρακόρ σύνδεσης κενού.

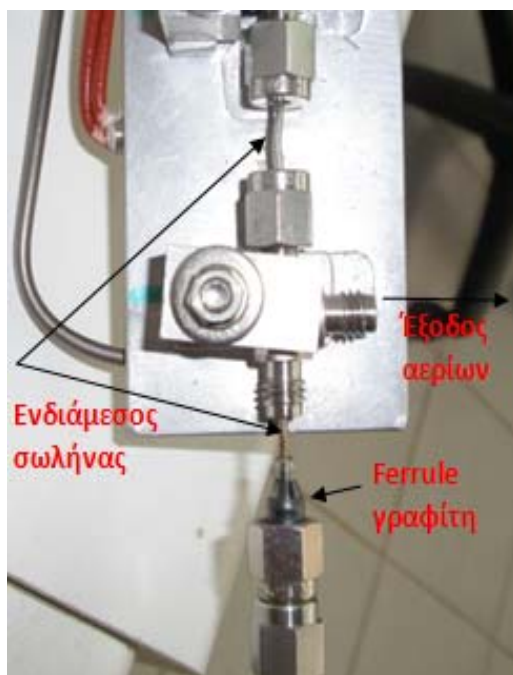


(α)

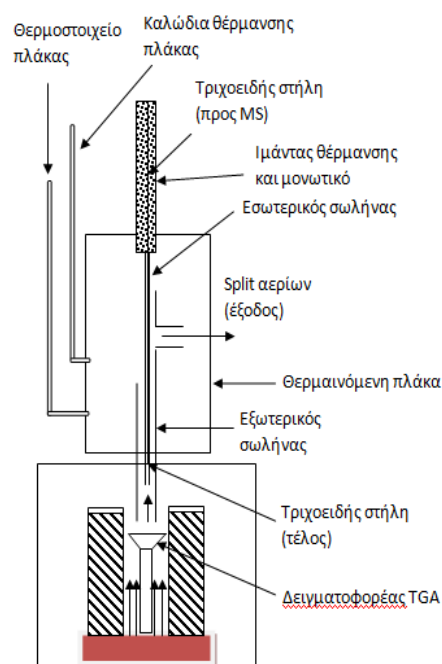


(β)

Εικόνα 3.19 (α) Προσαρμογή θερμαινόμενης πλάκας στο θερμοζυγό, (β) γραμμή μεταφοράς



(α)



(β)

Εικόνα 3.20 (α) Θερμαινόμενη πλάκα, (β) περιγραφή μερών στο σύστημα δειγματοληψίας

Όπως περιγράφεται στην Εικόνα 3.20β, τα παραγόμενα αέρια αντίδρασης στο θερμοζυγό, αναμεμιγμένα με τα αέρια αντίδρασης και προστασίας του ζυγού (η παροχή των οποίων είναι συνεχής και σταθερή από την είσοδό τους στο θερμοζυγό), οδηγούνται διαμέσω του εξωτερικού σωλήνα προς στην έξοδο από το φούρνο. Ένα τμήμα των αερίων (το μεγαλύτερο) κατευθύνεται μέσω ενός “split” προς την έξοδο στο περιβάλλον. Το υπόλοιπο τμήμα κατευθύνεται προς τον ενδιάμεσο σωλήνα, ο οποίος καθοδηγεί ένα τμήμα των αερίων προς την τριχοειδή στήλη για μεταφορά του προς το φασματογράφο. Ο ενδιάμεσος σωλήνας εξυπηρετεί και σκοπούς μηχανικής στήριξης της τριχοειδούς, καθώς και προστασίας της από τα βαριά συμπυκνώματα (αλλάζει ανά τακτό μικρό αριθμό πειραμάτων με καινούριο). Η τοποθέτησή του έγινε έπειτα από δοκιμή σε ύψος τέτοιο, που να μην επηρεάζεται η δειγματοληψία από τις μεταβολές της θερμοκρασίας του φούρνου του θερμοζυγού. Η τριχοειδής στήλη τοποθετήθηκε εσωτερικότερα του ενδιάμεσου σωλήνα, για να είναι μακρύτερα από το μέτωπο των βαριών συμπυκνωμάτων στην αρχή του ενδιάμεσου σωλήνα. Η τριχοειδής στήλη αποτελεί και το μέσο υποβιβασμού της πίεσης (λόγω της μικρής διαμέτρου) από την ατμοσφαιρική που επικρατεί στο ζυγό προς το χώρο ιονισμού υψηλού κενού στο φασματογράφο. Η ροή του δείγματος προς ανάλυση μέσω της θερμαινόμενης γραμμής μεταφοράς είναι δυνατή, κυρίως χάρις στις επικρατούσες

συνθήκες υψηλού κενού στο φασματογράφο. Όλο το σύστημα διασύνδεσης είναι θερμαινόμενο σε θερμοκρασία άνω των 180°C (interface στους 200°C και transfer line στους 180°C), για την κατά το δυνατόν δειγματοληψία των ελαφρύτερων συμπτυκνωμάτων. Η θέρμανση και ρύθμιση της θερμοκρασίας γίνεται με τη βοήθεια του Οργάνου θέρμανσης (Εικόνα 3.16), που δίνει τις ηλεκτρονικές εντολές στο θερμαινόμενο μανδύα της γραμμής μεταφοράς (“transfer line”) και στο “interface”.

3. Σύστημα εισόδου στο φασματογράφο

Το κατασκευασθέν σύστημα εισόδου των αερίων στο χώρο ιονισμού του φασματογράφου μάζας φαίνεται στην Εικόνα 3.21.



Εικόνα 3.21. Σύστημα εισόδου φασματογράφου μάζας

Το τελικό τμήμα της τριχοειδούς στήλης μονώθηκε θερμικά και για την προσαρμογή του όλου συστήματος στο φασματογράφο κατασκευάστηκε μεταλλική βάση και η γραμμή μεταφοράς στο τέλος της, στηρίχθηκε σε αυτήν μέσω ενός κυκλικού τμήματος τεφλόν/οδηγού (Εικόνα 3.21). Η έξοδος της τριχοειδούς στήλης προσαρμόστηκε μέχρι περίπου 1mm πριν το τέλος της εισόδου του φασματογράφου. Στη διάταξη, πριν την είσοδο στο χώρο ιονισμού υπάρχει διαχωριστής (“split”) της αντλίας λαδιού. Η γραμμή αυτή διαχωρισμού ρυθμίζει τη διοχέτευση της ροής προς το περιβάλλον ενός τμήματος των αερίων, ιδιαίτερα σε περίπτωση αύξησης της πίεσης σε ανεπιθύμητα επίπεδα, για προστασία κυρίως της δεύτερης αντλίας turbo του υψηλού κενού. Όλοι οι σύνδεσμοι (ρακόρ) των εξαρτημάτων της εισόδου του φασματογράφου είναι ειδικοί για τις επικρατούσες συνθήκες κενού και τη διασφάλιση της στεγανότητας. Στην είσοδο του φασματογράφου μάζας τοποθετήθηκε ειδική βελονοειδής βάνα με δυνατότητα μικρομετρικής ρύθμισης της ροής και κατ’

επέκταση και της πίεσης (κενού) στο χώρο του φασματογράφου μάζας. Κατ' αυτόν τον τρόπο, υπάρχει η δυνατότητα ρύθμισης της αναρρόφησης των αερίων προϊόντων προς το φασματογράφο, αλλά και η δυνατότητα προστασίας της λειτουργίας του φασματογράφου από τυχόν υπέρβαση της πίεσης στο χώρο ιονισμού που θα προκαλούσε προβλήματα στα μέρη του οργάνου, όπως οι ανιχνευτές, τα νήματα εκπομπής κλπ.

3.4.2 Έλεγχος και Βαθμονόμηση της Διάταξης TG/MS

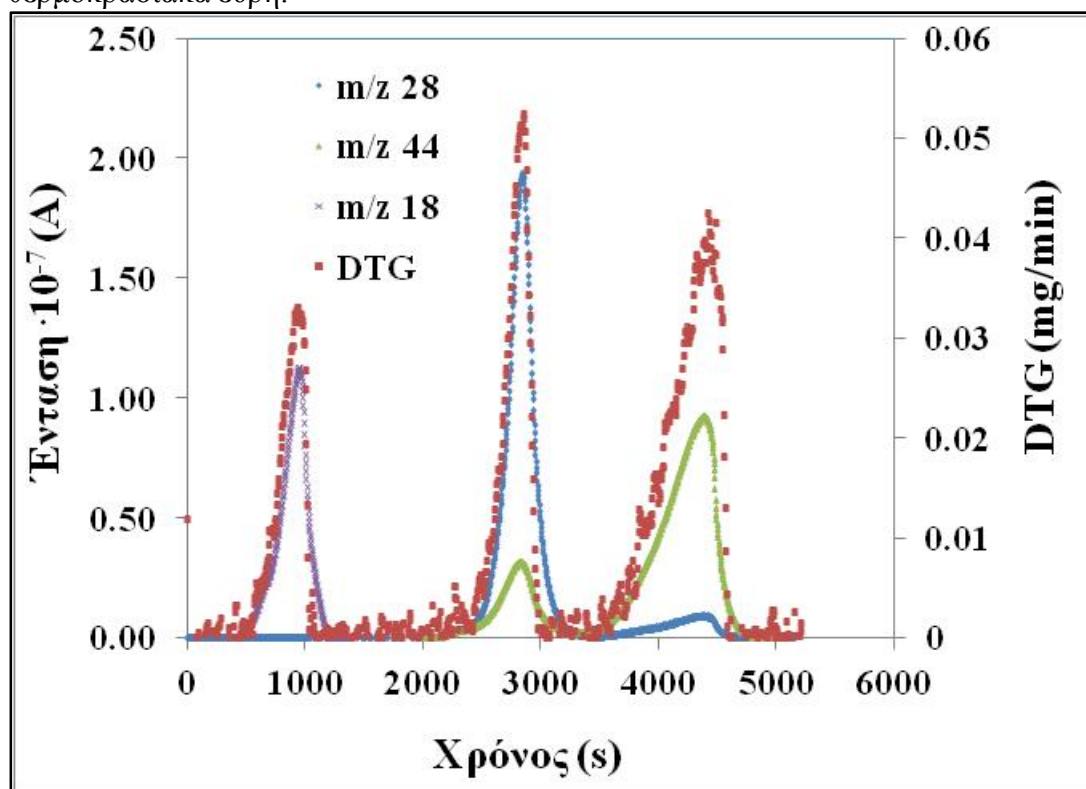
Σε όλα τα πειράματα TG/MS, συμπεριλαμβανομένης της σειράς πειραμάτων βαθμονομήσεων του συστήματος, επιλέχθηκε ως αέριο έκπλυσης (purge gas) το αργό (Ar) για τους εξής λόγους: Η εναλλακτική του αζώτου (N_2) απορρίφθηκε εξ αρχής, διότι δίνει συμβολή στο $m/z=28$, επισκιάζοντας την ανάλυση ενώσεων όπως το CO_2 και το CO. Η εναλλακτική του ηλίου (He) επίσης απορρίφθηκε διότι, α) λόγω πιθανώς του μικρού μοριακού βάρους δεν πραγματοποιούνταν ικανοποιητική έκπλυση (purge) στο χώρο του θερμοζυγού, με εμφανή επίδραση στην «ουρά» της καμπύλης DTG στις υψηλές θερμοκρασίες και β) το He έχει βρεθεί ότι προκαλεί μεγαλύτερο πλάτυσμα (φαινόμενα διάχυσης/ανάμιξης) στην κατανομή έκλυσης των αερίων σε σύγκριση με το Ar, ενώ δίνει και χαμηλότερη απόκριση (εμβαδό έντασης-χρόνου) για δεδομένη ποσότητα εκλυόμενης ένωσης (Maciejewski και Baiker, 1997). Αξίζει επίσης να επισημανθεί ότι η χρήση του Ar ως αερίου πυρόλυσης δε βρέθηκε να μεταβάλλει τα θερμογραφήματα των πειραμάτων θερμοβαρυτομετρίας, σε σύγκριση με το N_2 που χρησιμοποιήθηκε σε αυτά.

Πριν την απαραίτητη βαθμονόμηση για τη δυνατότητα ποσοτικής ανάλυσης ορισμένων αερίων έκλυσης, έγιναν οι αναγκαίοι έλεγχοι για τον τρόπο λειτουργίας/απόκρισης του συστήματος θερμαινόμενη πλάκα/γραμμή μεταφοράς (interface/transfer line) στο μεταβαλλόμενο σήμα των εκλυόμενων αερίων, από τις διεργασίες θερμικής μετατροπής εντός του θερμοζυγού.

Σε πρώτη φάση, διερευνήθηκε τυχόν επίδραση της θερμοκρασίας του φούρνου, κατά τη μεταβολή της σύμφωνα με το εφαρμοζόμενο γραμμικό θερμοκρασιακό πρόγραμμα κατά την πυρόλυση, στο διάγραμμα έντασης-χρόνου του φασματογραφήματος των υπό εξέταση εκλυόμενων ενώσεων. Μετά από δοκιμές, βρέθηκε η κοντινότερη δυνατή στο φούρνο απόσταση του εξωτερικού σωλήνα και της τριχοειδούς στήλης, ώστε η επίδραση να είναι αμελητέα. Ο πειραματικός έλεγχος περιελάμβανε τη διοχέτευση προτύπων αερίων βαθμονόμησης, γνωστής και σταθερής συγκέντρωσης, από τις δύο εισόδους των αερίων προστασίας και ατμόσφαιρας αντίδρασης του ζυγού, και τη μεταφορά τους μέσω του συστήματος σύνδεσης TG/MS στο φασματογράφο. Ο δειγματοφορέας στο θερμοζυγό ήταν κενός και η θερμοκρασία άφηνε γραμμικά από 20-850°C με παραμονή στους 850°C για 3min, ενώ ταυτόχρονα γινόταν καταγραφή του φασματογραφήματος. Η ένταση ρεύματος των ενώσεων, για την καλύτερη δυνατή διευθέτηση των αποστάσεων φούρνου-τριχοειδούς και εξωτερικού σωλήνα,

βρέθηκε αρκετά σταθερή, με μέγιστη μεταβολή της έντασης ρεύματος από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους 850°C λιγότερο από 1%.

Σε δεύτερη φάση, διερευνήθηκε η απόκριση του συστήματος TG/MS στις παραγόμενες ενώσεις από το θερμοζυγό, εξετάζοντας το προφίλ έκλυσης/κατανομής των αερίων στο φασματογράφημα, σε συνάρτηση και με τη βέλτιστη επιλογή της πίεσης κενού, η ρύθμιση της οποίας επιτυγχάνεται από τη μικρομετρική βαλβίδα στην είσοδο του φασματογράφου (Ενότητα 3.4.1). Το ένυδρο οξαλικό ασβέστιο χρησιμεύει σε αυτού του είδους τον έλεγχο, καθώς η διάσπασή του στο θερμοζυγό παράγει μεμονωμένα και σε διακριτά θερμοκρασιακά εύρη τις ενώσεις H_2O , CO και CO_2 κατά χρονική σειρά παραγωγής. Στο Διάγραμμα 3.3 δίνεται το φασματογράφημα διάσπασης του οξαλικού ασβεστίου στην κατασκευασθείσα διάταξη TG/MS, σε συνδυασμό με την καμπύλη διαφορικής θερμοβαρυτομετρίας (DTG) για τη βέλτιστη επιλογή πίεσης κενού. Όπως προκύπτει από την εξέταση των καμπυλών MS και DTG για κάθε ένωση, το προφίλ κατανομής/έκλυσης των αερίων εμφανίζει μεγάλη ομοιότητα με το αντίστοιχο της καμπύλης DTG, για κάθε ένα από τα τρία θερμοκρασιακά εύρη.



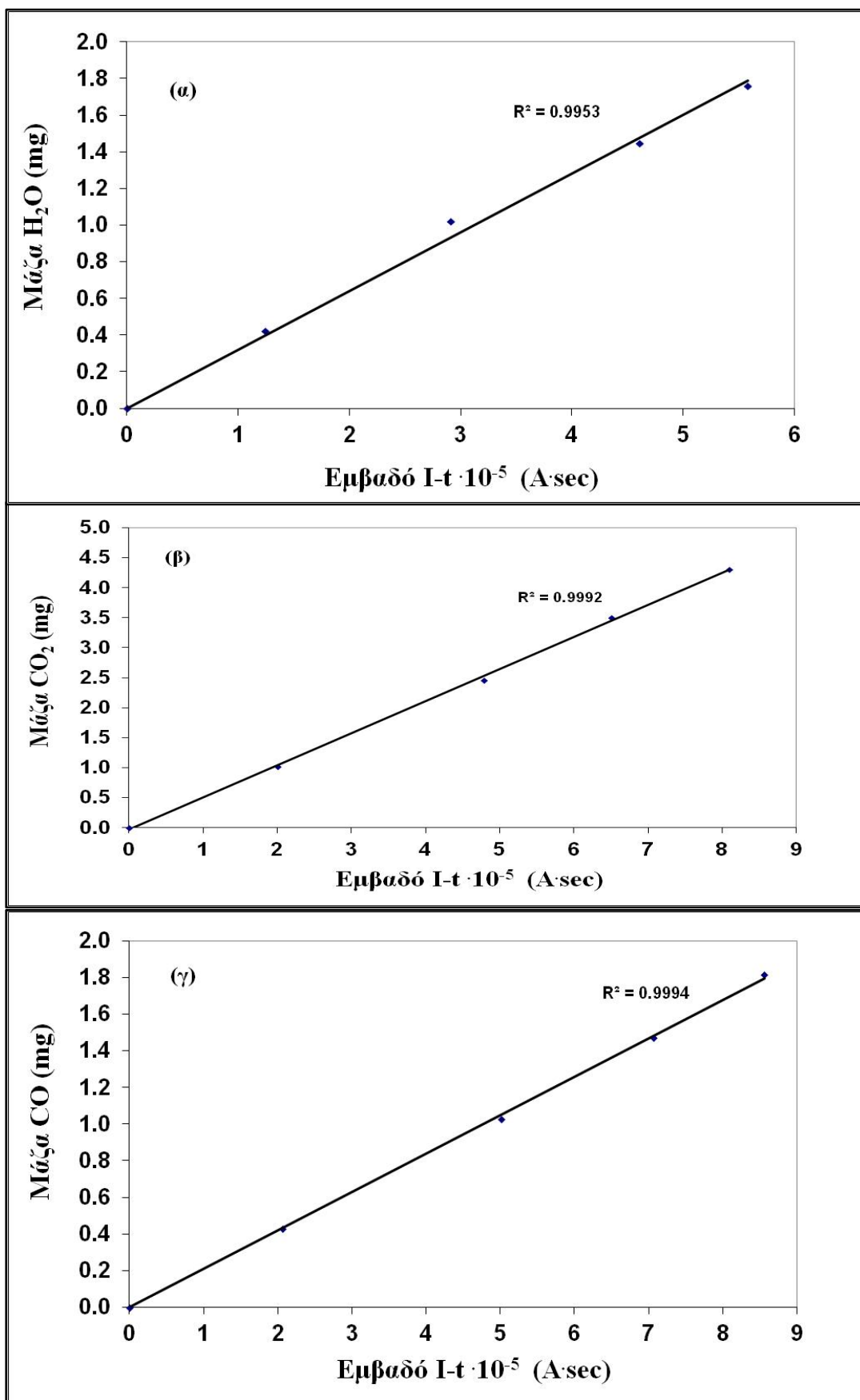
Διάγραμμα 3.3. Φασματογράφημα μάζας και καμπύλη DTG για το οξαλικό ασβέστιο

Πιο συγκεκριμένα, οι χρόνοι έναρξης και λήξης της έκλυσης των παραγόμενων ενώσεων, το μέγιστο της κορυφής έκλυσης, η διαφορά των χρόνων έκλυσης των τριών ενώσεων μεταξύ τους, αλλά και γενικά το προφίλ έκλυσής τους (κυρτότητα καμπυλών) συνάδουν, με μικρές αποκλίσεις, με αυτό της καμπύλης DTG, αποτυπώνοντας την ικανοποιητική απόκριση της διάταξης στα θερμικά φαινόμενα εντός του θερμοζυγού, και καταδεικνύοντας ότι τυχόν φαινόμενα διάχυσης και

ανάμιξης κατά τη μεταφορά των αερίων μέσω της γραμμής μεταφοράς, έχουν ελαχιστοποιηθεί.

Η κορυφή του $m/z=44$ (CO_2) που αντιστοιχεί στο δεύτερο θερμοκρασιακό εύρος, αποτυπώνει την αντίδραση μετατροπής (disproportionation reaction) του CO σε CO_2 : $2\text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ (Brown et.al., 1998). Αν υπάρχει εισροή οξυγόνου από το περιβάλλον, το εμβαδό έκλυσης του $m/z=44$ στο δεύτερο θερμοκρασιακό εύρος διάσπασης θα φτάνει (βάσει στοιχειομετρίας) στο 80-100% του αντίστοιχου εμβαδού στο τρίτο θερμοκρασιακό εύρος, λόγω οξειδωσης του CO προς CO_2 (και όχι λόγω της προαναφερόμενης αντίδρασης μετατροπής). Συνεπώς, το χαμηλό εμβαδό του $m/z=44$ της δεύτερης κορυφής στο Διάγραμμα 3.3 καταδεικνύει και τα ικανοποιητικά επίπεδα στεγανότητας που έχουν επιτευχθεί.

Η μελέτη της γραμμικότητας στην απόκριση της στήλης, όταν μεταβάλλεται αντίστοιχα η μάζα των εκλυόμενων προϊόντων, αποτελεί σημαντική και απαραίτητη προδιαγραφή της διάταξης TG/MS, όχι μόνο για την ποσοτική ανάλυση, αλλά και για τον ποιοτικό έλεγχο της απόκρισης της γραμμής μεταφοράς, αλλά και της ικανοποιητικής εν γένει λειτουργίας της διάταξης. Και τούτο ισχύει πρωτίστως, διότι η γραμμικότητα στην απόκριση προϋποθέτει σταθερότητα στη ροή για διάφορες επαναλήψεις της πειραματικής διαδικασίας θέρμανσης ενός δείγματος, ενώ επιπλέον, η γραμμικότητα προϋποθέτει ότι σε κάθε πείραμα, εφόσον διατηρούνται σταθερές οι πειραματικές συνθήκες δειγματοληψίας στη θερμαινόμενη πλάκα, ίδιο τμήμα/ποσοστό των αερίων μεταφέρεται στο φασματογράφο (καθοριζόμενο κυρίως από την εφαρμοζόμενη πίεση κενού) έναντι του υπολοίπου μεγαλύτερου τμήματος που οδηγείται στο περιβάλλον. Για τη μελέτη της εν λόγω γραμμικότητας, πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων με διαφορετικές ποσότητες (3.3, 7.2, 10.9 και 14.5mg) ένυδρου οξαλικού ασβεστίου ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ της Fluka) που τοποθετήθηκαν στο θερμοζυγό προς θερμική διάσπαση, με γραμμικό θερμοκρασιακό πρόγραμμα αύξησης της θερμοκρασίας κατά $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Οι ποσότητες αυτές επιλέχθηκαν με γνώμονα την έκλυση ποσοτήτων, από τις υπό εξέταση ενώσεις, στο εύρος των αντίστοιχων ποσοτήτων κατά την πυρόλυση των δειγμάτων βιομάζας. Σε όλα τα πειράματα δόθηκε μέριμνα ώστε, μεταξύ των πειραμάτων: α) η ροή των αερίων προστασίας και ατμόσφαιρας του θερμοζυγού να είναι ίδια, β) η πίεση κενού στο φασματογράφο να είναι ίδια και σταθερή με ρύθμιση της μικρομετρικής βαλβίδας και γ) η θερμοκρασία στη γραμμή μεταφοράς και στη θερμαινόμενη πλάκα να είναι σταθερές και ίδιες



Διάγραμμα 3.4. Γράφημα εκλυόμενης μάζας συναρτήσει εμβαδού έντασης-χρόνου για το (α) H₂O (m/z=18), (β) CO₂ (m/z=44), (γ) CO (m/z=28)

Στα Διαγράμματα 3.4.α,β,γ αποτυπώνονται οι ποσότητες (μάζα) κάθε εκλυόμενης ένωσης (H_2O , CO , CO_2), όπως αυτή υπολογίζεται από το θερμογράφημα (διαφορά μάζας για κάθε θερμοκρασιακό εύρος), σε συνάρτηση με το εμβαδό της καμπύλης έντασης-χρόνου στο αντίστοιχο φασματογράφημα. Το εμβαδό έντασης ρεύματος-χρόνου των διαγραμμάτων αφορά στον υπολογισμό μόνο για τα m/z 18, 28, 44 για το H_2O , CO και CO_2 αντίστοιχα, ωστόσο ανάλογος υπολογισμός εμβαδού έχει πραγματοποιηθεί και για τις υπόλοιπες κορυφές συμβολής (m/z) των ενώσεων αυτών. Για τη βαθμονόμηση του CO , καταρχήν απαιτήθηκε να γίνει πρώτα η καμπύλη βαθμονόμησης του CO_2 με τη χάραξη της καμπύλης μάζας CO_2 συναρτήσει του εμβαδού εντάσεων ρεύματος-χρόνου στα $m/z=28$ και $m/z=44$ για το τρίτο θερμοκρασιακό εύρος διάσπασης όπου εκλύεται μόνο CO_2 . Κατόπιν, έγινε η βαθμονόμηση του CO με βάση την εκλυόμενη μάζα στο δεύτερο θερμοκρασιακό εύρος διάσπασης και το αντίστοιχο εμβαδό έντασης-χρόνου στο $m/z=28$, αφαιρώντας από αυτό τη συμβολή του CO_2 η οποία δεν μπορεί να αγνοηθεί, αλλά δύναται εύκολα να υπολογιστεί (από την καμπύλη φασματογραφήματος στο $m/z=44$ στο δεύτερο εύρος), έχοντας δεδομένη τη βαθμονόμηση του CO_2 στα $m/z=28$ και $m/z=44$. Με αυτή τη βαθμονόμηση υπολογίζεται άλλωστε και η μάζα που αντιστοιχεί μόνο στο CO κατά το δεύτερο θερμοκρασιακό εύρος διάσπασης, αφαιρώντας το τμήμα που αντιστοιχεί στη μάζα του CO_2 .

Όπως συνάγεται από το συντελεστή συσχέτισης (R^2) για τη βαθμονόμηση και των τριών αερίων, η γραμμικότητα απόκρισης της διάταξης στην εκλυόμενη ποσότητα, είναι σε πολύ ικανοποιητικά επίπεδα, ενώ από την κλίση της ευθείας μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής βαθμονόμησης για κάθε μία από τις τρεις ενώσεις. Ο συντελεστής βαθμονόμησης συσχετίζει την απόκριση του φασματογράφου μάζας, όπως αυτή εκφράζεται από την ένταση ρεύματος για συγκεκριμένο m/z , με τη συχνότητα εισροής των αντίστοιχων θραυσμάτων στο χώρο ιονισμού ή, εναλλακτικά ειπωμένο, το ρυθμό μεταβολής των μορίων. Ο συντελεστής αυτός είναι διαφορετικός για κάθε ένωση και κάθε m/z , καθώς εξαρτάται από τη διαδικασία ιονισμού της ένωσης αλλά και την ιδιαίτερη καταγραφή από τους ανιχνευτές του σήματος έντασης στο φασματογράφο.

Αν CF είναι ο συντελεστής βαθμονόμησης μίας (μοναδικής) ένωσης που δίνει θραύσμα έντασης I σε ένα συγκεκριμένο m/z , θα ισχύει ότι:

$$\frac{dn}{dt} = CF \cdot I \quad (3.1)$$

όπου, $\frac{dn}{dt}$: ρυθμός μεταβολής mol της ένωσης

Η σχέση αυτή αποτυπώνει και την παρατηρούμενη ομοιότητα στη μορφή των καμπυλών της έντασης του φασματογραφήματος με την καμπύλη μεταβολής μάζας στο θερμογράφημα. Ολοκληρώνοντας την (3.1) για το χρονικό διάστημα που

αντιστοιχεί στο εύρος της θερμοκρασιακής διάσπασης/έκλυσης μιας ένωσης, συνεπάγεται ότι:

$$n_{\text{ολ}} = CF \cdot \int_{t1}^{t2} I \cdot dt \quad \text{ή} \quad CF = \frac{m_{\text{ολ}}}{MB \cdot \text{Εμβ(}I, t)} \quad (3.2)$$

Από τη σχέση αυτή και την κλίση της καμπύλης m -Εμβ(I - t) υπολογίστηκε ο συντελεστής βαθμονόμησης για κάθε μία από τις τρεις ενώσεις, καθώς και το σφάλμα του από το σφάλμα της κλίσης (Πίνακας 3.3)

Πίνακας 3.3. Συντελεστής βαθμονόμησης των τριών αερίων H_2O , CO_2 , CO στο $m/z=18, 44, 28$, αντίστοιχα

	$\text{H}_2\text{O} (m/z=18)$	$\text{CO}_2 (m/z=44)$	$\text{CO} (m/z=28)$
CF (mg/(A·sec))	$1779 \pm 3.5\%$	$1204 \pm 1.6\%$	$748 \pm 1.3\%$

Για τον υπολογισμό των συντελεστών βαθμονόμησης των υπολοίπων αερίων που ποσοτικοποιήθηκαν (CH_4 , H_2 και C_2 , C_3) χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα αέρια βαθμονόμησης γνωστής συγκέντρωσης των υπό εξέταση ενώσεων (καθώς και CO_2 για λόγους που εξηγούνται παρακάτω) μέσα σε αργό. Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι χαμηλές (το αργό είναι το κύριο συστατικό των μιγμάτων) και επιλέχθηκαν ώστε να είναι κατά το δυνατόν κοντά στο εύρος των αναμενόμενων αποτελεσμάτων από τις διεργασίες πυρόλυσης.

Η σειρά των πειραμάτων βαθμονόμησης των αερίων αυτών περιελάμβανε την εξής διαδικασία: Πρότυπο αέριο βαθμονόμησης συγκεκριμένης και σταθερής συγκέντρωσης διοχετευόταν από τις εισόδους των αερίων προστασίας και ατμόσφαιρας αντίδρασης του θερμοζυγού και με κατεύθυνση προς την έξοδο του φούρνου για το φασματογράφο μέσω της διάταξης TG/MS. Η παροχή των αερίων ήταν ίδια και σταθερή για όλα τα αέρια, ενώ η θερμαινόμενη πλάκα και η γραμμή μεταφοράς θερμαίνονταν σε θερμοκρασίες 200°C και 180°C αντίστοιχα. Η πίεση κενού κατόπιν ρυθμιζόταν σε σταθερή επίπεδα μέσω της μικρομετρικής βαλβίδας, και αφού το σύστημα βεβαιωνόταν ότι ισορροπούσε μέσω της σταθεροποίησης των σημάτων έντασης, γινόταν καταγραφή των σημάτων αυτών για όλα τα θραύσματα m/z που αντιστοιχούσαν στις υπό βαθμονόμηση ενώσεις. Από τα σήματα αυτά αφαιρούταν το σήμα υποβάθρου (zero gas correction), όπως αυτό καταγραφόταν στο φασματογράφημα για τα ίδια m/z και για παροχή καθαρού αργού ως αερίου εισόδου στο θερμοζυγό και το φασματογράφο. Για τη βέλτιστη καταγραφή των σημάτων έντασης που δίνουν τα θραύσματα σε συγκεκριμένα m/z , πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση μάζας (mass scale) του οργάνου με τη χρήση των προτύπων αερίων και του καθαρού αργού. Η βαθμονόμηση αυτή συνίσταται στην εύρεση του ακριβούς m/z (στην περιοχή γύρω από τη γνωστή και αναμενόμενη τιμή), που δίνει μεγαλύτερο ποσοτικά σήμα έντασης για τα θραύσματα των ενώσεων.

Από την προαναφερόμενη καταγραφή των σημάτων έντασης ρεύματος για τα διάφορα m/z που αντιστοιχούν στα θραύσματα των υπό βαθμονόμηση ενώσεων (που περιλαμβάνουν και το CO₂), μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής βαθμονόμησης των αερίων από τη σχέση:

$$\frac{CF_x \cdot I_x}{CF_{CO_2} \cdot I_{CO_2}} = \frac{C_x}{C_{CO_2}} \quad (3.3)$$

όπου,

- I_x : η ένταση ρεύματος στο φασματογράφημα του υπό βαθμονόμηση αερίου, (A)
- I_{CO₂}, η ένταση ρεύματος στο φασματογράφημα του CO₂, (A)
- C_x, η συγκέντρωση του αερίου βαθμονόμησης σε πρότυπο μίγμα με το αργό, (%v/v)
- C_{CO₂}, η συγκέντρωση του CO₂ σε πρότυπο μίγμα με το αργό, (%v/v)
- CF_x, ο συντελεστής βαθμονόμησης του αερίου, (mg/(A·sec))
- CF_{CO₂}, ο συντελεστής βαθμονόμησης του CO₂ (mg/(A·sec), Πίνακας 3.3)

Η σχέση (3.3) ισχύει εφόσον οι συνθήκες βαθμονόμησης (θερμοκρασία γραμμής μεταφοράς και πλάκας, ροές αερίων, πίεση κενού) δε μεταβάλλονται μεταξύ των διαδοχικών βαθμονομήσεων των υπό εξέταση αερίων και εφόσον το αέριο έκπλυσης στα πρότυπα μίγματα είναι ίδιο (στην προκειμένη είναι αργό) και σε πολύ μεγαλύτερη περιεκτικότητα από τις βαθμονομούμενες ενώσεις. Για το CO, για το οποίο υπάρχει πρότυπο μίγμα και έχει γίνει πειραματική διαδικασία βαθμονόμησης, δύναται να γίνει σύγκριση της τιμής από τη σχέση (3.3) με αυτή του Πίνακα 3.3. Ο συντελεστής βαθμονόμησης του CO στο m/z =28, υπολογίστηκε από τη σχέση (3.3) στην τιμή 755mg/(A·sec), απέχοντας 0.9% από την αντίστοιχη τιμή του Πίνακα 3.3.

3.4.3. Πειραματική Διαδικασία και Ανάλυση Προϊόντων Πυρόλυσης μέσω TG/MS

Η πειραματική διαδικασία πυρόλυσης των υπό εξέταση δειγμάτων βιομάζας και ανάλυσης των προϊόντων τους στη διάταξη TG/MS περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- α) Αέριο αργό σε συγκεκριμένη παροχή εισάγεται από τις εισόδους του θερμοζυγού (ως αέριο προστασίας του ζυγού και δημιουργίας ατμόσφαιρας πυρόλυσης), με κατεύθυνση την έξοδο του φούρνου προς το χώρο ιονισμού του φασματογράφου μέσω της γραμμής μεταφοράς.
- β) Δείγμα μάζας 8-14mg εισάγεται στο θερμοζυγό, ενώ δίνεται στο λογισμικό του Οργάνου το θερμοκρασιακό πρόγραμμα αύξησης της θερμοκρασίας (10°C/min).
- γ) Μόλις επιβεβαιώνεται η ροή των αερίων στο φασματογράφημα, η θερμαινόμενη πλάκα και η γραμμή μεταφοράς τίθενται σε θερμοκρασία 200°C και 180°C αντίστοιχα. Η ροή του αερίου Ar ρυθμίζεται ώστε να είναι ίδια με αυτή κατά τα πειράματα βαθμονόμησης.

γ) Έπειτα από τουλάχιστον 1.5 ώρα συνεχούς ροής για την εκδίωξη του οξυγόνου από όλους τους χώρους της διάταξης TG/MS και εφόσον έχει επιτευχθεί η σταθεροποίηση των σημάτων έντασης στο φασματογράφημα (συνδέεται με τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας του αερίου που κατευθύνεται προς το φασματογράφο), το δείγμα στο θερμοζυγό επαναζυγίζεται, η πίεση του κενού (μέσω της μικρομετρικής βαλβίδας) ρυθμίζεται στην τιμή των πειραμάτων βαθμονόμησης και τέλος ενεργοποιείται το θερμοκρασιακό πρόγραμμα αύξησης της θερμοκρασίας. Η καταγραφή των σημάτων στο φασματογράφημα γίνεται μέσω του ανιχνευτή “channeltron” του φασματογράφου μάζας, ενώ η πηγή ιόντων λειτουργεί στα 70eV.

δ) Στο τέλος της διαδικασίας πυρόλυσης το αέριο αργό αφήνεται για αρκετή ώρα να περνά μέσα από τη διάταξη υπό θερμοκρασία, προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν ακαθαρσίες ή συμπυκνώματα εντός της τριχοειδούς στήλης και η τελευταία να είναι έτοιμη και καθαρή για τη διεξαγωγή των επόμενων πειραμάτων.

Σχετικά με την ποιοτική ανάλυση των προϊόντων πυρόλυσης, η επιλογή των φασματικών κορυφών των θραυσμάτων-ιόντων με καθορισμένο m/z και η ταυτοποίηση/αντιστοίχισή τους με ενώσεις-προϊόντα που εκλύονται κατά τη διεργασία της πυρόλυσης των υπό εξέταση δειγμάτων βιομάζας, βασίστηκε στη χημική δομή ή/και προέλευση των δειγμάτων σε συνδυασμό με βιβλιογραφικά δεδομένα (βλ. και Κεφ.5.4) καθώς και δεδομένα της Βιβλιοθήκης του φασματογράφου μάζας. Στον παρακάτω Πίνακα 3.4 αποτυπώνονται οι εντάσεις των θραυσμάτων που προκύπτουν από τις εξεταζόμενες μη συμπυκνώσιμες ενώσεις-προϊόντα (πηγή Πίνακα: βιβλιοθήκη μαζών του φασματογράφου μάζας). Στην κορυφή με τη μέγιστη ένταση αποδίδεται η τιμή 100, οπότε οι άλλες τιμές αποτυπώνουν τη σχετική με το μέγιστο ένταση του σήματος. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι δεν είναι συγκρίσιμες οι εντάσεις μεταξύ διαφορετικών ενώσεων, αλλά μόνο μεταξύ των θραυσμάτων της ίδιας ένωσης. Για το λόγο αυτό, σημειώνεται σε παρένθεση ο συντελεστής βαθμονόμησης (σε $\text{mg}/(\text{A}\cdot\text{s})$) στην κορυφή με ένταση 100 για τις εξεταζόμενες ενώσεις, ώστε να δύναται να γίνει σύγκριση μεταξύ των εντάσεων, δεδομένου ότι τα μεγέθη συντελεστής βαθμονόμησης και ένταση ρεύματος είναι αντιστρόφως ανάλογα.

Πίνακας 3.4. Ένταση θραυσμάτων αερίων ενώσεων (% μεγίστου) και συντελεστής βαθμονόμησης (σε παρένθεση, σε mg/(A·s)).

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 (198)							
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 (784)	0.9		80						
17					100					23	
18										100 (1779)	
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 (748)			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 (1204)								26.2		

Πηγή: Βιβλιοθήκη μαζών του φασματογράφου, πειράματα βαθμονόμησης

Στον παρακάτω Πίνακα 3.5 συνοψίζεται η αντιστοίχιση χαρακτηριστικών κορυφών m/z, που εμφανίζονται από τις εκλυόμενες ενώσεις στα πειράματα πυρόλυσης των υπό εξέταση ξυλωδών και μη ξυλωδών βιομαζών, καθώς και η δυνατότητα και ο τρόπος ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης.

Πίνακας 3.5. Αντιστοίχιση κορυφών m/z με ενώσεις, σύνοψη μεθόδου ανάλυσης

m/z	Τύπος πιθανότερης/ων ένωσης/ων	Σχόλιο
2	Υδρογόνο (H ₂)	Ποσοτική/Ποιοτική ανάλυση
15	Μεθάνιο (CH ₄)	Ποσοτική/Ποιοτική ανάλυση. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης ενδέχεται να σχετίζεται και με προπάνιο, καθώς και με άλλες οργανικές ενώσεις που περιέχουν ομάδες μεθυλίου. Έλεγχος ύπαρξης μεθανίου στο m/z=16 και αν χρειαστεί απομόνωση του μεθανίου (διαχωρισμός συμβολής των υπολοίπων υδρογονανθράκων) μέσω ποσοτικών υπολογισμών [εξίσ. (3.4),(3.5)]
17	Αμμωνία (NH ₃)	Ποιοτική ανάλυση (διαχωρισμός συμβολής του νερού) μέσω ποσοτικών υπολογισμών [εξίσ. (3.4),(3.5)]
18	Νερό (H ₂ O)	Ποιοτική ανάλυση
24,25,26,27,41	Υδρογονάνθρακες κυρίως C ₂ H ₄ (m/z=24,25,26,27), C ₂ H ₆ (m/z=25,26,27), C ₃ H ₆ (m/z=26,27,41), C ₃ H ₈ (m/z=26,27), καθώς και HCN (27)	Ποσοτική/Ποιοτική ανάλυση για τους υδρογονάνθρακες μέσω επίλυσης συστήματος εξισώσεων συμβολής έντασης ρεύματος από κάθε ένωση [εξίσ. (3.4),(3.5)], Ποιοτική ανάλυση για το HCN.
28	Μονοξείδιο του άνθρακα (CO) κυρίως, δευτερευόντως διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂)	Ποσοτική/Ποιοτική ανάλυση με διαχωρισμό της συμβολής του διοξειδίου του άνθρακα [εξίσ. (3.4),(3.5)]
30	Φορμαλδεΰδη (HCHO), αιθάνιο C ₂ H ₆	Αφορά στα ξυλώδη δείγματα κυρίως. Ποιοτική ανάλυση μετά από αφαίρεση της συμβολής του C ₂ H ₆ [εξίσ. (3.4),(3.5)]
31	Μεθανόλη (CH ₃ OH), Υδροξυ-ακεταλδεΰδη	Ποιοτική ανάλυση για το πιθανό μίγμα των ενώσεων

Πίνακας 3.5. (συνέχεια)

m/z	Τύπος πιθανότερης/ων ένωσης/εων	Σχόλιο
35	Cl ₂ ,HCl	Ποιοτική ανάλυση για το πιθανό μίγμα των ενώσεων
37	Cl ₂ ,HCl,C ₃ H ₆	Ποσοτική ανάλυση C ₃ H ₆ όταν οι ενώσεις χλωρίου είναι αμελητέες ή ανύπαρκτες
43	Προπάνιο (C ₃ H ₈), ακετόνη, HCNO (κυρίως για τα μη ξυλώδη δείγματα), Καρβοξυλικά οξέα (CH ₃ CO+), βουτάνιο C ₄ H ₁₀	Ποιοτική ανάλυση για το πιθανό μίγμα των ενώσεων
44	CO ₂	Ποσοτική και ποιοτική ανάλυση (η ένταση του προπανίου είναι συγκριτικά αμελητέα)
55,57	Φουράνια, καρβονυλικές ενώσεις, λεβογλουκοζάνη, παράγωγα πυρανόνης (κυρίως για ξυλώδη) καθώς και βουτάνιο (για λυματολάσπες)	Ποιοτική ανάλυση για το πιθανό μίγμα των ενώσεων
58	Ακετόνη κυρίως (CH ₃ COCH ₃)	Ποιοτική ανάλυση
60	Οξικό οξύ (CH ₃ COOH), Υδροξυ-ακεταλδεΐδη	Ποιοτική ανάλυση για το πιθανό μίγμα των ενώσεων
68	Φουράνιο και παράγωγα φουρανίων, λεβογλουκοζενόνη	Ποιοτική ανάλυση, σύγκριση με m/z=55,57
69	C ₄ H ₅ O ⁺ (μεθυλοκυκλοπεντανόνη, παράγωγα εξανόνης), φουραλδεΐδες	Ποιοτική ανάλυση
78	Βενζόλιο,Τολουόλιο	Ποιοτική ανάλυση
85	Φουρανόνες	Ποιοτική ανάλυση
94	Φαινόλες	Ποιοτική ανάλυση
95	Φουρφουράλες (Φουράνια)	Ποιοτική ανάλυση
96	Φουρφουράλες, Φουραλδεΐδες	Ποιοτική ανάλυση

(αναλυτική περιγραφή των βιβλιογραφικών πηγών κατά περίπτωση m/z, δίνεται στο Κεφάλαιο 5.4)

Για την περίπτωση που δύο ή περισσότερες ενώσεις δίνουν συμβολή (θραύσμα) στο ίδιο m/z , δύναται να υπολογιστεί η ένταση του ρεύματος που αντιστοιχεί σε κάθε m/z , καθώς και ο ρυθμός μεταβολής των m/z κάθε ένωσης, από την επίλυση του συστήματος των εξισώσεων που προκύπτουν από τις σχέσεις:

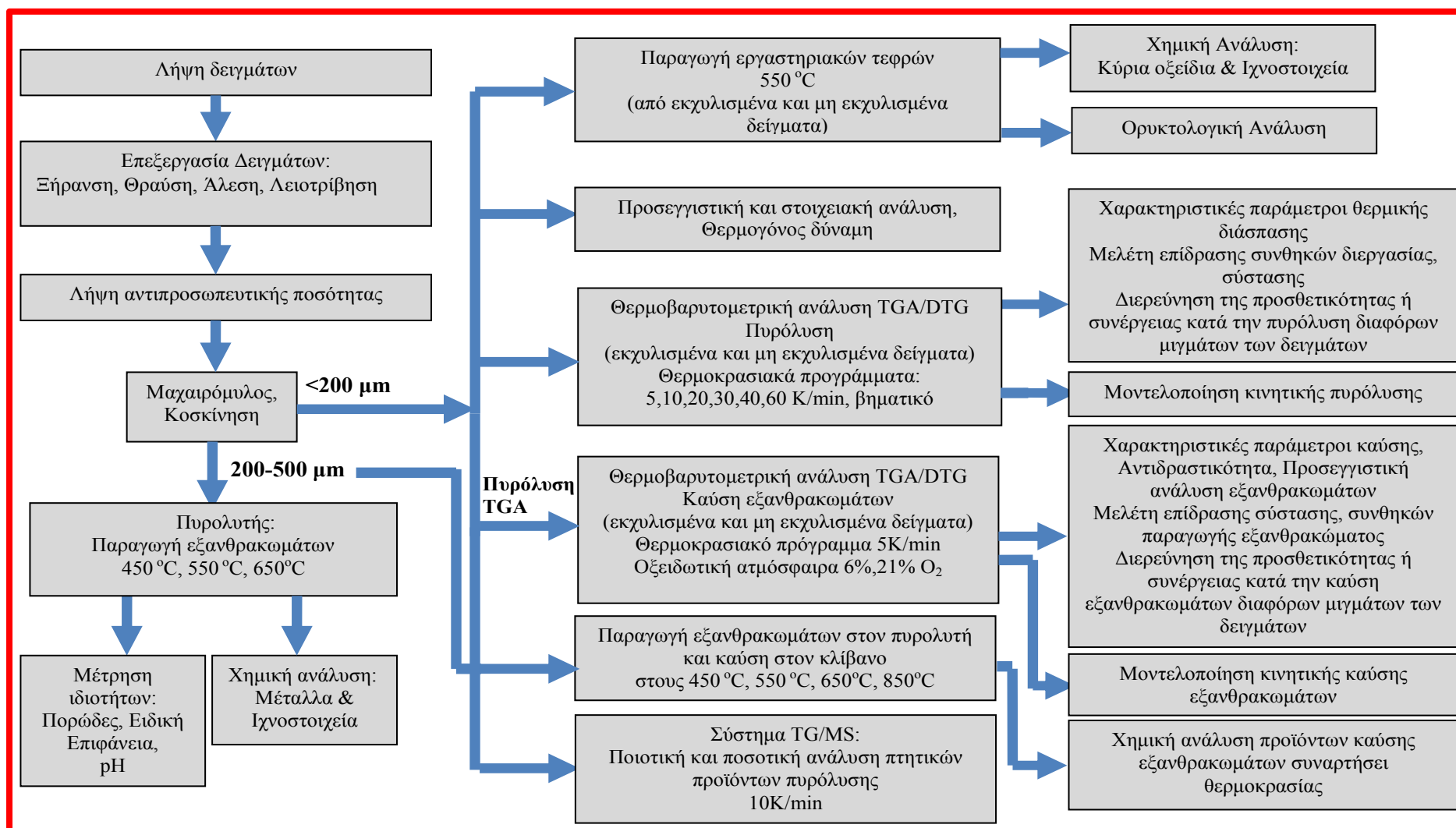
$$\frac{dn^j}{dt} = CF_j^{(m/z)_i} \cdot I_j^{(m/z)_i}, \text{ για κάθε } (m/z)_i \text{ θραύσμα και ένωση } j \quad (3.4)$$

$$\text{με } I^{(m/z)_i} = \sum_j I_j^{(m/z)_i}, \text{ για κάθε } (m/z)_i \text{ θραύσμα} \quad (3.5)$$

Η εξίσωση (3.4) αποτυπώνει/εκφράζει ό,τι και η εξίσωση (3.1) για μία συγκεκριμένη ένωση και ένα συγκεκριμένο m/z , ενώ η (3.5) εκφράζει το γεγονός ότι η ένταση ρεύματος σε συγκεκριμένη κορυφή m/z ισούται με το άθροισμα των εντάσεων κάθε ένωσης που δίνει συμβολή σε αυτό το m/z . Ο συντελεστής βαθμονόμησης, $CF_j^{(m/z)_i}$, είναι γνωστός για κάθε ένωση και κορυφή m/z από τις προαναφερόμενες διαδικασίες βαθμονόμησης.

Σύνοψη πειραματικών διαδικασιών

Στο παρακάτω Διάγραμμα 3.5, συνοψίζεται το σύνολο των πειραματικών διαδικασιών για τα υπό εξέταση δείγματα της παρούσας διατριβής, που καταγράφηκαν αναλυτικά στο Κεφάλαιο αυτό, καθώς και οι γενικοί στόχοι των πειραμάτων αυτών.



Διάγραμμα 3.5. Συνοπτικό διάγραμμα ροής των πειραματικών διαδικασιών και των σκοπών τους

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΚΑΥΣΗΣ

4.1. Μοντελοποίηση Κινητικής Πυρόλυσης Βιομάζας

4.1.1. Ανάπτυξη Τροποποιημένου Μοντέλου Ανεξάρτητων Παράλληλων Αντιδράσεων

4.1.1.1. Μαθηματική θεμελίωση του μοντέλου

Όπως ήδη αναφέρθηκε στην Ενότητα 2.2.4, σύμφωνα με το μοντέλο των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων (IPR) για την κινητική της πυρόλυσης της βιομάζας, η συνολική αποπτητικοποίηση της βιομάζας ισούται με το άθροισμα ανεξάρτητων εν παραλλήλω αντιδράσεων, πρώτης ή εν γένει n-οστής τάξης, οι οποίες αντιστοιχούν στα ψευδοσυστατικά που συνιστούν τη βιομάζα και κατά την πυρόλυση αποδομούνται σε ορισμένα εύρη θερμοκρασιών. Ορίζοντας ως μετατροπή του ψευδοσυστατικού i,

$$a_i = \frac{m_{oi} - m_i}{m_{oi} - m_{chari}} \quad \text{με } 0 < a_i < 1$$

όπου:

m_i : η μάζα του ψευδοσυστατικού τη χρονική στιγμή t

m_{oi} : η αρχική μάζα του ψευδοσυστατικού i

m_{chari} : η τελική μάζα του ψευδοσυστατικού i

τότε ο συνολικός ρυθμός μεταβολής μάζας της βιομάζας για N αντιδράσεις μπορεί φορμαλιστικά να εκφραστεί ως:

$$\frac{d(m / m_o)}{dt} = - \sum_{i=1}^N c_i \cdot \frac{da_i}{dt}, \quad i=1,2,3,\dots,N \quad (4.1)$$

Η μάζα της βιομάζας σε κάθε χρονική στιγμή t θα ισούται με:

$$\frac{m(t)}{m_o} = 1 - \sum_{i=1}^N c_i \cdot a_i, \quad i=1,2,3,\dots,N \quad (4.2)$$

όπου:

$m(t)$: η μάζα της βιομάζας τη χρονική στιγμή t

m_o : η αρχική μάζα της βιομάζας

$c_i = \frac{m_{oi} - m_{chari}}{m_o}$, ο στοιχειομετρικός συντελεστής που εκφράζει το κλάσμα των

πτητικών που παράγονται κατά την αποδόμηση του ψευδοσυστατικού i.

Ο ρυθμός μετατροπής κάθε ψευδοσυστατικού για τη γενική περίπτωση αντιδράσεων n-οστής τάξης θα ισούται με:

$$\frac{da_i}{dt} = A_i \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{R \cdot T}\right) \cdot (1 - a_i)^{n_i} \quad (4.3)$$

όπου:

A_i : ο προεκθετικός παράγοντας για την αντίδραση του ψευδοσυστατικού i

E_i : η ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση του ψευδοσυστατικού i

T : η θερμοκρασία

R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων

n_i : η τάξη της αντίδρασης του i -ψευδοσυστατικού

Για σταθερό ρυθμό μεταβολής θερμοκρασίας $\beta = \frac{dT}{dt}$, η εξίσωση (4.3) επιλύεται, ώστε να υπολογιστεί η μετατροπή ως συνάρτηση της θερμοκρασίας:

$$a_i = 1 - e^{-\frac{A_i}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_i}{R \cdot T}} dT}, \quad \text{για } n_i = 1 \quad (4.4)$$

και

$$a_i = 1 - [1 - (1 - n_i) \cdot \frac{A_i}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_i}{R \cdot T}} dT]^{\frac{1}{1-n_i}}, \quad \text{για } n_i \neq 1 \quad (4.5)$$

Βάσει των εξισώσεων (4.1), (4.2), (4.4) και (4.5), η μάζα και ο συνολικός ρυθμός μεταβολής μάζας της βιομάζας δύναται να υπολογιστεί ως συνάρτηση των κινητικών παραμέτρων E_i , A_i , c_i και n_i , για κάθε τιμή θερμοκρασίας ή χρόνου.

4.1.1.2. Αλγόριθμος επίλυσης και μεθοδολογία προσδιορισμού κινητικών παραμέτρων του προτεινόμενου μοντέλου

Η κινητική ανάλυση της πυρόλυσης συνίσταται στην εξαγωγή των τελικών βέλτιστων κινητικών παραμέτρων, που ελαχιστοποιούν τη διαφορά μεταξύ των πειραματικών και των υπολογισμένων από το μοντέλο δεδομένων μετατροπής ή ρυθμού μετατροπής σε διάφορες πειραματικές συνθήκες. Για το λόγο αυτό, οι πειραματικές συνθήκες (θερμοκρασία, χρόνος, ρυθμός θέρμανσης), καθώς και τα πειραματικά δεδομένα (μάζα, ρυθμός μεταβολής μάζας), αποτελούν μεταβλητές εισόδου στον αλγόριθμο του μοντέλου.

Σημαντικά ζητήματα που τέθηκαν και επιλύθηκαν διαδοχικά κατά την ανάπτυξη του αλγορίθμου του μοντέλου IPR ήταν τα κάτωθι:

- i. **Η εξομάλυνση των πειραματικών δεδομένων (smoothing) του ρυθμού μεταβολής μάζας χωρίς την απώλεια σημαντικής πειραματικής πληροφορίας που**

έγινε με τη χρήση της υπορουτίνας «smooth» της Matlab® βασιζόμενη στη μέθοδο του κυλιόμενου μέσου πέντε σημείων.

- ii. **Η επιλογή κατάλληλων αρχικών τιμών για τις κινητικές παραμέτρους** είναι κρίσιμη τόσο για τη σταθερότητα του αλγορίθμου, όσο και για την ταχύτερη αλλά και ορθή από απόψεως φυσικού νοήματος, εξαγωγή των βέλτιστων τελικών κινητικών παραμέτρων, έπειτα από την προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Το πρόβλημα αυτό σχετίζεται και με την επιλογή του κατάλληλου αριθμού ψευδοσυστατικών/αντιδράσεων της βιομάζας, ώστε αφενός να ελαχιστοποιείται ο αριθμός των υπό ρύθμιση παραμέτρων (να απαιτείται κατά το δυνατόν μικρότερος αριθμός ψευδοσυστατικών) και αφετέρου η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα να παραμένει σε ικανοποιητικά επίπεδα, όπως αυτό ορίζεται και μαθηματικά από την απόκλιση, στην εξίσωση 4.6. Για το σκοπό της εύρεσης κατάλληλων αρχικών τιμών, το συνολικό διάστημα των πειραματικών δεδομένων αποπτητικοποίησης χωρίζεται διακριτά σε θερμοκρασιακές περιοχές/ζώνες, όπου κυριαρχεί η αποδόμηση ενός ψευδοσυστατικού, και σε κάθε περιοχή εφαρμόζεται γραμμική παλινδρόμηση στα πειραματικά δεδομένα $\frac{d(m/mo)}{dt}, \frac{1}{T}$ για τον υπολογισμό αρχικών τιμών

για τα E_i , A_i , εφόσον η αντίδραση κινητικής υποτίθεται ως πρώτης τάξης. Για τη γενικότερη περίπτωση κατά την οποία η αντίδραση ενός ψευδοσυστατικού i υποτίθεται n -οστής τάξης, οι ζητούμενες 3 αρχικές τιμές για κάθε συστατικό (E_i , A_i , n_i) μπορούν να προκύψουν από τη διαδικασία ελαχιστοποίησης του σφάλματος των ελαχίστων τετραγώνων, κατά την προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα του συγκεκριμένου εύρους θερμοκρασιών, στο οποίο κυριαρχεί η αποδόμηση του εν λόγω ψευδοσυστατικού. Ως αρχικές τιμές για τους στοιχειομετρικούς συντελεστές c_i δύναται να χρησιμοποιηθούν αυτές που προκύπτουν από τον εξ' ορισμού υπολογισμό των c_i , έχοντας δεδομένα μαζών για κάθε θερμοκρασιακή ζώνη.

Ο ακριβής καθορισμός των προαναφερόμενων θερμοκρασιακών περιοχών γίνεται από το χρήστη του αλγορίθμου, δίνοντας ως μεταβλητές εισόδου τις τιμές θερμοκρασιών που αντιστοιχούν στη θερμοκρασία έναρξης και λήξης των περιοχών αυτών. Η κατ' αυτόν τον τρόπο δυνατότητα αλλαγής από το χρήστη του λογισμικού στα εύρη των θερμοκρασιακών περιοχών, επιτρέπει την ταχεία δοκιμή διαφορετικών αρχικών τιμών και την επακόλουθη αποτίμηση, αλλά και διαμόρφωση, μέσω παρέμβασης στις τιμές έναρξης και λήξης των θερμοκρασιακών περιοχών (και άρα παρέμβασης στις αρχικές τιμές), του τελικού αποτελέσματος για τις βέλτιστες τελικές κινητικές παραμέτρους.

Η συγκεκριμένη μέθοδος γρήγορης εύρεσης αρχικών τιμών πλεονεκτεί σε σχέση με άλλες μεθόδους (Varhegyi, 2007) οι οποίες εξαρτώνται α) από την “a priori” ύπαρξη δεδομένων κινητικών παραμέτρων για παρόμοια, με το/τα προς εξέταση, δείγματα βιομάζας, καθώς και β) από την εμπειρία του χρήστη για την εκλογή

των αρχικών παραμέτρων. Η μέθοδος αυτή δε, καθίσταται σημαντική ιδιαίτερα για τα δείγματα μη λιγνοκυτταρικής βιομάζας, στα οποία δεν είναι εξαρχής διακριτές και σαφείς ή γνωστές από τη βιβλιογραφία οι θερμοκρασιακές περιοχές όπου κυριαρχεί η αποδόμηση των ψευδοσυστατικών, ούτε και υπάρχουν εξαρχής δεδομένα κινητικών παραμέτρων παρομοίων δειγμάτων, λόγω πιθανής ιδιαιτερότητας των υπό εξέταση δειγμάτων.

- iii. **Η επίλυση του θερμοκρασιακού ολοκληρώματος:** το θερμοκρασιακό ολοκλήρωμα $\int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} dT$ των εξισώσεων (4.4) και (4.5) δεν επιδέχεται αναλυτική

επίλυση και υπολογίζεται αριθμητικά, χρησιμοποιώντας την προσαρμοστική στο σφάλμα ολοκλήρωσης (recursive adaptive) μέθοδο Simpson (Cheney and Kincaid, 2012), που είναι ενσωματωμένη στην υπορουτίνα «quad» της Matlab®. Ως βέλτιστη, από απόψεως ακρίβειας και ταχύτητας συνδυαστικά, τιμή σφάλματος ολοκλήρωσης για το κριτήριο τερματισμού της μεθόδου έπειτα από δοκιμές επιλέχθηκε η τιμή 10^{-6} .

- iv. **Η επιλογή της μεθοδολογίας ελαχιστοποίησης του σφάλματος** πειραματικών και υπολογισμένων σημείων για τη ρύθμιση και τον υπολογισμό των βέλτιστων κινητικών παραμέτρων. Στην παρούσα διατριβή επιλέχθηκε η μεθοδολογία ελαχίστων τετραγώνων μη γραμμικής παλινδρόμησης για την προσαρμογή των δεδομένων του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα, μέσω ελαχιστοποίησης αντικειμενικής συνάρτησης, με ρύθμιση των κινητικών παραμέτρων. Η επιλογή αυτή έγινε διότι είναι πρωτίστης σημασίας η εξαγωγή έγκυρων τελικών κινητικών παραμέτρων, που με την ενσωμάτωση στο μοντέλο θα μπορούν να περιγράψουν ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα της κινητικής της πυρόλυσης, σε συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες (Varhegyi et.al., 1996). Για τον ίδιο λόγο, η χρήση μεθόδων «απαλλαγμένων μοντέλου» (model free, βλ. Ενότητα 2.2.4), ή τεχνικών απλής γραμμικής παλινδρόμησης σε διακριτές θερμοκρασιακές περιοχές (multi-stage models), για την εξαγωγή απλώς των τελικών κινητικών παραμέτρων κάθε ψευδοσυστατικού (όπως ενδεικτικά: Tsamba et.al., 2006; Maiti et.al., 2007; Sait et.al., 2012; Parthasarathy et.al., 2013; Chen et.al., 2015), χωρίς περαιτέρω έλεγχο και ρύθμιση για προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα για όλο το εύρος αποπτητικοποίησης, κρίνεται ως ατελής. Ο σημαντικότερος λόγος για αυτό, έγκειται στο ότι οι μέθοδοι αυτές δε δύνανται να εξυπηρετήσουν τον κυριότερο στόχο της εφαρμοσμένης μηχανικής, που είναι η κατά το δυνατόν ακριβής περιγραφή και πρόβλεψη των πειραματικών δεδομένων.

Η ικανότητα προσαρμογής των θεωρητικά, από το μοντέλο, υπολογισμένων δεδομένων του ρυθμού μεταβολής μάζας στα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα, εκφράζεται μαθηματικά από την απόκλιση:

$$Deviation(\%) = 100 \cdot \frac{\sqrt{O.F / (Z - N)}}{\max(-d(\frac{m}{m_o}) / dt)^{exp}} \quad (4.6)$$

όπου:

OF: η αντικειμενική συνάρτηση

Z: ο αριθμός των πειραματικών σημείων

N: ο αριθμός των παραμέτρων του μοντέλου προς ρύθμιση

- v. **Η μορφή της αντικειμενικής συνάρτησης:** Το είδος των δειγμάτων που μελετήθηκαν σε αυτή τη διατριβή είναι από μέτριας έως υψηλής χημικής πολυπλοκότητας. Έχοντας υπόψη το γεγονός αυτό, και δεδομένου ότι ο βασικός σκοπός ενός μοντέλου κινητικής είναι η καλή προσαρμογή και πρόβλεψη σε ένα ευρύ φάσμα πειραματικών συνθηκών, εντός πάντα της κινητικά ελεγχόμενης περιοχής, εξετάστηκε το κατά πόσον η συνήθης τακτική της προσαρμογής των δεδομένων σε πειραματικές συνθήκες ενός ρυθμού θέρμανσης μπορεί να δώσει αξιόπιστες κινητικές παραμέτρους. Η χημική πολυπλοκότητα ενός δείγματος βιομάζας αναδεικνύεται από τη διαφορετική συμπεριφορά του ως προς τη θερμική αποδόμηση σε διάφορες πειραματικές συνθήκες (Meszaros et.al., 2004), επομένως σχετίζεται ευθέως με την πιθανότητα της μη αξιοπιστίας στη χρήση των τελικών κινητικών παραμέτρων για πρόβλεψη εκτός των πειραματικών συνθηκών του ενός ρυθμού θέρμανσης.

Η ως άνω εξέταση συνίσταται στη μοντελοποίηση των δειγμάτων βιομάζας, μέσω ρύθμισης των κινητικών παραμέτρων από την προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα που προκύπτουν σε ένα συγκεκριμένο ρυθμό θέρμανσης, και την εξέταση της ικανότητας πρόβλεψης μέσω της απόκλισης (εξίσωση 4.6) του μοντέλου σε άλλους ρυθμούς.

Τα αποτελέσματα από την άποψη της απόκλισης αποτυπώνονται στον παρακάτω Πίνακα 4.1 για ένα ξυλώδες δείγμα (κληματίδες) και ένα μη ξυλώδες δείγμα, τη λυματολάσπη CF. Η προσαρμογή έγινε ξεχωριστά για δύο διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης (5 και 20K/min), με αντίστοιχη χρήση των εξαγόμενων κινητικών παραμέτρων για πρόβλεψη στους υπόλοιπους ρυθμούς θέρμανσης (έως 40K/min). Ο αριθμός των ψευδοσυστατικών επιλέχθηκε με γνώμονα αποδεκτές τιμές απόκλισης κατά την προσαρμογή στο μονό ρυθμό θέρμανσης (δηλαδή 5 ή 20K/min). Για τις κληματίδες απεδείχθη ότι τρία ψευδοσυστατικά αρκούν για την περιγραφή της αποπτητικοποίησης, ενώ για τη λυματολάσπη χρειάστηκαν τέσσερα ψευδοσυστατικά.

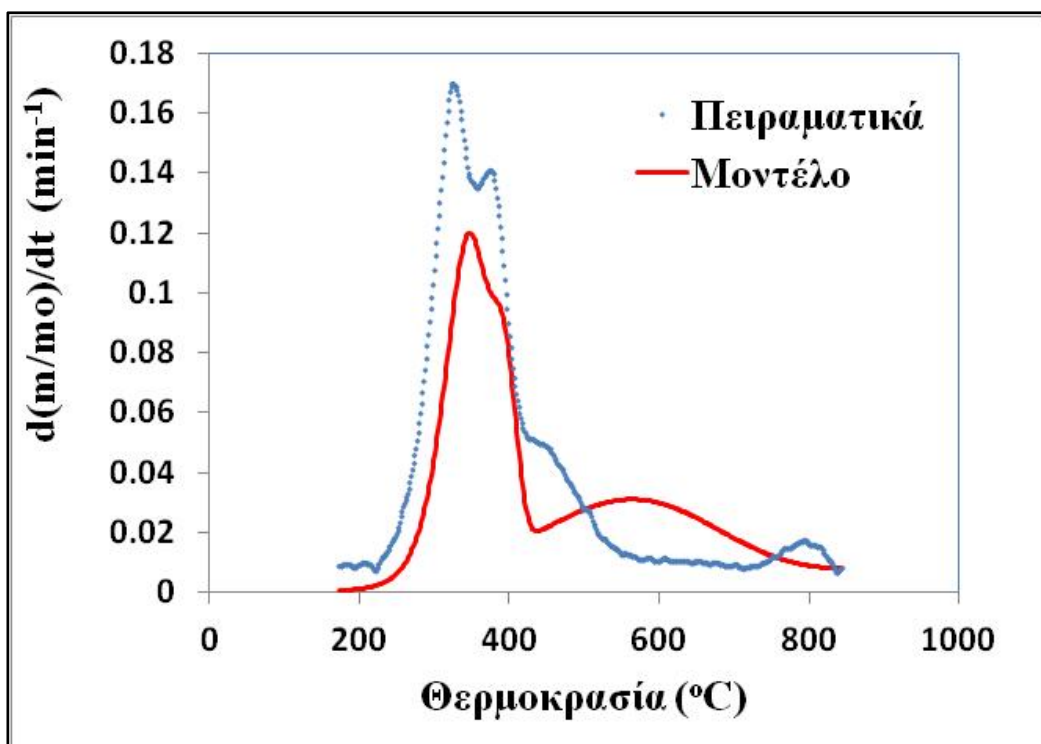
Πίνακας 4.1. Απόκλιση πειραματικών και υπολογισμένων από το μοντέλο σημείων με χρήση παραμέτρων από προσαρμογή σε ένα ρυθμό θέρμανσης

Ρυθμός Θέρμανσης (K/min)	ΚΛΗΜΑΤΙΔΕΣ		ΛΥΜΑΤΟΛΑΣΠΗ CF	
	Απόκλιση (%) Προσαρμογή σε 5K/min	Απόκλιση (%) Προσαρμογή σε 20K/min	Απόκλιση (%) Προσαρμογή σε 5K/min	Απόκλιση (%) Προσαρμογή σε 20K/min
5	2.3	10.9	1.5	13.6
10	4.4	6.4	4.7	7.9
20	9.1	2.0	10.2	1.3
30	9.8	2.8	12.7	4.4
40	11.4	4.4	14.6	8.0

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μοντελοποίηση και τις τιμές του Πίνακα 4.1 είναι:

- α) Η χημική πολυπλοκότητα των υπό εξέταση δειγμάτων σχετίζεται, όπως αναμενόταν, με τον ελάχιστο αριθμό των ψευδοσυστατικών που απαιτούνται, για αποδεκτή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα αποπτητικοποίησης.
- β) Οι προβλέψεις σε ρυθμούς θέρμανσης εκτός του ρυθμού στον οποίο έγινε η προσαρμογή και ιδιαίτερα στους πιο απομακρυσμένους από αυτόν, δεν είναι αποδεκτές, έχοντας αποκλίσεις που φτάνουν το 11.4% ή και το 14.6%. Όσο αυξάνει η χημική πολυπλοκότητα του δείγματος, τόσο μεγαλώνουν αυτές οι αποκλίσεις, παρά και το γεγονός ότι χρησιμοποιούνται περισσότερα ψευδοσυστατικά για την περιγραφή του πιο πολύπλοκου χημικά δείγματος.

Παρόμοια είναι η εικόνα και για τα υπόλοιπα δείγματα (ξυλώδη και μη ξυλώδη) της παρούσας διατριβής, ενώ ακόμα και παραμετροποιώντας την τάξη αντίδρασης (επιτρέποντας να λάβει τιμές και διαφορετικές της μονάδας), η απόκλιση βελτιώνεται ελάχιστα (ενδεικτικά βελτιώνεται από το αντίστοιχο 11.4% σε 10.2%), παραμένοντας σε μη αποδεκτά επίπεδα. Αξίζει επίσης να επισημανθεί, ότι κατά την πρόβλεψη σε ρυθμούς απομακρυσμένους σε σχέση με αυτόν στον οποίο γίνεται η προσαρμογή, δεν αποτυπώνεται απλώς μια αυξημένη απόκλιση λόγω μετατόπισης των καμπυλών σε υψηλότερες θερμοκρασίες, αλλά αλλοιώνεται πλήρως και η προσέγγιση του προφίλ της αποπτητικοποίησης στα πειραματικά δεδομένα, όπως φαίνεται ενδεικτικά και στο παρακάτω Διάγραμμα 4.1 για το δείγμα της λυματολάσπης CF σε ρυθμό θέρμανσης 40K/min.



Διάγραμμα 4.1. Πειραματικός και υπολογισμένος από το μοντέλο ρυθμός αποπτητικοποίησης, με χρήση κινητικών παραμέτρων που παρήχθησαν μετά από προσαρμογή στους 5K/min, για το δείγμα της λυματολάσπης CF σε ρυθμό 40K/min.

Παρότι στη βιβλιογραφία υπάρχει αρκετά μεγάλος αριθμός σε αναφορές αντίστοιχων μοντελοποιήσεων με προσαρμογή σε ένα ρυθμό θέρμανσης (Antal et.al., 1995; Varhegyi et.al., 1996; Orfao et.al., 1999; Gronli.et.al., 2002; Vamvuka et.al., 2010; Damartzis et.al., 2011; Vamvuka et.al., 2013; Tsekos et.al., 2015), αρκετοί ερευνητές έχουν επίσης επισημάνει τα πλεονεκτήματα, από απόψεως εγκυρότητας και αξιοπιστίας, των κινητικών παραμέτρων των μοντέλων που έχουν ρυθμιστεί μέσα από μια διαδικασία ταυτόχρονης προσαρμογής σε διάφορες πειραματικές συνθήκες (και επομένως σε αυξημένο περιεχόμενο «πειραματικής πληροφορίας»), ιδιαίτερα για τη χρήση σε εφαρμογές βιομηχανικού επιπέδου (Caballero et.al., 1997; Vyazovkin et.al., 1998; Burnham, 2000; Conesa et.al., 2001; Di Blasi, 2008). Ένας άλλος παράγοντας που συνηγορεί στην υιοθέτηση της μεθοδολογίας ταυτόχρονης προσαρμογής σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, είναι η αντιμετώπιση του αντισταθμιστικού φαινομένου (compensation effect) (Chornet et.al., 1980; Agrawal, 1986), σύμφωνα με το οποίο υπάρχει σαφής συσχέτιση, και μάλιστα γραμμική, μεταξύ των τιμών των παραμέτρων $\ln(E)$ και A , καθώς αυτές μεταβάλλονται λόγω διαφορετικών πειραματικών συνθηκών (π.χ. μετάβαση από ένα ρυθμό θέρμανσης σε άλλο). Το φαινόμενο αυτό έχει αποδοθεί: (α) σε ανακρίβειες λόγω πειραματικών σφαλμάτων, ανακρίβειες στη μέτρηση της πραγματικής θερμοκρασίας του δείγματος σε συνδυασμό ή μη, με την παρατηρούμενη βάρθρωση στο θερμοκρασιακό προφίλ εντός των δειγμάτων,

λόγω μη ομοιόμορφης κατανομής της θερμοκρασίας τους κατά τη θέρμανση (Agrawal, 1992), (β) σε φαινόμενα θερμικής καθυστέρησης (thermal lag) που σχετίζονται με την ενδοθερμικότητα της βιομάζας (Narayan et.al., 1996), αλλά και (γ) σε ενδογενείς, μαθηματικούς λόγους (Garn, 1976), που σχετίζονται με τις μεγάλες διαφορές στις τάξεις μεγεθών των παραμέτρων της ενέργειας ενεργοποίησης E και του προεκθετικού παράγοντα A, σε συνδυασμό με το στενό συγκριτικά εύρος των θερμοκρασιών για τις αντιδράσεις που μελετώνται. Οι περιπτώσεις (α) και (β) σχετίζονται αποκλειστικά με επιδράσεις φαινομένων μεταφοράς θερμότητας, όταν οι πειραματικές συνθήκες είναι τέτοιες που τα φαινόμενα αυτά δεν μπορούν να αμεληθούν. Οι μεταβολές αυτές είναι επίσης ένας από τους λόγους για τους οποίους υπάρχει μεγάλο εύρος τιμών στη βιβλιογραφία για τις κινητικές παραμέτρους παρόμοιων καυσίμων. Σύμφωνα με την περίπτωση (γ), διαφορετικές τριπλέτες τιμών (E, A, c για το μοντέλο IPR) μπορούν ισοδύναμα να περιγράψουν το προφίλ της αποπτητικοποίησης ενός ψευδοσυστατικού ή όλης της βιομάζας για ένα ρυθμό θέρμανσης, με μικρές έως ελάχιστες διαφορές στο αποτέλεσμα της προσαρμογής στα πειραματικά δεδομένα. Κατά την παρούσα διατριβή, εξετάστηκε για πρώτη φορά η περίπτωση (γ) ως προς την επίδραση που έχει ειδικά στο μοντέλο IPR.

Ενδεικτικά, χρησιμοποιώντας τη μεθοδολογία και τον αλγόριθμο που κατασκευάστηκε κατά την παρούσα διατριβή, υπολογίστηκε για το δείγμα των κληματίδων και για ρυθμό θέρμανσης 5K/min, απόκλιση κατά την προσαρμογή 2.26% (εξίσωση 4.6), ενώ με μια σημαντική σχετικά διαφοροποίηση των τιμών των παραμέτρων κατέστη δυνατή η εξίσου πολύ καλή προσαρμογή με τιμή απόκλισης 2.75%, όπως φαίνεται και στον παρακάτω Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2. Απόκλιση πειραματικών και υπολογισμένων από το μοντέλο σημείων με χρήση παραμέτρων από προσαρμογή σε ένα ρυθμό θέρμανσης

E1 (kJ/mol)	128.8	114.8
E2 (kJ/mol)	127.7	135.4
E3 (kJ/mol)	13.8	27.4
A1 (min⁻¹)	$2.6 \cdot 10^{11}$	$1.2 \cdot 10^{10}$
A2 (min⁻¹)	$1.8 \cdot 10^{10}$	$8.4 \cdot 10^{10}$
A3 (min⁻¹)	0.2	4.4
C₁	0.11	0.13
C₂	0.37	0.35
C₃	0.32	0.25
Απόκλιση (%)	2.26	2.75

Η μικρή ευαισθησία των κινητικών παραμέτρων, ως προς το αποτέλεσμα της προσαρμογής στα πειραματικά δεδομένα του ενός ρυθμού αποπτητικοποίησης, έχει ως συνέπεια τον κίνδυνο προσδιορισμού λανθασμένων τιμών, εφόσον ενυπάρχουν, έστω και μικρά, πειραματικά σφάλματα στις τιμές του ρυθμού

αποπτητικοποίησης που μπορεί να οδηγήσουν τον αλγόριθμο της ελαχιστοποίησης προς τις μη ορθές τιμές. Αυτός είναι άλλος ένας λόγος επομένως, που υπάρχει μεγάλο εύρος τιμών στη βιβλιογραφία για τις κινητικές παραμέτρους παρόμοιων καυσίμων.

Σε κάθε περίπτωση, η μεθοδολογία που συνίσταται να ακολουθηθεί είναι συνάρτηση του απώτερου σκοπού της μοντελοποίησης. Κατ' αυτήν την έννοια, τα μη-ισοθερμοκρασιακά μοντέλα που εξάγουν κινητικές παραμέτρους μετά από προσαρμογή σε ένα μόνο ρυθμό θέρμανσης, είτε μπορούν να αποδειχθούν κατά περίπτωση και μετά από εξέταση αξιόπιστα και για πρόβλεψη σε άλλους ρυθμούς θέρμανσης, είτε καθίστανται χρήσιμα για τη συγκριτική μελέτη των παραμέτρων ή και του μηχανισμού κινητικής των αντιδράσεων και πιθανής αλλαγής τους συναρτήσει των πειραματικών συνθηκών ή της σύστασης των δειγμάτων.

Για τα προς εξέταση δείγματα της διατριβής επιλέχτηκε, λαμβάνοντας υπόψη την ανωτέρω ανάλυση, η μεθοδολογία της ταυτόχρονης προσαρμογής των θεωρητικά υπολογισμένων σημείων στα αντίστοιχα πειραματικά, για διάφορες πειραματικές συνθήκες (διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης), εντός της κινητικά ελεγχόμενης περιοχής. Συνεπώς, η αντικειμενική συνάρτηση (objective function) ελαχιστοποίησης είναι η κάτωθι:

$$O.F. = \sum_{k=1}^{N^{exp}} \sum_{i=1}^{N^p} \frac{\left(\frac{d(\frac{m}{m_o})^{exp}}{dt}(t_i) - \frac{d(\frac{m}{m_o})^{calc}}{dt}(t_i) \right)^2}{N^p(k) \cdot h(k)^2} \quad (4.7)$$

όπου:

OF: η αντικειμενική συνάρτηση

N^{exp} : αριθμός πειραμάτων ταυτόχρονης προσαρμογής

N^p : αριθμός πειραματικών σημείων ($i=1 \dots N^p$) ενός πειράματος k

$h(k)$: μέγ. ρυθμός αποπτητικοποίησης για το k πείραμα = $\max(\frac{d(m/m_o)}{dt})_k$

$\frac{dm/m_o^{calc}}{dt}$: θεωρητικά υπολογισμένος ρυθμός αποπτητικοποίησης

$\frac{dm/m_o^{exp}}{dt}$: πειραματικά υπολογισμένος ρυθμός αποπτητικοποίησης

Ο παρονομαστής της εξίσωσης (4.7) σχετίζεται με την απαραίτητη κλιμακοποίηση των δεδομένων (scaling), λόγω αφενός του διαφορετικού

αριθμού πειραματικών σημείων ανά πείραμα και αφετέρου του γεγονότος ότι όλα τα δεδομένα του ρυθμού αποπτητικοποίησης μεταβάλλονται σημαντικά με τη μεταβολή του ρυθμού θέρμανσης, επομένως από πείραμα σε πείραμα.

Η ικανότητα προσαρμογής των θεωρητικά από το μοντέλο υπολογισμένων δεδομένων του ρυθμού μεταβολής μάζας στα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα, για πολλαπλούς ρυθμούς θέρμανσης (ή εν γένει για άνω του ενός πειράματα), εκφράζεται μαθηματικά από την ολική απόκλιση:

$$t_{\text{dev}} = 100 \cdot \sqrt{OF} \quad (4.8)$$

Ο βέλτιστος αριθμός ψευδοσυστατικών επιλέγεται βάσει του συμβιβασμού δύο παραγόντων: ο ένας παράγοντας είναι η ανάγκη για τη διατήρηση του αριθμού των προς ρύθμιση παραμέτρων, άρα και του αριθμού των ψευδοσυστατικών, στο χαμηλότερο δυνατό επίπεδο, τόσο για λόγους αποφυγής των επιδράσεων του αντισταθμιστικού φαινομένου (κίνδυνος μειωμένης ευαισθησίας κινητικών παραμέτρων ως προς το τελικό αποτέλεσμα), όσο και για λόγους που σχετίζονται με τις απαιτήσεις των πρακτικών-βιομηχανικών εφαρμογών, για μικρό αριθμό προς ρύθμιση παραμέτρων στα μοντέλα (Branca, 2005). Ο άλλος παράγοντας είναι ασφαλώς η ανάγκη για την επιτυχή προσαρμογή ή/και πρόβλεψη της κινητικής της πυρόλυσης σε ένα εύρος πειραματικών συνθηκών, όπως αυτή κρίνεται και από την τυπική απόκλιση (εξίσωση 4.6).

- vi. **Ο αλγόριθμος για την ελαχιστοποίηση και τον υπολογισμό των τελικών κινητικών παραμέτρων:** Ελέγχθηκαν, ως προς την αποτελεσματικότητα και την ταχύτητα κατά τη διαδικασία της ελαχιστοποίησης της αντικειμενικής συνάρτησης, τρεις διαφορετικοί αλγόριθμοι βελτιστοποίησης: ο πρώτος αλγόριθμος ανήκει στην κατηγορία αυτών που χρησιμοποιούν παραγωγή για την αντικειμενική συνάρτηση και είναι ο “generalized reduced gradient (GRG2)” της μεθόδου Solver του Microsoft Excel[®] (Pike, [4.1]). Ο αλγόριθμος αυτός καταρχήν δοκιμάστηκε για ένα ρυθμό θέρμανσης στο περιβάλλον της Microsoft Excel[®], το οποίο πάντως σε κάθε περίπτωση, λόγω της φύσης των φύλλων εργασίας (spreadsheet), δεν μπορεί να εξυπηρετήσει τους σκοπούς, ούτε και να αξιοποιήσει τα πλεονεκτήματα του κατασκευασθέντος μοντέλου κινητικής, όπως αυτά περιγράφονται παρακάτω σε αυτήν την ενότητα. Στα πλεονεκτήματα του GRG2 συγκαταλέγονται η μεγάλη ταχύτητα σύγκλισης, όμως ο αλγόριθμος ενίοτε παρουσίαζε είτε προβλήματα ευστάθειας και σύγκλισης αναλόγως και των αρχικών τιμών, είτε έδινε τοπικά ελάχιστα που οδηγούσαν σε τιμές απόκλισης χειρότερες από αυτές που έδινε ο αλγόριθμος που τελικά χρησιμοποιήθηκε και περιγράφεται παρακάτω. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι εμφάνιζε εξαιρετική ευαισθησία στις αρχικές τιμές, οι οποίες και καθόριζαν σε μεγάλο βαθμό το τελικό αποτέλεσμα, με συνέπεια να απαιτούνται πολλές δοκιμασίες με διαφορετικές αρχικές τιμές.

Οι επόμενοι δύο αλγόριθμοι που δοκιμάστηκαν αποτελούν έτοιμες υπορουτίνες σε περιβάλλον Matlab[®] και είχαν περίπου παρόμοια απόδοση από πλευράς ταχύτητας και αποτελεσματικότητας. Ο ένας αλγόριθμος είναι η ενσωματωμένη υπορουτίνα `fmincon` της Matlab[®] και συγκαταλέγεται στην κατηγορία των αλγορίθμων που χρησιμοποιούν παραγωγή της αντικειμενικής συνάρτησης. Ο δεύτερος αλγόριθμος βασίζεται στη μέθοδο Nelder-Mead (της οικογένειας μεθόδων βελτιστοποίησης simplex) και δεν απαιτεί παραγωγή της αντικειμενικής συνάρτησης (derivative-free method) κατά την εκτέλεσή του. Η υπορουτίνα με όνομα `fminsearchcon` [4.2], που καλείται σε αυτήν την περίπτωση αποτελεί τροποποίηση της ήδη υπάρχουσας σχετικής υπορουτίνας `fminsearch` της Matlab[®], καθώς συμπεριλαμβάνει προσθήκη γραμμικών και μη γραμμικών ανισωτικών περιορισμών για τις τιμές των προς ρύθμιση παραμέτρων. Δεδομένου ότι μεταξύ των δύο τελευταίων αλγορίθμων α) παρατηρήθηκαν πολύ μικρές διαφορές στην ταχύτητα εκτέλεσης και β) σε αρκετές περιπτώσεις η υπορουτίνα `fmincon` για τις ίδιες αρχικές τιμές έδινε τοπικά ελάχιστα με καλύτερες τιμές απόκλισης (εξίσωση 4.6), ενώ ήταν πολύ λίγες οι περιπτώσεις που συνέβαινε το αντίθετο, επιλέχθηκε η χρήση της `fmincon` κατά τη μοντελοποίηση στην παρούσα διατριβή.

Τροποποίηση στο μοντέλο IPR και τελικός αλγόριθμος επίλυσης

Κατά την παρούσα διατριβή, εφαρμόστηκε αρχικά η μεθοδολογία της ταυτόχρονης προσαρμογής, μέσω ρύθμισης των κινητικών παραμέτρων E_i , A_i , c_i , των θεωρητικά υπολογισμένων τιμών ρυθμού αποπτητικοποίησης στις αντίστοιχες πειραματικές, για τους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης 5, 10, 20, 30, και 40K/min. Ωστόσο, τα αποτελέσματα της προσαρμογής κρίνονται μη ικανοποιητικά από απόψεως απόκλισης (σχέση 4.6).

Ενδεικτικά, στον παρακάτω Πίνακα 4.3 παρατίθεται η τιμή της απόκλισης μετά από ταυτόχρονη προσαρμογή και στους πέντε ρυθμούς θέρμανσης, για ένα ξυλώδες (κλαδιά ελιάς) και ένα μη ξυλώδες δείγμα (λυματολάσπη CF) ανάλογη είναι η κατάσταση και για τα υπόλοιπα δείγματα. Έπειτα από δοκιμές, διαπιστώθηκε ότι η τιμή της απόκλισης βελτιώνεται αισθητά, εφόσον υιοθετηθεί ένας μεγάλος αριθμός ψευδοσυστατικών, πέντε ή και περισσότερα (ενδεικτικά: για πέντε συστατικά η τιμή της απόκλισης για το δείγμα των κληματίδων είναι 3.7%), κάτι όμως που όπως έχει προαναφερθεί δεν είναι επιθυμητό. Επιπρόσθετα, η τιμή της απόκλισης βελτιώνεται σαφώς, στην περίπτωση που υιοθετηθεί διαφορετική από τη μονάδα τάξη αντίδρασης για το συστατικό λιγνίνη. Ενδεικτικά, για τα δείγματα των κλαδοδεμάτων ελιάς και λυματολάσπης CF παρατίθενται στον Πίνακα 4.3 οι τιμές απόκλισης, οι οποίες παρόλα αυτά παραμένουν μη ικανοποιητικές, κάτι που βρέθηκε ότι ισχύει για όλα τα δείγματα.

Πίνακας 4.3. Απόκλιση πειραματικών και υπολογισμένων από το μοντέλο σημείων με χρήση παραμέτρων από ταυτόχρονη προσαρμογή στους ρυθμούς θέρμανσης 5, 10, 20, 30, 40K/min

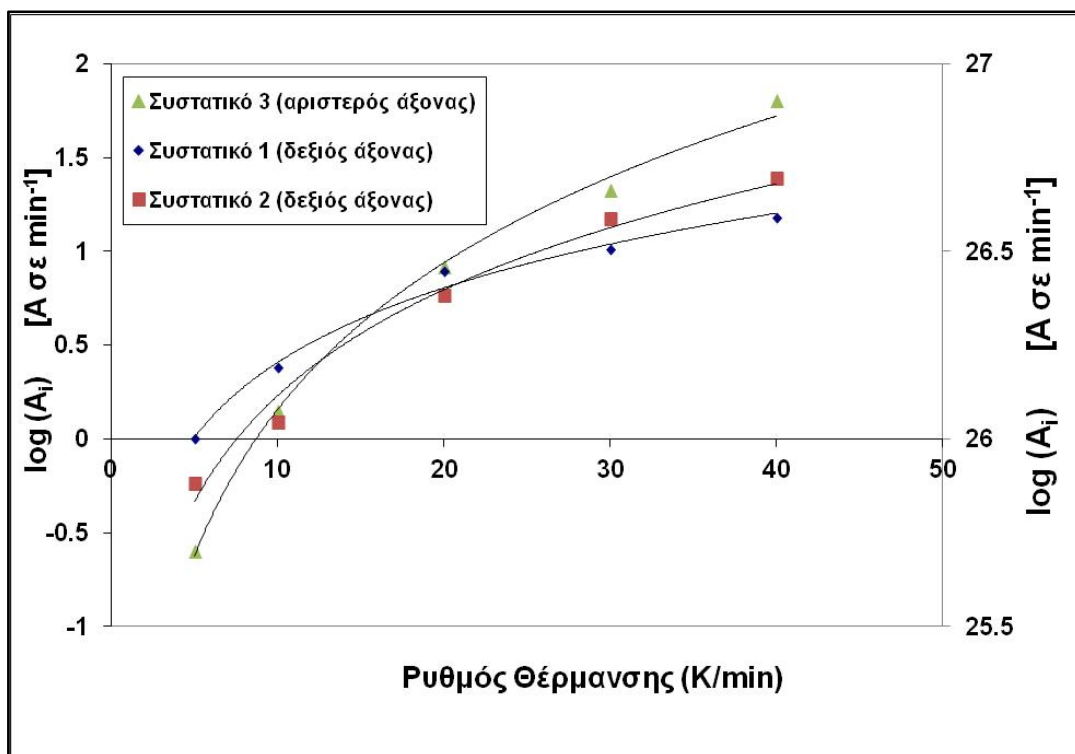
Ρυθμός Θέρμανσης (K/min)	ΚΛΑΔΙΑ ΕΛΙΑΣ		ΛΥΜΑΤΟΛΑΣΠΗ CF	
	Απόκλιση (%) Προσαρμογή (n=1)	Απόκλιση (%) Προσαρμογή (n₃≠1)	Απόκλιση (%) Προσαρμογή (n=1)	Απόκλιση (%) Προσαρμογή (n_i≠1)
5	7.2	6.6	6.6	4.6
10	4.0	3.5	4.9	4.3
20	3.2	2.7	2.8	2.6
30	4.7	4.1	4.6	3.7
40	6.0	5.3	7.5	6.0

Αξίζει επιπλέον να σημειωθεί, ότι για την περίπτωση της απόπειρας προσαρμογής του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα πολλαπλών ρυθμών θέρμανσης με παραμετροποίηση της τάξης αντίδρασης της λιγνίνης, τα αποτελέσματα έδωσαν τιμές για την τάξη αντίδρασης της τελευταίας προσεγγιστικά στο 3 ή και μεγαλύτερες, οι οποίες κινούνται στα όρια ή και εκτός των ορίων των φυσικά παραδεκτών τιμών σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Meszaros et.al., 2004; Becidan et.al., 2007; Varhegyi et.al., 2011).

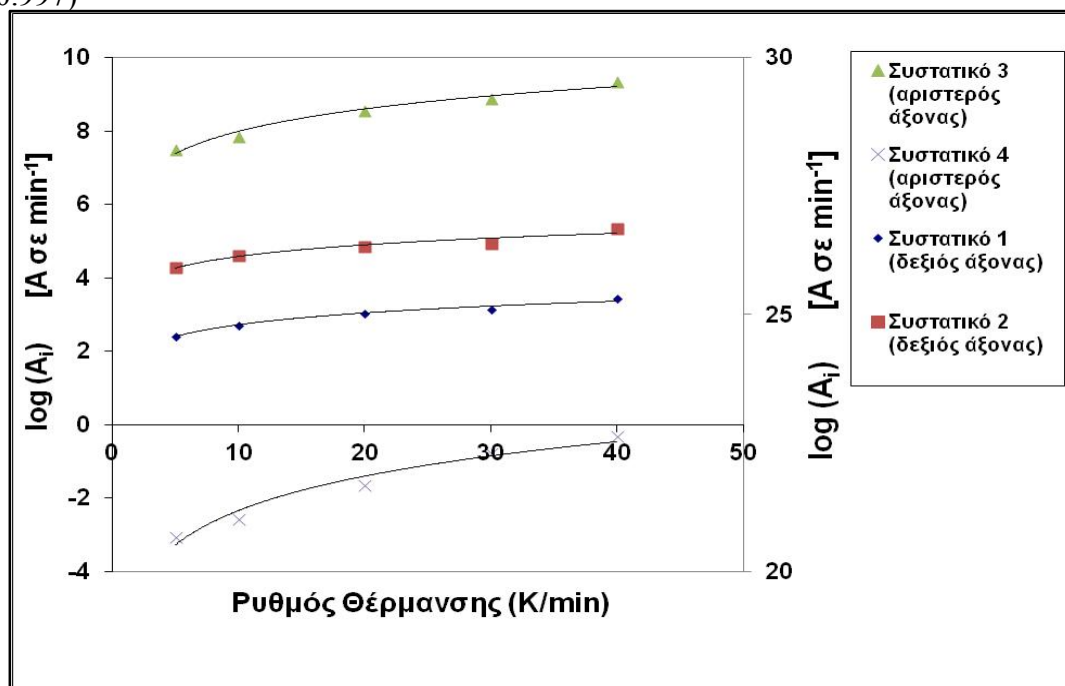
Λόγω της μη ικανοποιητικής προσαρμογής, αναπτύχθηκε τροποποιημένος αλγόριθμος ελαχιστοποίησης, σύμφωνα με τον οποίο οι τιμές των κινητικών παραμέτρων E_i , c_i διατηρούνται σταθερές κατά τη μεταβολή από ένα ρυθμό θέρμανσης σε έναν άλλο, ωστόσο η παράμετρος A_i για κάθε συστατικό αφήνεται να διακυμανθεί ελεύθερα συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης. Από τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης προέκυψε ότι:

α) η τιμή της απόκλισης (εξίσωση 4.6) είναι από ικανοποιητική έως πολύ ικανοποιητική.

β) υπάρχει σαφής εξάρτηση της παραμέτρου του προεκθετικού παράγοντα A από το ρυθμό θέρμανσης. Στα παρακάτω Διαγράμματα 4.2 και 4.3, δίνονται ενδεικτικά για ένα ξυλώδες (κληματίδες) και ένα μη ξυλώδες (λυματολάσπη CF) δείγμα, τα γραφήματα των βέλτιστων τιμών του προεκθετικού παράγοντα A , όπως προέκυψαν μετά τη μοντελοποίηση, ως συνάρτηση του ρυθμού θέρμανσης.



Διάγραμμα 4.2. Βέλτιστες, από το μοντέλο, τιμές του προεκθετικού παράγοντα για κάθε συστατικό ως συνάρτηση του ρυθμού θέρμανσης-Κλαδιά ελιάς (R^2 : 0.983-0.997)



Διάγραμμα 4.3. Βέλτιστες, από το μοντέλο, τιμές του προεκθετικού παράγοντα για κάθε συστατικό ως συνάρτηση του ρυθμού θέρμανσης-Λυματολάσπη CF (R^2 : 0.965-0.982)

Από τα διαγράμματα και τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης R^2 για τη λογαριθμική προσαρμογή των δεδομένων $\ln A$ συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης, προκύπτει

σαφής συσχέτιση του προ-εκθετικού παράγοντα ως προς το ρυθμό θέρμανσης, η οποία μπορεί να εκφραστεί και μαθηματικά από τη σχέση:

$$\ln \frac{A_i}{A_{oi}} = a_i \cdot \ln(HR) \quad (4.9)$$

όπου:

A_i : προεκθετικός παράγοντας σε ρυθμό θέρμανσης HR_i

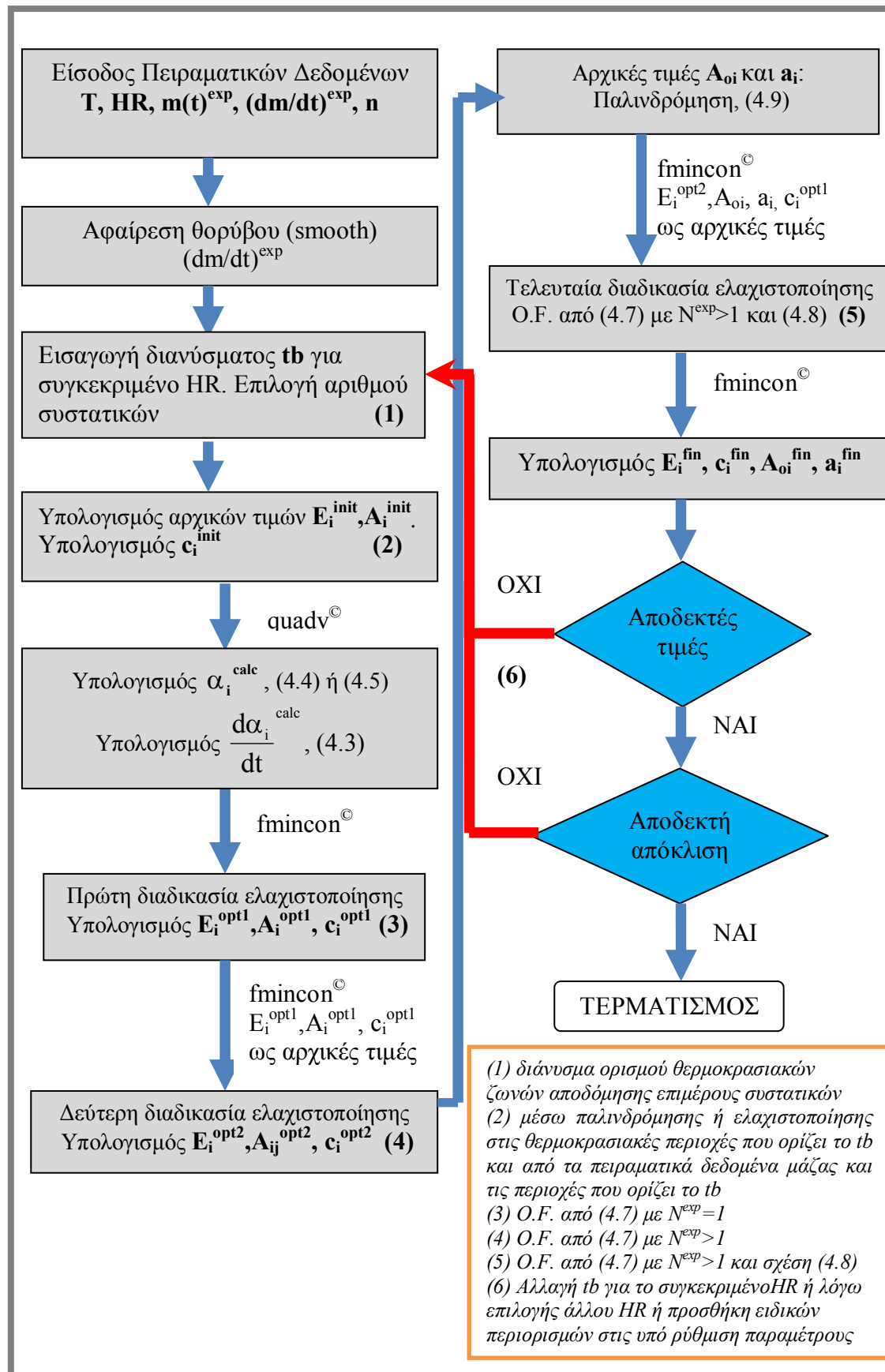
A_{oi} : προεκθετικός παράγοντας σε ρυθμό θέρμανσης 1K/min

a_i : παράμετρος σχετική με την εξάρτηση του προεκθετικού παράγοντα από το ρυθμό θέρμανσης

HR : ανηγμένος ρυθμός θέρμανσης (ρυθμός θέρμανσης $HR_i/1$), αδιάστατο μέγεθος

Η εξίσωση (4.9) που συσχετίζει τον προεκθετικό παράγοντα με το ρυθμό θέρμανσης, ενσωματώθηκε σε νέο τροποποιημένο αλγόριθμο, σύμφωνα με τον οποίο πραγματοποιείται ταυτόχρονη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, μέσω ρύθμισης των παραμέτρων E_i , c_i , A_{oi} και a_i . Ως αρχικές τιμές για τα A_{oi} και a_i δίνονται οι υπολογισμένες από γραμμική παλινδρόμηση στα δεδομένα $\ln A_i - \ln(HR)$ βάσει της σχέσης (4.9).

Παρακάτω δίνεται το διάγραμμα ροής για τον αλγόριθμο υπολογισμού των κινητικών παραμέτρων E_i , c_i , A_{oi} και a_i για το προτεινόμενο τελικό τροποποιημένο μοντέλο IPR, όπως αυτός διαμορφώθηκε λαμβάνοντας υπόψη όλα τα προαναφερθέντα. Ο αλγόριθμος λαμβάνοντας ως είσοδο τα πειραματικά δεδομένα μάζας και ρυθμού αποπτητικοποίησης για κάθε ρυθμό θέρμανσης, καθώς και τις θερμοκρασιακές τιμές που καθορίζουν τις κυρίαρχες ζώνες αποδόμησης των επιμέρους ψευδοσυστατικών για ένα ρυθμό θέρμανσης, δύναται, χωρίς περαιτέρω ανάγκη παρέμβασης από το χρήστη, να καταλήξει μέσα από τη βηματική διαδικασία που αναλύεται στην Ενότητα 4.1.1.2 και απεικονίζεται συνοπτικά στο διάγραμμα ροής, στις τελικές τιμές E_i^{fin} , c_i^{fin} , A_{oi}^{fin} και a_i^{fin} του μοντέλου.



Διάγραμμα 4.4. Διάγραμμα ροής του προτεινόμενου αλγορίθμου για το τροποποιημένο μοντέλο IPR

Εάν οι τελικές παράμετροι του μοντέλου δεν είναι φυσικά αποδεκτές, ο χρήστης θα πρέπει να δώσει στον αλγόριθμο είτε διαφορετικούς περιορισμούς, είτε διαφορετική αφετηρία για τις υπό ρύθμιση παραμέτρους. Προς επίτευξη αυτού του σκοπού, δύναται είτε να εξειδικεύσει τους περιορισμούς των υπό ρύθμιση παραμέτρων, είτε να επιλέξει διαφορετικό διάνυσμα t_b για την αλλαγή των θερμοκρασιακών περιοχών στις οποίες κυριαρχεί η αποδόμηση των επιμέρους συστατικών. Δύναται επίσης να επιλέξει (διαφορετικό) διάνυσμα t_b , που θα αντιστοιχεί σε πείραμα με διαφορετικό ρυθμό θέρμανσης.

4.1.1.3 Εφαρμογή του τροποποιημένου μοντέλου IPR για την πρόβλεψη σε συνθήκες βηματικού (stepwise) θερμοκρασιακού προγράμματος.

Προκειμένου να ελεγχθεί η αξιοπιστία των εξαγόμενων κινητικών παραμέτρων από ένα μοντέλο αποπτητικοποίησης, αλλά και η αξιοπιστία του μοντέλου εν γένει, ενδείκνυται η υποβολή σε δοκιμασία πρόβλεψης για πειραματικές συνθήκες που είναι είτε (α) εκτός των ορίων προσαρμογής του μοντέλου (π.χ. θερμοκρασίες ή ρυθμός θέρμανσης εκτός των ορίων της προσαρμογής), είτε/και (β) διαφέρουν ουσιωδώς από τις συνθήκες προσαρμογής. Σχετικά με την περίπτωση (β), όλα τα δείγματα υπεβλήθησαν σε θερμοβαρυτομετρικές μελέτες υπό συνθήκες βηματικού (stepwise) θερμοκρασιακού προγράμματος. Το πρόγραμμα αυτό εκκινεί από τη θερμοκρασία 110°C και περιλαμβάνει περιοχές σταθερού ρυθμού θέρμανσης 20K/min, που εναλλάσσονται με ισοθερμοκρασιακές ζώνες 30min στις θερμοκρασίες 250, 300, 350 και 400°C, έως την τελική θερμοκρασία των 800°C. Η εφαρμογή του τροποποιημένου μοντέλου IPR για τον έλεγχο της ικανότητας ή μη, ορθής πρόβλεψης του ρυθμού αποπτητικοποίησης, γίνεται με τη χρήση των βέλτιστων κινητικών παραμέτρων, που προέκυψαν κατά την ταυτόχρονη προσαρμογή στους πέντε ρυθμούς θέρμανσης.

Σε ότι αφορά στο θεωρητικό υπολογισμό του ρυθμού αποπτητικοποίησης, οι εξισώσεις (4.4) και (4.5) τροποποιούνται ως ακολούθως:

$$a_i = 1 - e^{-\int_0^t I_i \cdot dt} \quad \text{για } n_i=1$$

$$a_i = 1 - [1 - (1 - n_i) \cdot \int_0^t I_i \cdot dt]^{\frac{1}{1-n_i}} \quad \text{για } n_i \neq 1$$

$$\text{με: } I_i = A_i(t) \cdot e^{-E_i / R \cdot T(t)}$$

Στην περίπτωση επομένως του βηματικού (stepwise) θερμοκρασιακού προγράμματος, κατά το οποίο ο ρυθμός θέρμανσης είναι μεταβλητός, το ολοκλήρωμα που εμπλέκεται στον υπολογισμό του βαθμού μετατροπής κάθε ψευδοσυστατικού είναι χρονικό και όχι θερμοκρασιακό και περιέχει την κινητική παράμετρο A_i . Η παράμετρος αυτή, για

την περίπτωση του προτεινόμενου τροποποιημένου μοντέλου IPR, είναι συνάρτηση του χρόνου, αφού και ο ρυθμός θέρμανσης είναι συνάρτηση του χρόνου, ενώ για την περίπτωση του απλού μοντέλου IPR θεωρείται σταθερή και μπορεί να τεθεί εκτός ολοκληρώματος. Κατά τα λοιπά, ισχύουν οι υπόλοιπες εξισώσεις και όλα τα προαναφερθέντα για το τροποποιημένο μοντέλο IPR, και απαιτείται επιπρόσθετα η ενσωμάτωση στο μοντέλο των συναρτήσεων $A(t)$ και $T(t)$, για τον αριθμητικό υπολογισμό του ολοκληρώματος I και την ολοκλήρωση της διαδικασίας εκτέλεσης του αλγορίθμου, όπως έχει αναλυθεί στην Ενότητα 4.1.1. Η ικανότητα πρόβλεψης του μοντέλου μπορεί εντέλει να ποσοτικοποιηθεί μέσω της μαθηματικής σχέσης της απόκλισης (4.6) πειραματικών και θεωρητικά υπολογισμένων από το μοντέλο δεδομένων ρυθμού αποπτητικοποίησης.

4.1.1.4 Έλεγχος και αποτίμηση του τροποποιημένου μοντέλου IPR για τη λιγνίνη

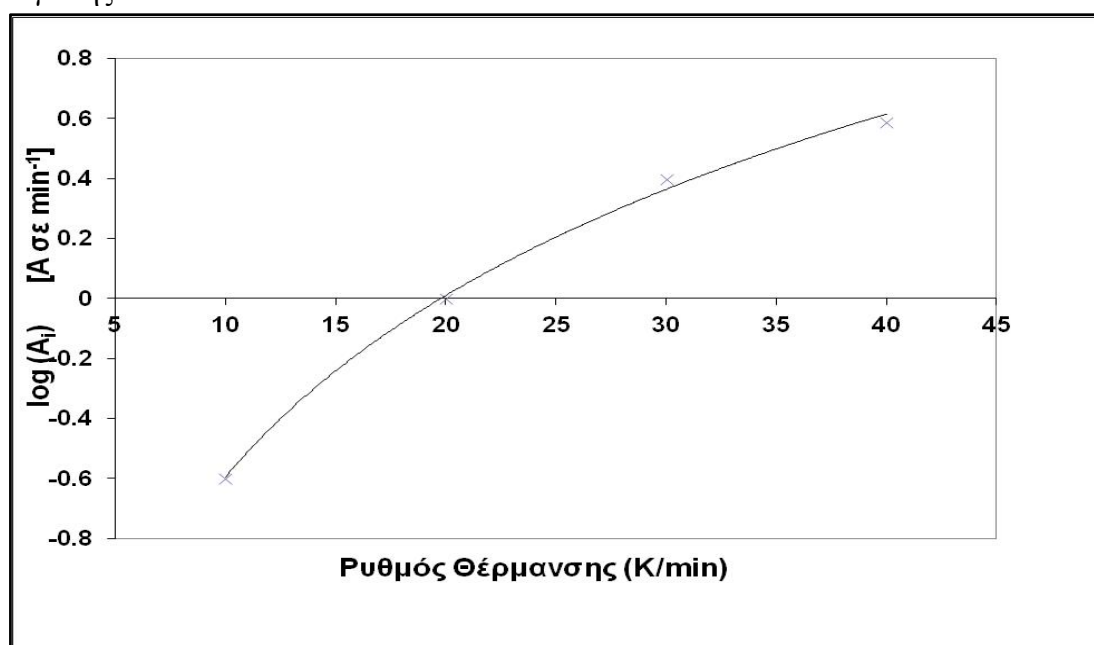
Προκειμένου να ελεγχθεί περαιτέρω το μοντέλο IPR, καθώς και η τροποποίησή του με την ενσωμάτωση της εξάρτησης του προεκθετικού παράγοντα από το ρυθμό θέρμανσης, για την ακριβέστερη αποτύπωση και πρόβλεψη των πειραματικών δεδομένων αποπτητικοποίησης, όπως προτείνεται κατά την παρούσα διατριβή, επιλέχθηκε η εξέταση δείγματος αλκαλικής λιγνίνης της εταιρείας Sigma-Aldrich[®] [4.3]. Οι λόγοι επιλογής αυτού του είδους δείγματος είναι: α) η λιγνίνη αποτελεί ένα από τα βασικά συστατικά των λιγνοκυτταρικών βιομαζών και έχει το μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος αποδόμησης, β) ενδείκνυται ο έλεγχος και η αποτίμηση του μαθηματικού μοντέλου κινητικής της πυρόλυσης σε όσο το δυνατό καθαρότερες ουσίες, ώστε να εξαλειφθεί, κατά το δυνατόν, και να μην αποδοθεί λαθεμένα η μεταβολή του προεκθετικού παράγοντα συναρτήσει των διαφορετικών ρυθμών θέρμανσης, σε παράγοντες, όπως i) η αλληλεπίδραση μεταξύ των οργανικών συστατικών των δειγμάτων των βιομαζών με τα ανόργανα συστατικά, ii) η αλληλεπίδραση μεταξύ των ιδίων των συστατικών, αλλά και iii) η επίδραση φαινομένων θερμικής καθυστέρησης λόγω ενδοθερμικότητας της περιεχόμενης στη βιομάζα κυτταρίνης και ημικυτταρίνης, σε αντίθεση με τη λιγνίνη, η αποδόμηση της οποίας αποτελεί εξωθερμική διεργασία (Yang et.al., 2007).

Σε πρώτη φάση έγινε αποτίμηση του απλού μοντέλου IPR, για τη δυνατότητα προσαρμογής του στα πειραματικά δεδομένα που προκύπτουν κατά τη θερμική αποδόμηση της λιγνίνης (θερμοκρασία έως 830°C), σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης 10, 20, 30, 40K/min. Στον παρακάτω Πίνακα 4.4 παρατίθεται η τιμή της απόκλισης (εξίσωση 4.6), μετά από ταυτόχρονη προσαρμογή και στους τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης, για τις δύο περιπτώσεις τάξης αντίδρασης ίσης με μονάδα και διαφορετικής από τη μονάδα. Έπειτα από δοκιμή κατά τη μοντελοποίηση, απεδείχθη ότι για την περιγραφή της αποπτητικοποίησης της λιγνίνης απαιτούνται δύο ψευδοσυστατικά, εκ' των οποίων το ένα που έχει και το μεγαλύτερο στοιχειομετρικό συντελεστή c_i , αποδομείται καθ' όλο το θερμοκρασιακό εύρος της πυρόλυσης.

Πίνακας 4.4. Απόκλιση πειραματικών και υπολογισμένων από το μοντέλο σημείων με χρήση παραμέτρων από ταυτόχρονη προσαρμογή στους ρυθμούς θέρμανσης 10, 20, 30, 40K/min

Ρυθμός Θέρμανσης (K/min)	Απόκλιση (%) Προσαρμογή (n=1)	Απόκλιση (%) Προσαρμογή (n _i ≠1)
10	12.1	8.2
20	4.2	3.4
30	6.2	3.6
40	9.4	6.0

Όπως φαίνεται από τις τιμές του Πίνακα 4.4, η προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα της αποπτητικοποίησης της λιγνίνης δεν είναι ικανοποιητική, ακόμα και αν υιοθετηθεί τάξη αντίδρασης διαφορετική από τη μονάδα, παρόλο που η κατάσταση σαφώς βελτιώνεται στην τελευταία περίπτωση. Επόμενο βήμα κατά τα εφαρμοσθέντα και στην Ενότητα 4.1.1.2, είναι η διατήρηση σταθερών τιμών των παραμέτρων E_i , c_i , αφήνοντας την παράμετρο A_i κάθε συστατικού να διακυμανθεί ελεύθερα συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης. Στο παρακάτω Διάγραμμα 4.5, αποτυπώνεται η γραφική παράσταση μεταξύ των βέλτιστων (μετά την ελαχιστοποίηση) τιμών προεκθετικού παράγοντα A_i για το κύριο συστατικό της λιγνίνης, συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης, αποδεικνύοντας τη σαφή (λογαριθμική) εξάρτηση του A_i με το ρυθμό θέρμανσης (συντελεστής συσχέτισης $R^2=0.997$) για το βασικό συστατικό της λιγνίνης.



Διάγραμμα 4.5. Βέλτιστες, από το μοντέλο, τιμές του προεκθετικού παράγοντα για το βασικό συστατικό της λιγνίνης ως συνάρτηση του ρυθμού θέρμανσης- (R^2 : 0.998)

Χρησιμοποιώντας ως αρχικές τιμές για τα A_{oi} και a_i (εξίσωση 4.8) τις υπολογισμένες από γραμμική παλινδρόμηση στα δεδομένα $\ln A_i - \ln(HR)$, πραγματοποιήθηκε

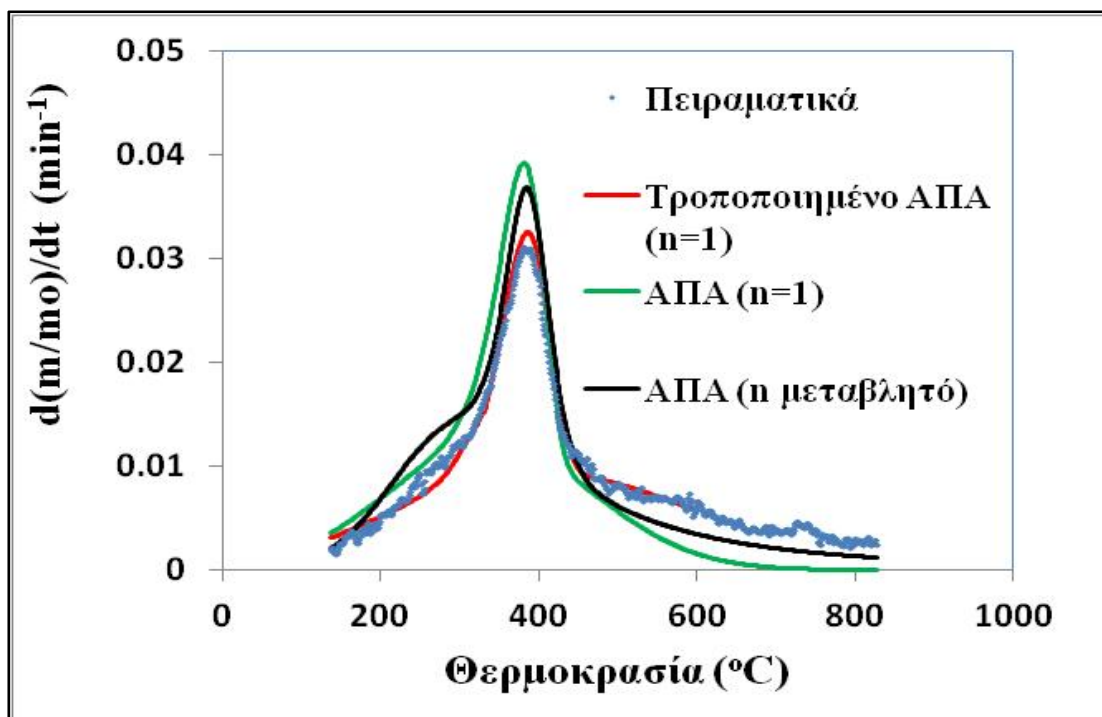
μοντελοποίηση κατά τα περιγραφόμενα και στο διάγραμμα ροής (Εικ.4.4), από την οποία προέκυψαν οι κινητικές παράμετροι και οι τιμές απόκλισης, όπως δίδονται στον παρακάτω Πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.5. Κινητικές παράμετροι και απόκλιση πειραματικών και υπολογισμένων από το μοντέλο σημείων με χρήση παραμέτρων από ταυτόχρονη προσαρμογή στους ρυθμούς θέρμανσης 10, 20, 30, 40K/min, για το τροποποιημένο μοντέλο IPR

Ρυθμός θέρμανσης (K/min)	10	20	30	40
Απόκλιση (%) Προσαρμογή ($n_i=1$)	4.5	3.2	3.3	4.5
Απόκλιση (%) Προσαρμογή ($n_i \neq 1$)	4.1	3.1	2.8	4.1
Κινητικές παράμετροι ($n=1$)	Συστατικό 1		Συστατικό 2	
$A_{oi} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0.07		$7.7 \cdot 10^7$	
$E_i \text{ (kJ/mol)}$	14.6		109.8	
a_i	0.90		0.30	
c_i	0.42		0.21	

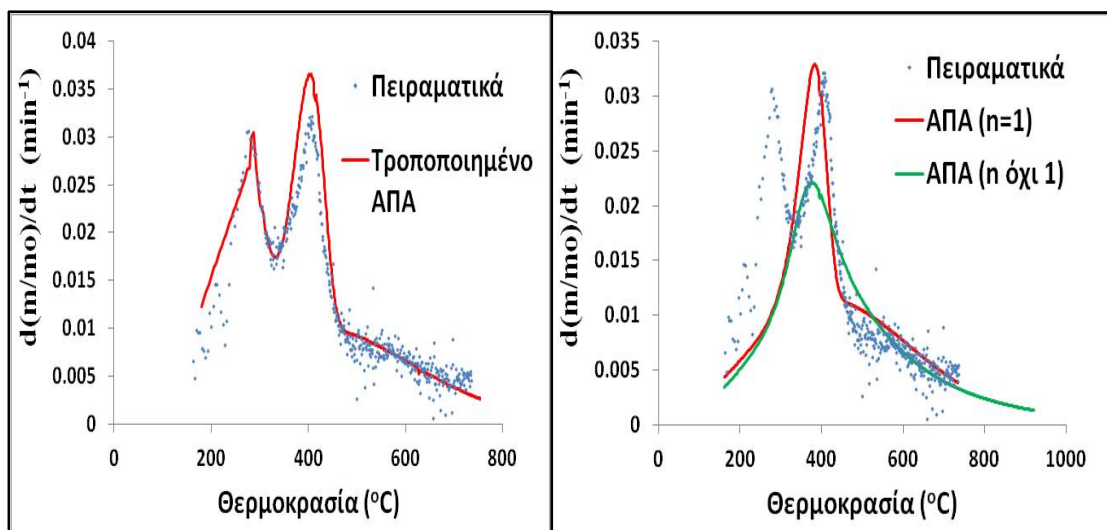
Στο Διάγραμμα 4.6 αποτυπώνεται ο ρυθμός αποπτητικοποίησης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, για το ρυθμό θέρμανσης 10K/min, σε συνδυασμό με τους αντίστοιχους προβλεπόμενους ρυθμούς α) από το μοντέλο IPR για τάξη αντίδρασης ίση με τη μονάδα β) από το μοντέλο IPR για μεταβλητή τάξη αντίδρασης και γ) από το προτεινόμενο τροποποιημένο μοντέλο IPR που λαμβάνει υπόψη τη μεταβολή του προεκθετικού παράγοντα A με το ρυθμό θέρμανσης. Οι παράμετροι των μοντέλων έχουν προκύψει από ταυτόχρονη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα αποπτητικοποίησης στους τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης.

Από τη σύγκριση των πειραματικών και των θεωρητικά υπολογισμένων από τα μοντέλα, σημείων, που αφορούν στην αποπτητικοποίηση της λιγνίνης (Διάγραμμα 4.6), καθώς και τη σύγκριση των τιμών των αποκλίσεων στα αποτελέσματα των Πινάκων 4.4 και 4.5, καθίσταται φανερή η σημαντική βελτίωση που επιφέρει το προτεινόμενο τροποποιημένο μοντέλο IPR στην ορθή αποτύπωση της αποπτητικοποίησης της λιγνίνης, όπως αυτή προέκυψε πειραματικά με τη μέθοδο της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.



Διάγραμμα 4.6. Ρυθμός αποπτητικοποίησης λιγνίνης συναρτήσει θερμοκρασίας για ρυθμό θέρμανσης 10K/min. Πειραματικά σημεία και θεωρητικά υπολογισμένα από το μοντέλο IPR (για $n=1$ και $n \neq 1$) και το προτεινόμενο τροποποιημένο μοντέλο IPR

Σε δεύτερη φάση, η λιγνίνη υποβλήθηκε σε πυρόλυση με το ακόλουθο θερμοκρασιακό πρόγραμμα: θέρμανση με ρυθμό 40K/min από τους 110°C έως τους 300°C και κατόπιν θέρμανση με ρυθμό 10K/min από τους 300°C μέχρι τους 800°C, προκειμένου να αποτιμηθεί η ικανότητα πρόβλεψης των μοντέλων να αποδώσουν το προφίλ της αποπτητικοποίησης της λιγνίνης, όταν αυτή υπόκειται σε ένα θερμοκρασιακό πρόγραμμα μεταβαλλόμενου ρυθμού θέρμανσης. Στα παρακάτω Διαγράμματα 4.7.α και 4.7.β αποτυπώνεται το πειραματικό προφίλ του ρυθμού αποπτητικοποίησης σε συνδυασμό με α) το αντίστοιχο θεωρητικά υπολογισμένο προφίλ από το μοντέλο IPR, με χρήση σταθερών κινητικών παραμέτρων A_i , E_i και c_i που έχουν προκύψει από προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα σε ρυθμό θέρμανσης 10K/min και για τις δύο υποπεριπτώσεις με τάξη αντίδρασης ίση ή διάφορη της μονάδας και β) το αντίστοιχο θεωρητικά υπολογισμένο προφίλ από το προτεινόμενο τροποποιημένο μοντέλο IPR, με χρήση των παραμέτρων A_{oi} , a_i , E_i και c_i όπως προέκυψαν από την ταυτόχρονη προσαρμογή στους τέσσερις ρυθμούς θέρμανσης. Κατά την περίπτωση (β) η τιμή του προεκθετικού παράγοντα είναι κάθε στιγμή μεταβλητή, αφού εξαρτάται από την τιμή του στιγμιαίου ρυθμού θέρμανσης στην οποία υποβάλλεται η λιγνίνη.



Διάγραμμα 4.7. Ρυθμός αποπτητικοποίησης λιγνίνης συναρτήσει θερμοκρασίας για εναλλασσόμενο ρυθμό θέρμανσης 40K/min έως 300°C και κατόπιν 10K/min. Πειραματικά σημεία και θεωρητικά υπολογισμένα από (α) το μοντέλο IPR (για $n=1$ και $n \neq 1$) και (β) το προτεινόμενο τροποποιημένο μοντέλο IPR

Από τα γραφήματα των Διαγραμμάτων 4.7.α και 4.7.β καθίσταται φανερό ότι μόνο το προτεινόμενο τροποποιημένο μοντέλο δύναται να αποτυπώσει επιτυχώς το προφίλ του πειραματικού ρυθμού αποπτητικοποίησης της λιγνίνης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, υπό συνθήκες εναλλασσόμενου ρυθμού θέρμανσης.

4.1.2. Ανάπτυξη Μοντέλου DAEM

4.1.2.1. Μαθηματική θεμελίωση του μοντέλου DAEM

Σύμφωνα με το μοντέλο των κατανεμημένων ενεργειών ενεργοποίησης (DAEM), η βιομάζα αποτελείται από i ψευδοσυστατικά καθένα από τα οποία αποτελείται από, θεωρητικά, άπειρο αριθμό κλασμάτων, που έχουν τον ίδιο προεκθετικό παράγοντα αλλά διαφορετική ενέργεια ενεργοποίησης (Varhegyi et.al., 2011). Η ενέργεια ενεργοποίησης συνήθως ακολουθεί την κατανομή Gauss, αν και στη βιβλιογραφία έχουν προταθεί και άλλες κατανομές, όπως η λογιστική κατανομή (Cai et.al., 2011) και η κατανομή Weibull (Lackshmanan, 1994). Η διακύμανση στην ενέργεια ενεργοποίησης των κλασμάτων εκφράζει τη διαφορά στην αντιδραστικότητα μεταξύ αυτών.

Υποθέτοντας ότι κάθε κλάσμα ενός ψευδοσυστατικού με ενέργεια ενεργοποίησης μεταξύ E και $E+dE$ υφίσταται αντίδραση αποπτητικοποίησης πρώτης τάξης, τότε θα ισχύει:

$$\frac{da_j(T, E)}{dt} = A_j \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \cdot (1 - a_j(T, E)) \quad (4.10)$$

όπου:

$a_j(T, E)$: η μετατροπή του κλάσματος με ενέργεια ενεργοποίησης μεταξύ E και E+dE όταν η θερμοκρασία είναι T. Οι οριακές συνθήκες είναι: $a_j(T_0, E)=0$ και $a_j(T_{\text{final}}, E)=1$

A_j : προεκθετικός παράγοντας (όλα τα κλάσματα του ίδιου ψευδοσυστατικού έχουν τον ίδιο)

Η επίλυση της (4.10) δίνει:

$$a_j(T, E) = 1 - e^{-\frac{A_j}{b} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E}{R \cdot T}} \cdot dT} \quad (4.11)$$

Ολοκληρώνοντας για όλα τα κλάσματα ενός ψευδοσυστατικού με ενέργεια ενεργοποίησης από 0 έως ∞ (θεωρητικά), συνάγεται η συνολική μετατροπή του ψευδοσυστατικού i, όπως παρακάτω:

$$a_i(T) = 1 - \int_0^\infty e^{-\frac{A_i}{b} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E}{R \cdot T}} \cdot dT} \cdot f(E) dE \quad (4.12)$$

όπου:

b: ο (σταθερός) ρυθμός θέρμανσης

και η συνάρτηση κατανομής Gauss είναι:

$$f(E) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}}$$

όπου:

E_0 : η μέση τιμή της κατανομής

σ : η τυπική απόκλιση της κατανομής

Οι εξισώσεις (4.1) και (4.2) για το ρυθμό μεταβολής της μάζας της βιομάζας, καθώς και για τη μάζα της βιομάζας αντίστοιχα, καθώς και ο ορισμός για το στοιχειομετρικό συντελεστή c_i εξακολουθούν να ισχύουν και για το μοντέλο DAEM. Δεδομένης της εξίσωσης (4.11) σε συνδυασμό με την εξίσωση (4.1) συνάγεται ότι:

$$-\frac{d(m/m_o)}{dt} = f(c_i, A_i, E_{oi}, \sigma_i) \text{ , δηλαδή με βάση το μοντέλο DAEM και για}$$

αντιδράσεις αποπτητικοποίησης πρώτης τάξης, ο ρυθμός μεταβολής της μάζας της βιομάζας, για κάθε τιμή θερμοκρασίας ή χρόνου, είναι συνάρτηση 4N παραμέτρων, όπου N ο αριθμός των ψευδοσυστατικών.

4.1.2.2. Αλγόριθμος επίλυσης και μεθοδολογία προσδιορισμού κινητικών παραμέτρων του μοντέλου

Όπως και στο τροποποιημένο μοντέλο IPR (Ενότητα 4.1.1), η κινητική ανάλυση της πυρόλυσης συνίσταται στην εξαγωγή των τελικών βέλτιστων κινητικών παραμέτρων (c_i , E_i , A_i , σ_i), που ελαχιστοποιούν τη διαφορά μεταξύ των πειραματικών και των υπολογισμένων από το μοντέλο δεδομένων μετατροπής ή ρυθμού μετατροπής, σε διάφορες πειραματικές συνθήκες. Για το λόγο αυτό, οι πειραματικές συνθήκες (θερμοκρασία, χρόνος, ρυθμός θέρμανσης), καθώς και τα πειραματικά δεδομένα (μάζα, ρυθμός μεταβολής μάζας), αποτελούν μεταβλητές εισόδου στον αλγόριθμο του μοντέλου.

Όπως και κατά την ανάπτυξη του τροποποιημένου μοντέλου IPR, τέθηκαν και επιλύθηκαν ανάλογα σημαντικά ζητήματα, για την ολοκλήρωση και επιτυχή εφαρμογή του μοντέλου DAEM. Πραγματοποιήθηκε, επίσης, αποτίμηση του μοντέλου DAEM και αναδείχθηκαν αδυναμίες και σημεία προσοχής κατά την εφαρμογή του για την κινητική πυρόλυσης της βιομάζας. Τα ζητήματα αυτά, διαδοχικά, και κατ' αναλογία με την περίπτωση του τροποποιημένου μοντέλου IPR, ήταν:

- i. **Η αφαίρεση θορύβου** από τα πειραματικά δεδομένα (smoothing) του ρυθμού μεταβολής μάζας, χωρίς την απώλεια σημαντικής πειραματικής πληροφορίας. Πραγματοποιήθηκε ακριβώς με τη διαδικασία που περιγράφεται και για το τροποποιημένο μοντέλο IPR, στην Ενότητα 4.1.1.2 περ.(i).
- ii. **Η επιλογή κατάλληλων αρχικών τιμών για τις κινητικές παραμέτρους** για την εξασφάλιση σταθερότητας του αλγορίθμου και για την ταχύτερη και ορθή από απόψεως φυσικού νοήματος εξαγωγή των βέλτιστων τελικών κινητικών παραμέτρων. Επιπλέον, η επιλογή του κατάλληλου αριθμού ψευδοσυστατικών της βιομάζας, ώστε να ελαχιστοποιείται ο αριθμός των υπό ρύθμιση παραμέτρων και ταυτόχρονα η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα να παραμένει σε ικανοποιητικά επίπεδα, όπως αυτό ορίζεται και μαθηματικά από την απόκλιση (εξίσωση 4.6). Για το σκοπό της εύρεσης κατάλληλων αρχικών τιμών για το μοντέλο DAEM, προτείνονται κατά την παρούσα διατριβή δύο μέθοδοι:
 - α) το συνολικό διάστημα των πειραματικών δεδομένων αποπτητικοποίησης χωρίζεται διακριτά σε θερμοκρασιακές περιοχές/ζώνες, όπου κυριαρχεί η αποδόμηση ενός ψευδοσυστατικού. Σε κάθε τέτοια περιοχή οι ζητούμενες 3

αρχικές τιμές για κάθε συστατικό (E_{oi} , A_i , σ_i) μπορούν να προκύψουν από τη διαδικασία ελαχιστοποίησης του σφάλματος των ελαχίστων τετραγώνων, κατά την προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα του συγκεκριμένου εύρους θερμοκρασιών, στο οποίο κυριαρχεί η αποδόμηση του εν λόγω ψευδοσυστατικού. Ως αρχικές τιμές για τους στοιχειομετρικούς συντελεστές c_i δύναται να χρησιμοποιηθούν αυτές που προκύπτουν από τον εξ' ορισμού υπολογισμό των c_i έχοντας δεδομένα μαζών για κάθε θερμοκρασιακή ζώνη,

β) βάσει των θεωρητικά υπολογισμένων δεδομένων αποπτητικοποίησης από το τροποποιημένο μοντέλο IPR, σε καθορισμένο ρυθμό θέρμανσης, όπως αυτά προέκυψαν μετά το τέλος της διαδικασίας μοντελοποίησης με το μοντέλο αυτό, δύναται να προσδιοριστούν γρήγορα οι ισοδύναμες τριπλέτες τιμών (E_{oi} , A_i , σ_i) για κάθε ψευδοσυστατικό i που δίνουν ίδιο ακριβώς προφίλ ρυθμού αποπτητικοποίησης με αυτόν κάθε επιμέρους ψευδοσυστατικού, σύμφωνα με το τροποποιημένο IPR. Οι τριπλέτες τιμών αυτές για κάθε συστατικό, καθώς και οι ακριβείς τιμές των c_i που προσδιορίστηκαν μετά το τέλος της μοντελοποίησης με το τροποποιημένο μοντέλο IPR, θα αποτελούν τις αρχικές τιμές για την εκκίνηση της μοντελοποίησης σύμφωνα με το μοντέλο DAEM. Εφόσον η τιμή της απόκλισης (εξίσωση (4.6)) μετά το τέλος της μοντελοποίησης κατά DAEM δεν είναι ικανοποιητική, δύναται ο χρήστης του αλγορίθμου να αυξήσει τον αριθμό των ψευδοσυστατικών, μέσω αύξησης των θερμοκρασιακών ζωνών κυριαρχίας της αποδόμησης των επιμέρους ψευδοσυστατικών. Η μέθοδος (β) προϋποθέτει την υιοθέτηση ίδιου αριθμού ψευδοσυστατικών με αυτόν του τροποποιημένου μοντέλου IPR, ωστόσο οδηγεί στην εξαγωγή αρχικών τιμών για τις παραμέτρους, οι οποίες είναι πολύ κοντινότερες στις τελικές τιμές που θα προκύψουν μετά το τέλος της μοντελοποίησης κατά DAEM, με αποτέλεσμα να κερδίζεται σημαντικός χρόνος λόγω ελαχιστοποίησης του αριθμού των επαναλήψεων για τη σύγκλιση του αλγορίθμου.

- iii. **Η επίλυση του διπλού ολοκληρώματος της εξίσωσης (4.11):** ένα από τα μειονεκτήματα εφαρμογής των μοντέλων DAEM είναι ο σημαντικός χρόνος που απαιτείται για τη σύγκλιση του αλγορίθμου, χρόνος που, αναλόγως και του αριθμού των συστατικών και των πειραμάτων ταυτόχρονης προσαρμογής, μπορεί να φτάσει και σε κλίμακα ωρών. Προκειμένου να αποφευχθεί ο εξαιρετικά χρονοβόρος (διπλός) αριθμητικός υπολογισμός του διπλού ολοκληρώματος της εξίσωσης (4.11), προτείνεται η προσέγγιση Orfao (Orfao,

2007) για το εσωτερικό θερμοκρασιακό ολοκλήρωμα $\int_{T_o}^T e^{-\frac{E_i}{R \cdot T}} dT$ της εξίσωσης

4.11 ως εξής:

$$\int_{T_o}^T e^{-\frac{E_i}{R \cdot T}} dT = g(E, T) - g(E, T_o) \quad (4.12)$$

με

$$g(E,T) = \frac{RT^2}{E} \cdot e^{-u} \frac{0.9999936 \cdot u^4 + 7.573939 \cdot u^3 + 12.4648922 \cdot u^2 + 3.690732 \cdot u}{u^4 + 9.5733223 \cdot u^3 + 25.6329561 \cdot u^2 + 21.0996531 \cdot u + 3.9584969}$$

$$\text{όπου } u = \frac{E}{R \cdot T}$$

Η προσέγγιση αυτή δοκιμάστηκε επιτυχώς για μεγάλο εύρος τιμών u και δίνει εξαιρετικά ακριβείς υπολογισμούς του ολοκληρώματος για αυτό το εύρος, ακόμα και για τιμές του u κοντά στη μονάδα. Κατ' αυτόν τον τρόπο, ο υπολογισμός του εσωτερικού θερμοκρασιακού ολοκληρώματος ανάγεται σε ταχύ αριθμητικό υπολογισμό μιας συνάρτησης, που περιέχει τις μεταβλητές της θερμοκρασίας T και της ενέργειας ενεργοποίησης E . Κατόπιν, το εξωτερικό

ολοκλήρωμα $\int_0^{\infty} e^{-\frac{A_i}{b} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT} \cdot f(E) dE$ μπορεί να υπολογιστεί αριθμητικά,

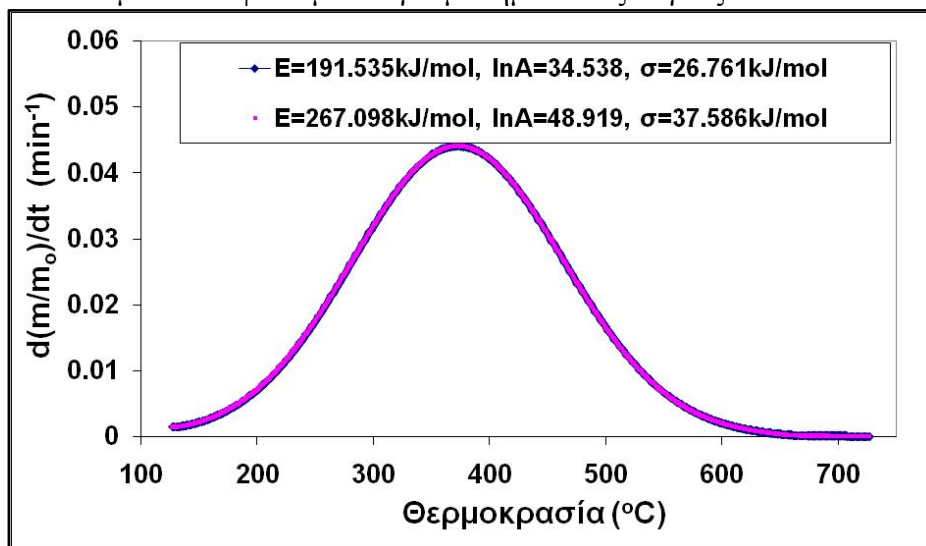
χρησιμοποιώντας την προσαρμοστική στο σφάλμα ολοκλήρωσης (recursive adaptive) μέθοδο Simpson για εύρος ολοκλήρωσης $E_0=0$ έως $E_{\text{final}}=E_0+3\sigma$, οπότε και καλύπτεται το 99.73% της κατανομής Gauss (συνάρτηση $f(E)$). Ο αριθμητικός υπολογισμός του εξωτερικού ολοκληρώματος γίνεται με την κλήση της υπορουτίνας «quadn» [4.4] της Matlab® ταυτόχρονα για όλο το διάστημα των θερμοκρασιών. Με τη χρήση ειδικά αυτής της ρουτίνας αποφεύγεται η χρονοβόρα επαναληπτική διαδικασία (με τη χρήση της εντολής 'for') υπολογισμού του διπλού ολοκληρώματος ξεχωριστά για κάθε τιμή θερμοκρασίας T , επιταχύνοντας σημαντικά τις διαδικασίες τελικού υπολογισμού της μετατροπής a_i σύμφωνα με την εξίσωση (4.12). Ο απαραίτητος υπολογισμός του ρυθμού μετατροπής για κάθε ψευδοσυστατικό, προκειμένου να υπολογιστεί

ο ρυθμός μεταβολής της βιομάζας $(= -\sum_{i=1}^N c_i \cdot \frac{da_i}{dt})$, πραγματοποιείται

αριθμητικά με παραγωγή της εξίσωσης 4.12 ως προς T με χρήση της μεθόδου κεντρικών διαφορών καθώς και των προς τα εμπρός διαφορών σε ότι αφορά στον υπολογισμό που αντιστοιχεί στην πρώτη θερμοκρασιακή τιμή.

- iv. **Η αντιμετώπιση του αντισταθμιστικού φαινομένου που αποδίδεται σε ενδογενείς μαθηματικούς λόγους.** Το μοντέλο DAEM εμπεριέχει μία παραπάνω, ανά ψευδοσυστατικό, συγκριτικά με το απλό μοντέλο IPR, μεταβλητή για την περιγραφή του ρυθμού αποπητικοποίησης ενός ψευδοσυστατικού. Ο επιπλέον βαθμός ελευθερίας του μοντέλου DAEM έχει ως αποτέλεσμα να καθίσταται πολύ περισσότερο «ευάλωτο» στο λεγόμενο μαθηματικό αντισταθμιστικό φαινόμενο (mathematical compensation effect), όπως αυτό περιγράφεται στην Ενότητα 4.1.1.2. Σχετικά με την επίδραση του αντισταθμιστικού φαινομένου στο μοντέλο DAEM και την αντιμετώπιση του προβλήματος, μπορούν να παρατηρηθούν τα κάτωθι:

- ❖ Δύο διαφορετικές τριπλέτες τιμών (E_0 , A , σ), με όλες τις τιμές παραμέτρων εντός των ορίων αποδεκτού φυσικού νοήματος, δύνανται να περιγράψουν μαθηματικά ακριβώς το ίδιο προφίλ ρυθμού αποπτητικοποίησης ενός ψευδοσυστατικού. Στο παρακάτω Διάγραμμα 4.8 αποτυπώνονται τα προφίλ αποπτητικοποίησης, όπως προκύπτουν από το κατασκευασθέν κατά την παρούσα διατριβή μοντέλο DAEM και αντιστοιχούν σε δύο διαφορετικές τριπλέτες τιμών (E_0 , A , σ). Από τη σύμπτωση των προφίλ αυτών καθίσταται φανερή η ισχυρή επίδραση του αντισταθμιστικού φαινομένου για μαθηματικούς λόγους.



Διάγραμμα 4.8. Σύμπτωση προφίλ ρυθμών αποπτητικοποίησης για ένα ψευδοσυστατικό με βάση διαφορετικές τριπλέτες παραμέτρων- Μαθηματικό αντισταθμιστικό φαινόμενο

- ❖ Το μαθηματικό αντισταθμιστικό φαινόμενο παραμένει ισχυρό όταν χρησιμοποιείται το μοντέλο DAEM, ακόμα και για την περίπτωση ταυτόχρονης προσαρμογής στα πειραματικά δεδομένα διαφορετικών ρυθμών θέρμανσης. Ενδεικτικά, έπειτα από εξέταση της περίπτωσης αυτής στα κλαδιά ελιάς, ενός εκ' των δειγμάτων της παρούσας διατριβής, προέκυψε ότι με τη χρήση διαφορετικών τιμών για τις παραμέτρους E_0 , A , σ , c_i του ψευδοσυστατικού της λιγνίνης και ταυτόχρονα με πολύ μικρή διακύμανση στις τιμές των υπολοίπων παραμέτρων των άλλων ψευδοσυστατικών, μπορεί να περιγραφεί το προφίλ της αποπτητικοποίησης του δείγματος σε πέντε ρυθμούς θέρμανσης (5, 10, 20, 30, 40K/min), με πολύ μικρή διαφορά στην ολική τυπική απόκλιση της τάξης του 2.67% (εξίσωση 4.8). Στον Πίνακα 4.6 δίνονται οι εν λόγω τιμές των παραμέτρων για όλα τα ψευδοσυστατικά και η αντίστοιχη (ολική) τυπική απόκλιση.

Για την αντιμετώπιση της ισχυρής επίδρασης του αντισταθμιστικού φαινομένου κατά την εφαρμογή του μοντέλου DAEM, τέθηκε περιορισμός για τις τιμές του

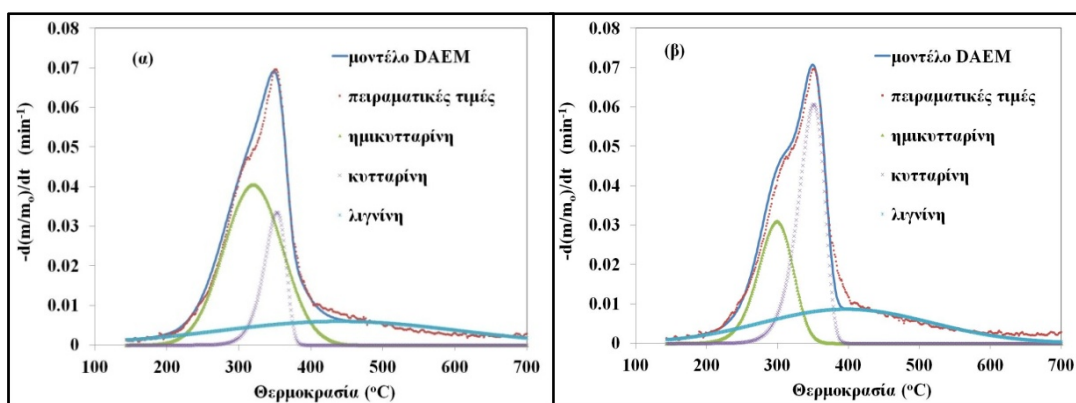
προεκθετικού παράγοντα A των ψευδοσυστατικών στο εύρος 10^{12} - 10^{18} min^{-1} , σε συμφωνία με τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης (Laidler, 1983).

Πίνακας 4.6. Ολική τυπική απόκλιση για δύο σενάρια διαφορετικών κινητικών παραμέτρων για την περιγραφή του ρυθμού αποπτητικοποίησης κλαδοδεμάτων ελιάς σε πέντε ρυθμούς θέρμανσης- Αντισταθμιστικό φαινόμενο

E_1 (kJ/mol)	179.7	179.9
E_2 (kJ/mol)	210.0	210.5
E_3 (kJ/mol)	282.8	217.6
A_1 (min^{-1})	$7.7 \cdot 10^{15}$	$8.1 \cdot 10^{15}$
A_2 (min^{-1})	$8.5 \cdot 10^{16}$	$9.3 \cdot 10^{16}$
A_3 (min^{-1})	$5.2 \cdot 10^{21}$	$3.8 \cdot 10^{16}$
σ_1 (kJ/mol)	8.9	9.1
σ_2 (kJ/mol)	11.2	12.7
σ_3 (kJ/mol)	53.3	40.1
C_1	0.29	0.29
C_2	0.22	0.22
C_3	0.26	0.24
Ολική Απόκλιση (%)	5.24	5.38

- v. **Εξαγωγή, από το μοντέλο, προφίλ αποπτητικοποίησης χωρίς φυσικό νόημα ή μη αποδεκτών (ill-defined peaks)**, παρά το γεγονός ότι οι τιμές των κινητικών παραμέτρων είναι παραδεκτές και εντός φυσικού νοήματος. Κατά την εφαρμογή του μοντέλου DAEM στα υπό εξέταση δείγματα της διατριβής, υπήρξαν περιπτώσεις κατά τις οποίες το προφίλ αποπτητικοποίησης ενός ψευδοσυστατικού, σε διάγραμμα αξόνων ρυθμού αποπτητικοποίησης-θερμοκρασίας, εμφάνιζε ολική επικάλυψη εις βάρος ενός άλλου ψευδοσυστατικού, ή/και η συμβολή της αποπτητικοποίησης ενός ψευδοσυστατικού στη συνολική αποδόμηση ενός δείγματος βιομάζας, όπως εκφράζεται και από το συντελεστή c_i , είναι καταφανώς μη αποδεκτή βάσει των θεωρητικών μας γνώσεων για την αποπτητικοποίηση τέτοιου είδους δειγμάτων βιομάζας. Αυτό συνέβαινε σε λίγες περιπτώσεις και όταν η επιλογή αρχικών τιμών για τον αλγόριθμο βασιζόταν κυρίως στη μέθοδο (α) της παραγράφου (ii) της παρούσας υποενότητας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα, σχετικό με τα προαναφερόμενα, αποτελεί η περίπτωση μη αποδεκτών προφίλ αποπτητικοποίησης κατά τη μοντελοποίηση της κινητικής της πυρόλυσης σε πολλαπλούς ρυθμούς θέρμανσης του δείγματος κληματίδες, της παρούσας διατριβής. Όπως φαίνεται στον παρακάτω Πίνακα 4.7, καθώς και στο Διάγραμμα 4.9.α (αφορά σε ρυθμό θέρμανσης 10K/min), ο αλγόριθμος της μοντελοποίησης αρχικά κατέληξε σε τιμές παραμέτρων φυσικά αποδεκτών μεν, αλλά σε προφίλ ρυθμού αποπτητικοποίησης σύμφωνα με το οποίο το ψευδοσυστατικό ημικυτταρίνη επικαλύπτει σχεδόν πλήρως τη συμβολή της κυτταρίνης στην αποπτητικοποίηση. Ποσοτικά εκφραζόμενη μέσω του στοιχειομετρικού

συντελεστή c_i , η συμβολή της ημικυτταρίνης στη συνολική αποδόμηση των κληματίδων φέρεται να είναι υπερτριπλάσια από της κυτταρίνης, κάτι που δε συνάδει με το εύρος των τιμών σύστασης (%) σε ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη για τη λιγνοκυτταρική ή εν γένει ξυλώδη βιομάζα (Demirbas, 2004; Gonzalez et.al., 2009; Garcia-Maraver et.al., 2013; Burhenne et.al., 2013). Με βάση τα ανωτέρω, το σετ των κινητικών παραμέτρων που προέκυψε απορρίπτεται. Για να ξεπεραστεί το πρόβλημα, θα πρέπει η μοντελοποίηση να εκκινήσει από διαφορετική αφετηρία αρχικών τιμών για τις παραμέτρους του μοντέλου και στη γενική περίπτωση ενδέχεται να πρέπει να τεθούν περιορισμοί στις σχέσεις των στοιχειομετρικών συντελεστών μεταξύ των συστατικών. Το προφίλ του ρυθμού αποπτητικοποίησης, που υπολογίστηκε έπειτα από νέα διαδικασία μοντελοποίησης, με βάση τα προαναφερόμενα, είναι αποδεκτό και αποτυπώνεται στο Διάγραμμα 4.9.β, ενώ οι κινητικές παράμετροι δίνονται στον Πίνακα 4.6.



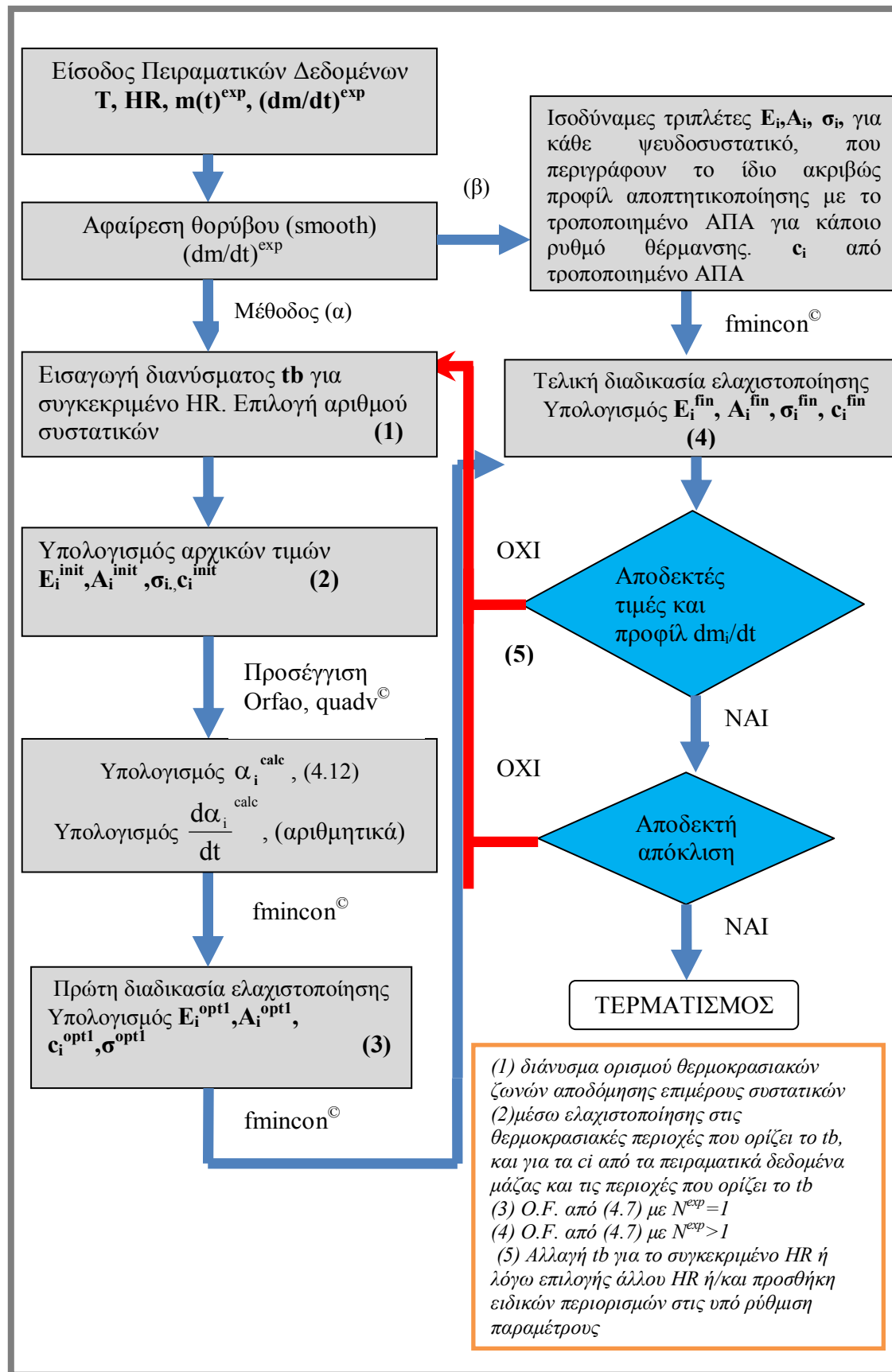
Διάγραμμα 4.9. Μη αποδεκτό (α) και αποδεκτό (β) προφίλ ρυθμών αποπτητικοποίησης για τα ψευδοσυστατικά του δείγματος κληματίδες-Ρυθμός θέρμανσης 10K/min

Πίνακας 4.7. Κινητικές παράμετροι για τα διαφορετικά προφίλ αποπτητικοποίησης (Διαγρ.4.9) του δείγματος κληματίδες- Στην αριστερή στήλη, οι τιμές για το μη αποδεκτό προφίλ.

E_1 (kJ/mol)	205.9	141.3
E_2 (kJ/mol)	215.1	174.7
E_3 (kJ/mol)	219.1	220.9
A_1 (min ⁻¹)	$6.0 \cdot 10^{17}$	$3.44 \cdot 10^{12}$
A_2 (min ⁻¹)	$6.0 \cdot 10^{17}$	$2.26 \cdot 10^{14}$
A_3 (min ⁻¹)	$3.56 \cdot 10^{15}$	$5.8 \cdot 10^{16}$
σ_1 (kJ/mol)	13.2	3.6
σ_2 (kJ/mol)	0.01	0.01
σ_3 (kJ/mol)	52.0	39.6
C_1	0.41	0.19
C_2	0.13	0.29
C_3	0.25	0.26
Απόκλιση (%)	1.8-3.8	2.3-3.6

- vi. **Η μορφή της αντικειμενικής συνάρτησης και ο αλγόριθμος ελαχιστοποίησης:** Όσα αναφέρθηκαν στην παρ.(v) και (vi) της Ενότητας 4.1.1.2 για το τροποποιημένο μοντέλο IPR, σχετικά με την αναγκαιότητα ταυτόχρονης προσαρμογής σε πολλαπλούς ρυθμούς θέρμανσης (ή εν γένει σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες), αλλά και για τη μέθοδο ελαχιστοποίησης (με χρήση της $fmincon^{\circledR}$), ελέγχθηκαν και ισχύουν και για το μοντέλο DAEM. Λόγω του γεγονότος άλλωστε ότι το μοντέλο DAEM είναι ευάλωτο στο μαθηματικό αντισταθμιστικό φαινόμενο (παρ.iv της παρούσας ενότητας), η ταυτόχρονη προσαρμογή των θεωρητικά υπολογισμένων μεγεθών σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες αποτελεί αναγκαία και όχι ικανή συνθήκη για την εξαγωγή ορθών κινητικών παραμέτρων, ορθών υπό την έννοια ότι αυτές συνεπάγονται την καλή προσαρμογή, αλλά και πρόβλεψη σε ένα ευρύ φάσμα πειραματικών συνθηκών, εντός πάντα της κινητικά ελεγχόμενης περιοχής.

Παρακάτω δίνεται το διάγραμμα ροής για τον αλγόριθμο υπολογισμού των κινητικών παραμέτρων E_i , c_i , A_{oi} και σ_i για το μοντέλο DAEM, όπως αυτός διαμορφώθηκε λαμβάνοντας υπόψη τα προαναφερθέντα στις παραγράφους (i)-(vi). Ο αλγόριθμος, λαμβάνοντας ως είσοδο τα πειραματικά δεδομένα μάζας και ρυθμού αποπτητικοποίησης για κάθε ρυθμό θέρμανσης, καθώς και τις -σε περίπτωση χρήσης της μεθόδου (α) για εύρεση κατάλληλων αρχικών τιμών- θερμοκρασιακές τιμές που καθορίζουν τις κυρίαρχες ζώνες αποδόμησης των επιμέρους ψευδοσυστατικών για ένα ρυθμό θέρμανσης, δύναται, χωρίς περαιτέρω ανάγκη παρέμβασης από το χρήστη, να καταλήξει μέσα από τη βηματική διαδικασία που αναλύεται στην Ενότητα 4.1.1.2 και απεικονίζεται συνοπτικά στο διάγραμμα ροής, στις τελικές τιμές E_i^{fin} , c_i^{fin} , A_{oi}^{fin} και a_i^{fin} του μοντέλου.



Διάγραμμα 4.10. Διάγραμμα ροής του προτεινόμενου αλγορίθμου για το μοντέλο DAEM

4.2. Μοντελοποίηση Κινητικής Καύσης Εξανθρακωμάτων

4.2.1. Ανάπτυξη Μοντέλου Ανεξάρτητων Παράλληλων Αντιδράσεων

4.2.1.1. Μαθηματική θεμελίωση του μοντέλου

Κατά την παρούσα διατριβή προτείνεται και αναπτύσσεται σε κώδικα Matlab[®] ο αλγόριθμος ενός μοντέλου, που αντλεί βασικές παραδοχές και εξισώσεις και συνδυάζει τα πλεονεκτήματα από δύο ευρέως αποδεκτά μοντέλα καύσης εξανθρακωμάτων, όπως αυτά δημοσιεύονται από τους Kristiansen, 1995 και Varhegyi et.al., 1996b. Η εφαρμογή του προτεινόμενου μοντέλου στα εξανθρακώματα δειγμάτων της παρούσας διατριβής, η κινητική των οποίων δεν έχει μελετηθεί, είτε υπάρχουν ελάχιστες βιβλιογραφικές αναφορές για παρόμοια δείγματα, απεδείχθη επιτυχής ως προς την αποτύπωση των πειραματικών δεδομένων για όλα τα δείγματα.

Σύμφωνα με το προτεινόμενο μοντέλο, προκειμένου να ληφθεί υπόψη η ετερογένεια των ιδιοτήτων των εξανθρακωμάτων κατά την καύση τους, τα δείγματα των εξανθρακωμάτων δύναται να θεωρούνται, κατά τις παραδοχές και του μοντέλου των Varhegyi et.al., 1996b, και ως μίγματα περισσοτέρων του ενός συστατικών, που έχουν διαφορετική αντιδραστικότητα, όπως αυτή εκφράζεται από τις διαφορετικές κινητικές παραμέτρους (προεκθετικός παράγοντας και ενέργεια ενεργοποίησης). Τότε ο συνολικός ρυθμός καύσης των εξανθρακωμάτων θα προκύπτει θεωρητικά από τη σχέση:

$$\frac{dm/m_o^{calc}}{dt} = r = -\sum_{i=1}^N c_i \cdot \frac{da_i}{dt} \quad (4.13)$$

όπου:

c_i : ο στοιχειομετρικός συντελεστής που εκφράζει τη συμβολή του συστατικού i στη συνολική καύση, $i=1 \dots N$

$$c_i = \frac{m_{oi} - m_{ashi}}{m_o}$$

και:

$$\frac{da_i}{dt} = A_i \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{R \cdot T}\right) \cdot g(P_{O_2}) \cdot f(a_i) \quad (4.14)$$

όπου:

A_i : ο προεκθετικός παράγοντας για το συστατικό i

E_i : η ενέργεια ενεργοποίησης του συστατικού i

Η συνάρτηση $g(P_{O_2})$ εκφράζει την εξάρτηση της αντιδραστικότητας του εξανθρακώματος από την οξειδωτική ατμόσφαιρα και συγκεκριμένα, για τα πειράματα καύσης, από τη μερική πίεση του οξυγόνου. Για τη συνάρτηση $g(P_{O_2})$ υιοθετήθηκε παραμετρική τάξη αντίδρασης ως προς τη μερική πίεση του οξυγόνου $g(P_{O_2}) = P_{O_2}^{\nu}$ και όχι ίση με τη μονάδα, όπως στην περίπτωση των Varhegyi et.al., 1996b. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε εμφανώς καλύτερα αποτελέσματα από την άποψη της απόκλισης πειραματικών και θεωρητικών δεδομένων, αποδίδοντας με ακρίβεια το διαφορισμό της αντιδραστικότητας με τις συνθήκες της οξειδωτικής ατμόσφαιρας στο ποσοστό O_2 και όχι σε αυτόν καθ' αυτόν τον προεκθετικό παράγοντα.

Η συνάρτηση $f(a_i)$ που εκφράζει την αλλαγή της επιφάνειας αντίδρασης και της αντιδραστικότητας κατά την μετατροπή, ισούται κατά το μοντέλο της Kristiansen et.al., 1995 (βλέπε και Ενότητα 2.3.3) με:

$$f(a_i) = (1 - a_i)^{n_i} \quad (4.15)$$

όπου:

a_i είναι ο βαθμός μετατροπής του συστατικού i του εξανθρακώματος:

$$a_i = \frac{m_{oi} - m_i}{m_{oi} - m_{ashi}} \quad 0 < a_i < 1$$

n_i : τάξη αντίδρασης ως προς το συστατικό i .

Η διαφορική εξίσωση (4.14) επιλύεται ως:

$$a_i = 1 - [1 - (1 - n_i) \cdot \frac{A_i \cdot g(P_{O_2})}{\beta} \cdot \int_{T_o}^T e^{-\frac{E_i}{R \cdot T}} dT]^{\frac{1}{1-n_i}} \quad (4.16)$$

Για τη συνάρτηση $f(a_i)$ αποδείχθη ότι πολυπλοκότερες εξισώσεις, όπως αυτές που εφαρμόζονται από τους Varhegyi et.al., 1996b, δεν είναι αναγκαίες για την εξαγωγή ικανοποιητικών τιμών απόκλισης πειραματικών και θεωρητικών δεδομένων, για το εύρος των πειραματικών συνθηκών και των δειγμάτων της παρούσας διατριβής. Έτσι, πολυπλοκότερες συσχετίσεις για τη συνάρτηση $f(a)$ αποφεύγονται, προκειμένου να διασφαλιστεί η εφαρμογή του μοντέλου από κινδύνους “ill-conditioning”, αντισταθμιστικού φαινομένου κλπ.

4.2.1.2 Αλγόριθμος επίλυσης και μεθοδολογία προσδιορισμού κινητικών παραμέτρων του μοντέλου

Όπως ισχύει και με την πυρόλυση της παρθένας βιομάζας, η κινητική ανάλυση της καύσης των εξανθρακωμάτων βιομάζας συνίσταται στην εξαγωγή των τελικών βέλτιστων κινητικών παραμέτρων, για την ελαχιστοποίηση της διαφοράς μεταξύ των

πειραματικών και των υπολογισμένων από το μοντέλο δεδομένων ρυθμού μετατροπής σε διάφορες πειραματικές συνθήκες. Οι πειραματικές συνθήκες (θερμοκρασία, χρόνος, ρυθμός θέρμανσης), καθώς και τα πειραματικά δεδομένα (μάζα, ρυθμός μεταβολής μάζας) αποτελούν μεταβλητές εισόδου στον αλγόριθμο του μοντέλου.

Ο αλγόριθμος επίλυσης του προτεινόμενου μοντέλου καύσης των εξανθρακωμάτων συνίσταται στα εξής διαδοχικά στάδια επίλυσης, παρομοίων με τη μοντελοποίηση πυρόλυσης ζητημάτων:

- i. **Η αφαίρεση θορύβου-εξομάλυνση (smoothing)** των πειραματικών δεδομένων του ρυθμού μεταβολής μάζας, που έγινε με τη χρήση της υπορουτίνας «smooth» της Matlab® και βάσει του φίλτρου Savitzky-Golay. Το στάδιο αυτό έχει μεγαλύτερη σημασία στην καύση των εξανθρακωμάτων από ότι στην περίπτωση της πυρόλυσης, καθώς ο θόρυβος και ο κίνδυνος για την απώλεια σημαντικής πειραματικής πληροφορίας κατά την εξομάλυνση είναι πολύ μεγαλύτερος.
- ii. **Η επιλογή κατάλληλων αρχικών τιμών για τις κινητικές παραμέτρους** αποτελεί ένα απλούστερο πρόβλημα για την περίπτωση της καύσης των εξανθρακωμάτων, καθώς ο αριθμός των ψευδοσυστατικών που αποτυπώνουν την ετερογένεια των ιδιοτήτων των εξανθρακωμάτων είναι μικρότερος και συγκεκριμένα στα δείγματα της παρούσας διατριβής δεν ξεπέρασε τα δύο. Για το σκοπό της εύρεσης κατάλληλων αρχικών τιμών για την περίπτωση των εξανθρακωμάτων, όπου απαιτείται η υιοθέτηση δύο συστατικών για την ακριβή μοντελοποίηση της κινητικής καύσης, το συνολικό διάστημα των πειραματικών δεδομένων καύσης χωρίζεται διακριτά σε θερμοκρασιακές περιοχές/ζώνες όπου κυριαρχεί η καύση ενός ψευδοσυστατικού, και σε κάθε περιοχή εφαρμόζεται γραμμική παλινδρόμηση στα πειραματικά δεδομένα $\frac{d(m/m_o)}{dt}$, $\frac{1}{T}$ για τον υπολογισμό αρχικών τιμών για τα E_i , A_i , ενώ υποτίθεται ως αρχική τιμή για την τάξη αντίδρασης, μονάδα. Ως αρχικές τιμές για τους στοιχειομετρικούς συντελεστές c_i χρησιμοποιούνται αυτές που προκύπτουν από τον εξ' ορισμού υπολογισμό των c_i , έχοντας δεδομένα μαζών για κάθε θερμοκρασιακή ζώνη. Κατά τα λοιπά, σχετικά με τον καθορισμό αυτών των θερμοκρασιακών περιοχών από το χρήστη του αλγορίθμου, ισχύουν όσα προαναφέρθηκαν στην Ενότητα 4.1.1.2 για την πυρόλυση.
- iii. **Η επίλυση του θερμοκρασιακού ολοκληρώματος:** ισχύουν επακριβώς όσα προαναφέρθηκαν στην Ενότητα 4.1.1.2 για την πυρόλυση
- iv. **Η επιλογή της μεθοδολογίας ελαχιστοποίησης του σφάλματος** πειραματικών και υπολογισμένων σημείων για τη ρύθμιση και τον υπολογισμό των βέλτιστων κινητικών παραμέτρων. Και για την περίπτωση της καύσης των εξανθρακωμάτων, εφαρμόστηκε, για τους λόγους που έχουν αναφερθεί στην Ενότητα 4.1.1.2 για την πυρόλυση, η μεθοδολογία των ελαχίστων τετραγώνων μη γραμμικής παλινδρόμησης, για την προσαρμογή

των δεδομένων του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα, με ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης μέσω ρύθμισης των κινητικών παραμέτρων. Η ικανότητα προσαρμογής των θεωρητικά υπολογισμένων δεδομένων του ρυθμού μεταβολής μάζας στα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα, εκφράζεται μαθηματικά και για την περίπτωση της καύσης από την απόκλιση (εξίσωση 4.6).

- v. **Η αντικειμενική συνάρτηση:** Προκειμένου να διασφαλιστεί ο κινητικός έλεγχος, δηλαδή η κυριαρχία της χημικής κινητικής των αντιδράσεων στον καθορισμό της συνολικής ταχύτητας καύσης σε βάρος των φαινομένων διάχυσης/μεταφοράς μάζας και θερμότητας (βλ. και Ενότητα 2.3.3), τα πειράματα καύσης των εξανθρακωμάτων επιλέχθηκε να διεξαχθούν σε πειραματικές συνθήκες χαμηλού ρυθμού θέρμανσης (5°C/min) και χρησιμοποιώντας χαμηλές αρχικές μάζες εξανθρακωμάτων, έως 5.5mg. Για ρυθμούς θέρμανσης άνω των 10°C/min παρατηρήθηκε σε ορισμένα δείγματα της διατριβής ότι εμφανίζαν στο θερμογράφημα υψηλά απότομα peaks χαρακτηριστικά της ύπαρξης φαινομένων αυτανάφλεξης (βλ. και Ενότητα 2.3.3). Επιπλέον, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της οξειδωτικής ατμόσφαιρας στο ρυθμό καύσης των εξανθρακωμάτων, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε δύο διαφορετικές συνθήκες οξειδωτικής ατμόσφαιρας 21% και 6% O₂. Τα πειράματα καύσης των εξανθρακωμάτων έδειξαν α) ότι η εξάρτηση του ποσοστού τέφρας από τη συγκέντρωση του οξυγόνου ήταν ασθενής β) υπήρχε σαφής εξάρτηση της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού καύσης (και εν γένει της αντιδραστικότητας) των εξανθρακωμάτων από τη συγκέντρωση του οξυγόνου και γ) στις περισσότερες περιπτώσεις δεν υπήρξε ουσιαστική μεταβολή στο πλάτος των θερμογραφημάτων με την αλλαγή στη συγκέντρωση του οξυγόνου. Με βάση τα ανωτέρω, η αντικειμενική συνάρτηση (objective function) ελαχιστοποίησης αφορά στην ταυτόχρονη προσαρμογή των θεωρητικά υπολογισμένων σημείων στα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα, για τις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες οξειδωτικής ατμόσφαιρας και είναι, όπως στην πυρόλυση, η εξίσωση 4.7 :

$$O.F. = \sum_{k=1}^{N^{exp}} \sum_{i=1}^{N^p} \frac{\left(\frac{d(\frac{m}{m_o})}{dt} (t_i) - \frac{d(\frac{m}{m_o})}{dt} (t_i) \right)^2}{N^p(k) \cdot h(k)^2}$$

όπου:

OF: η αντικειμενική συνάρτηση

N^{exp}: αριθμός πειραμάτων διαφορετικής οξειδωτικής ατμόσφαιρας

N^p: αριθμός πειραματικών σημείων (i=1...N^p) ενός πειράματος k

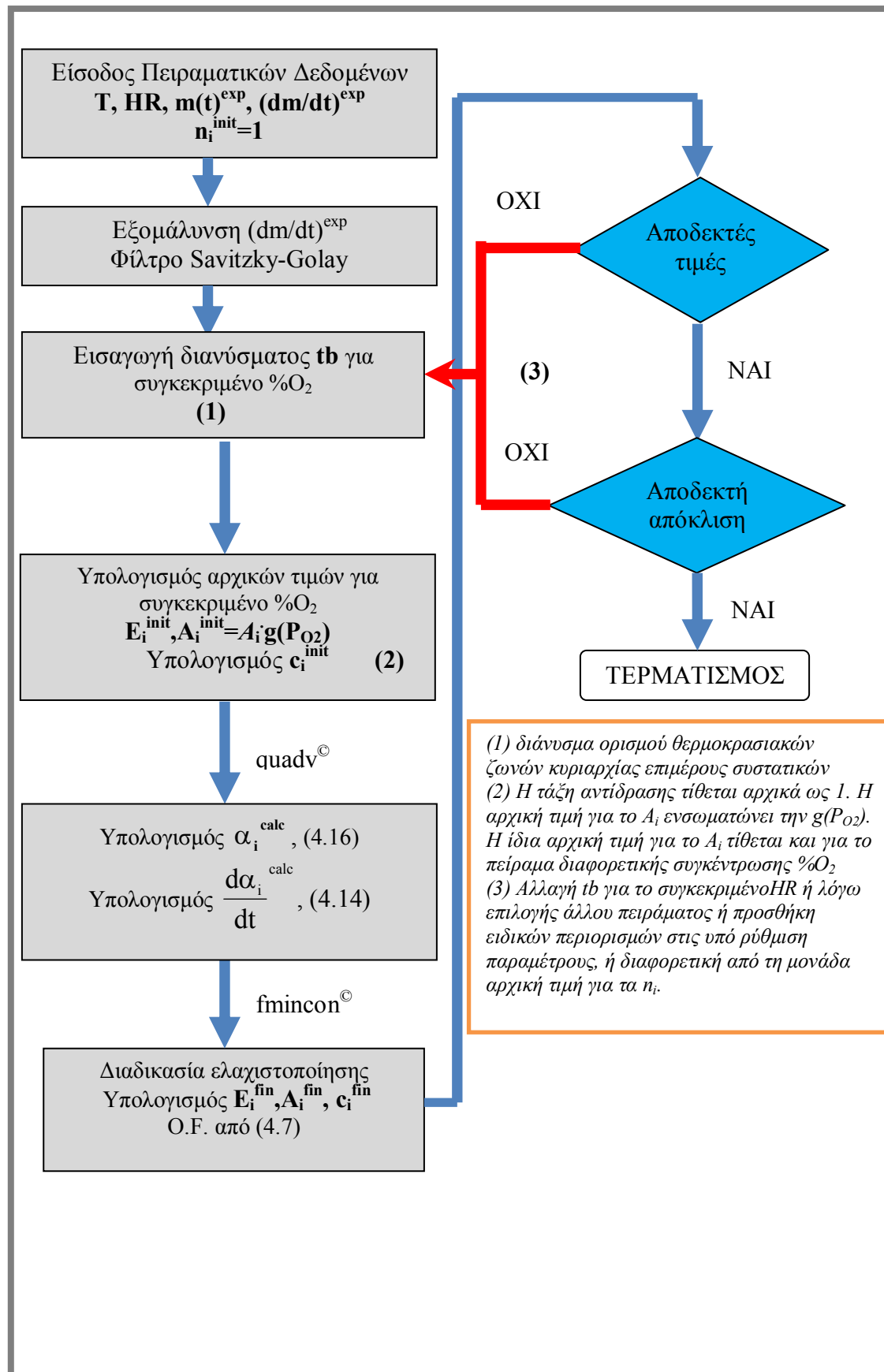
h(k): μέγ. ρυθμός καύσης για το k πείραμα = $\max(\frac{d(m/m_o)}{dt})_k$

$$\frac{dm/m_o^{calc}}{dt} : \text{θεωρητικός (από το μοντέλο) ρυθμός καύσης}$$

$$\frac{dm/m_o^{exp}}{dt} : \text{πειραματικός ρυθμός καύσης}$$

Οι προς ρύθμιση μεταβλητές για την ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης (ανά συστατικό) είναι: η ενέργεια ενεργοποίησης, E_i , η τάξη αντίδρασης, n_i , ο στοιχειομετρικός συντελεστής, c_i , η τάξη αντίδρασης ως προς τη μερική πίεση του οξυγόνου, ν και ο προεκθετικός παράγοντας A_i . Οι παράμετροι αυτοί τέθηκαν κοινές για τα πειράματα με τις διαφορετικές συγκεντρώσεις οξυγόνου, δεδομένων της ασθενούς εξάρτησης ιδιαίτερα του ποσοστού τέφρας αλλά και του πλάτους των θερμογραφημάτων από το ποσοστό O_2 που μετέχει στην αντίδραση. Επιπλέον, για το ζήτημα της ουσιαστικής εξάρτησης της αντιδραστικότητας από τον ίδιο παράγοντα, η μεταβολή στη συνάρτηση $g(P_{O_2})$ με τη συγκέντρωση του οξυγόνου απεδείχθη ότι μπορεί να αποτυπώσει στο μοντέλο την εξάρτηση αυτή, χωρίς να χρειάζεται να μεταβάλλεται ο προεκθετικός παράγοντας.

Τέλος, για τους ίδιους λόγους που αναφέρονται και στην περίπτωση της πυρόλυσης, ως αλγόριθμος για την ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης επιλέχθηκε η ενσωματωμένη υπορουτίνα `fmincon` της Matlab[®].



Διάγραμμα 4.11. Διάγραμμα ροής του προτεινόμενου αλγορίθμου για το μοντέλο καύσης των εξανθρακωμάτων βιομάζας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

5.1. Χημικός Χαρακτηρισμός Δειγμάτων Βιομάζας και Τεφρών

5.1.1 Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση των υπό εξέταση δειγμάτων βιομάζας παρουσιάζεται στον παρακάτω Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1. Προσεγγιστική ανάλυση δειγμάτων (% επί ξηρού)

ΔΕΙΓΜΑ	Υγρασία [*]	Πτητικά	Μόνιμος Άνθρακας	Τέφρα
Λυματολάσπη CF	11.3 (79.9 ^{**})	60.9	11.8	27.4
Ζωϊκά Απόβλητα CF	2.0	58.7	9.3	32.0
Πυρηνόξυλο	5.3	73.6	19.3	7.1
Κλαδιά Ελιάς	7.8	79.4	17.1	3.5
Κληματίδες	6.6	77.9	19.1	3.0
Στέμφυλα	7.0	72.0	13.3	14.7
Λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	15.9 (85.1 ^{**})	63.6	12.8	23.6
Αστικά Στερεά Απορρίμματα	6.5 (56.2 ^{**})	73.6	0.5	25.9

^{*} αεροξηραθέν

^{**} ως έχει

Η υγρασία των δειγμάτων από τις δύο λυματολάσπες, όπως αυτή καταγράφεται “in situ” είναι υψηλή, αν και αναμενόμενη. Οι τιμές αυτές θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για τους υπολογισμούς του ενεργειακού δυναμικού, με βάση τις παραγόμενες “in situ” ποσότητες στους βιολογικούς καθαρισμούς. Οι τιμές της υγρασίας επί των αεροξηραθέντων δειγμάτων λυματολάσπης (έως 15.7%) κρίνονται πάντως διαχειρίσιμες για τις θερμικές διεργασίες μετατροπής της βιομάζας, ενώ για τα υπόλοιπα ξυλώδη δείγματα και τα στερεά απορρίμματα είναι χαμηλές (Βάμβουκα, 2009).

Οι τιμές των πτητικών συστατικών για όλα τα υπό εξέταση δείγματα βιομάζας κυμαίνονται στο εύρος που απαντάται στη βιβλιογραφία για παρόμοια είδη βιομάζας, ξυλώδη/αγρωστώδη, λυματολάσπες, αστικά απορρίμματα και ζωικά απόβλητα τύπου “meat and bone meal”. (Βάμβουκα, 2009; Vassilev et.al., 2010; Vamvuka και Kakaras, 2011; Vamvuka και Saxioni, 2012; Magdziarz και Werle, 2014; Phyllis Biomass Database, [5.1]). Από τα υπό εξέταση δείγματα, τα ξυλώδη έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πτητικά, εντός πάντως των συνηθισμένων ορίων τιμών που συναντώνται σε αυτά τα είδη βιομάζας (Vassilev et.al., 2015). Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε πτητικά των ξυλωδών δειγμάτων εξηγεί και την υψηλότερη

αντιδραστικότητα τους σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα της διατριβής, παραμένοντας πάντως μέσα στα όρια για την επίτευξη ικανοποιητικής και ελεγχόμενης ρύθμισης των διεργασιών καύσης ή και αεριοποίησης (Vamvuka και Kakaras, 2011).

Η τέφρα των ξυλωδών δειγμάτων της διατριβής θεωρείται (και αναμενόταν) χαμηλή, για τα στέμφυλα θεωρείται μεσαίου επιπέδου, ενώ για τα υπόλοιπα δείγματα είναι υψηλή, καθιστώντας τα καύσιμα αυτά σαφώς υποδεέστερα σε σχέση με τα υπόλοιπα, από απόψεως τόσο περιβαλλοντικής όσο και τεχνολογικών δυσκολιών θερμικής μετατροπής τους, ενώ ταυτόχρονα ελαττώνει τη θερμογόνο δύναμή τους. Περαιτέρω ποιοτικός έλεγχος και αξιολόγηση της τέφρας για τον τρόπο σύνδεσης των ανόργανων συστατικών στη βιομάζα απαιτείται πάντως για αναλυτικότερα συμπεράσματα και αναλύεται παρακάτω.

Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζεται η στοιχειακή ανάλυση των υπό εξέταση δειγμάτων βιομάζας.

Πίνακας 5.2. Στοιχειακή ανάλυση και θερμογόνος δύναμη δειγμάτων (% επί ξηρού)

ΔΕΙΓΜΑ	C	H	N	S	O	Cl	ΑΘΔ* (MJ/kg)
Λυματολάσπη CF	43.3	6.5	4.3	1.15	17.3	0.08	18.0
Ζωϊκά Απόβλητα CF	35.2	5.0	8.5	0.51	18.8	0.01	15.6
Πυρηνόξυλο	49.7	6.6	2.0	0.33	34.2	0.06	20.8
Κλαδιά Ελιάς	48.6	6.3	0.4	0.03	41.1	0.07	19.2
Κληματίδες	46.4	6.2	0.9	0.06	43.5	0.01	18.6
Στέμφυλα	49.2	6.6	2.5	0.45	26.5	0.01	20.8
Λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	35.0	6.1	4.5	1.70	28.9	0.01	14.8
Αστικά Στερεά Απορρίμματα	38.6	5.8	1.5	0.31	27.9	0.32	15.6

* Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη

Από απόψεως θερμογόνου δύναμης, τα μελετώμενα είδη βιομάζας έχουν παρόμοιο θερμικό περιεχόμενο με αυτό ενός υποασφαλτούχου γαιάνθρακα (για τα ξυλώδη δείγματα) ή ενός λιγνίτη για τα μη ξυλώδη πλην της λυματολάσπης CF. (Βάμβουκα, 2002). Τα ξυλώδη δείγματα έχουν σαφώς μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη από τα υπόλοιπα, κάτι που οφείλεται τόσο στο υψηλότερο συγκριτικά ποσοστό άνθρακα, όσο και στη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε τέφρα. Σε ενδιάμεση κατάσταση βρίσκεται η λυματολάσπη CF με αξιοσημείωτη για το είδος της θερμογόνο δύναμη, οφειλόμενη στο ανεβασμένο ποσοστό άνθρακα σε συνδυασμό με τη χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο.

Σε ό,τι αφορά στην περιεκτικότητα σε *θείο*, τα δείγματα των κλαδιών ελιάς και των κληματίδων παρουσιάζουν πολύ χαμηλό περιεχόμενο και δεν αναμένεται να δημιουργηθούν προβλήματα είτε από διάβρωση είτε από εκπομπές SO_x κατά την καύση ή την συν-καύση τέτοιων καυσίμων (βλ. και Karampinis et.al., 2012). Σε πειραματική μελέτη -εργαστηριακής κλίμακας- καύσης κληματίδων σε αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, βρέθηκε ότι οι εκπομπές SO_2 από τα εν λόγω καύσιμα ήταν πολύ μικρές (Μερκουλίδη, 2014), σαφώς κάτω του επιτρεπτού ορίου. Σχετικά με τα όρια εκπομπών διαφόρων ρύπων από βιομηχανικές δραστηριότητες, γίνεται λόγος στην Ενότητα 2.3.2. Σε ό,τι αφορά στα δείγματα των στέμφυλων, του πυρηνόξυλου και των ζωικών αποβλήτων CF, οι τιμές του θείου είναι υψηλότερες του 0.2% (έως 0.51%) και θα πρέπει να διερευνηθεί η πιθανότητα δημιουργίας προβλημάτων από διάβρωση ή εκπομπές SO_x (Obernberger et.al., 2006; Runge et.al., 2013). Ωστόσο, σε πειραματική μελέτη -εργαστηριακής κλίμακας- καύσης στέμφυλων, πυρηνόξυλου και ζωικών αποβλήτων σε αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, βρέθηκε ότι οι εκπομπές SO_2 ήταν και σε αυτήν την περίπτωση πολύ μικρές (Μερκουλίδη, 2014; Παπάς, 2015; Vamvuka et.al., 2016). Σε ό,τι αφορά την πιθανότητα για αυξημένες εκπομπές SO_x , για τα δείγματα των δύο ιλύων (θείο 1.1% και 1.7%, πολύ περισσότερο του 0.2%), αυτή θεωρείται υπολογίσιμη και πιθανώς να απαιτηθούν είτε δευτερογενή μέτρα (τεχνολογίες) μείωσης εκπομπών, είτε μέτρα κατακράτησης του θείου, είτε συν-καύση με βιομάζα χαμηλότερης περιεκτικότητας σε θείο. Ωστόσο, αξίζει να επισημανθεί ότι για τη λυματολάσπη CF δεν ξεπέρασαν τα επιτρεπτά όρια στην αντίστοιχη μελέτη εργαστηριακής κλίμακας. Σε ό,τι αφορά σε θέματα διάβρωσης, εφόσον η αναλογία S:Cl στα τελευταία δείγματα είναι πολύ μεγαλύτερη του 4, ενώ επιπλέον η περιεκτικότητα σε χλώριο είναι μικρότερη από 0.1%, δεν αναμένεται να δημιουργηθούν προβλήματα από διάβρωση μέσω του γνωστού μηχανισμού απελευθέρωσης του χλωρίου, λόγω αντικατάστασής του στα αλκαλικά άλατα από το θείο ή ρίζες του (Ενότητα 2.3.2). Το ίδιο ισχύει σχετικά με την πιθανότητα διάβρωσης και για τα υπόλοιπα δείγματα, εκτός των αστικών στερεών απορριμμάτων στα οποία η αναλογία S:Cl είναι περίπου 1:1.

Σε ό,τι αφορά στην περιεκτικότητα σε *χλώριο*, δεν αναμένονται προβλήματα λόγω διάβρωσης ή λόγω εκπομπών HCl σε όλα τα δείγματα, πλην ίσως των αστικών στερεών απορριμμάτων, αφού η περιεκτικότητα σε χλώριο είναι μικρότερη από 0.1%. Τα στερεά απορρίμματα έχουν ελαφρώς αυξημένη περιεκτικότητα Cl (0.32%) συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα (αλλά και χαμηλή αναλογία S:Cl), κάτι που δίνει πιθανότητα διαβρωτικών φαινομένων ή εκπομπών HCl. Το χλώριο στα ΑΣΑ, δεδομένης της πλήρους απομάκρυνσης των πλαστικών από αυτά, δύναται να αποδοθεί στα απόβλητα από τις κουζίνες των νοικοκυριών και είναι περισσότερο ανόργανης φύσης, επομένως ευκολότερα εκχυλίσσιμο με το νερό (Ma et.al., 2010), γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση στο εκχυλισμένο δείγμα που δίνει ποσοστό χλωρίου 0.05%. Σε ό, τι αφορά στην πιθανότητα δημιουργίας διοξινών (PCDD/F), αν και ο μηχανισμός δημιουργίας αυτών των ενώσεων είναι πολύπλοκος

και οι ερευνητές δεν έχουν καταλήξει στην ύπαρξη σαφούς συσχέτισης με το περιεχόμενο χλώριο στο αρχικό καύσιμο, η τιμή αυτή του περιεχομένου χλωρίου στα ΑΣΑ θεωρείται οριακή (Obernberger et.al., 2006; Runge et.al., 2013) για την έναρξη δημιουργίας σχετικών προβλημάτων. Ο ρόλος του χλωρίου των δειγμάτων της διατριβής στη δημιουργία επικαθίσεων ειδικότερα, μελετάται στην Ενότητα 5.1.2.

Από τα υπό εξέταση είδη βιομάζας, μόνο τα κλαδιά ελιάς έχουν περιεκτικότητα σε άζωτο χαμηλότερη από 0.6%, που θεωρείται οριακή τιμή για προβλήματα συνδεδεμένα με υψηλότερες των ορίων εκπομπές NO_x (Obernberger et.al., 2006). Σύμφωνα με τους Runge et.al., 2013 (βλ. και Ενότητα 2.3.2), για τιμές περιεχομένου N άνω του 0.6% αλλά μικρότερες από 2.5% (που είναι η περίπτωση για τα δείγματα πυρηνόξυλου, κληματίδων, στέμφυλων και ΑΣΑ της παρούσας διατριβής) τα καύσιμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για καύση με τη χρήση συστημάτων σταδιακής παροχής αέρα, ενώ για συγκέντρωση μεγαλύτερη του 2.5% (υπόλοιπα καύσιμα διατριβής) πιθανώς να απαιτηθεί είτε η χρήση πιο «επιθετικής» τεχνολογίας απομείωσης εκπομπών, όπως είναι τα δευτερεύοντα μέτρα της εκλεκτικής καταλυτικής ή μη καταλυτικής αναγωγής, είτε η μίξη και συν-καύση με άλλα καύσιμα χαμηλότερου περιεχομένου σε άζωτο, είτε συνδυασμός των δύο. Το υψηλότερο ποσοστό αζώτου έχουν τα ζωικά απόβλητα CF, γεγονός όμως όχι ασύνηθες, αφού τέτοια υψηλά ποσοστά για παρόμοια είδη βιομάζας (meat and bone meal) έχουν καταγραφεί βιβλιογραφικά (Vassilev et.al., 2010). Στις αντίστοιχες πειραματικές μελέτες -εργαστηριακής κλίμακας- καύσης στέμφυλων, κληματίδων, πυρηνόξυλου, λυματολάσπης CF και ζωικών αποβλήτων CF (Μερκουλίδη, 2014 Παπάς, 2015) στον αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, βρέθηκαν τα εξής για τις εκπομπές NO_x: Για την καύση πυρηνόξυλου και λυματολάσπης CF, καθώς και μιγμάτων αυτών, κυμάνθηκαν σε επιτρεπτά επίπεδα. Οι εκπομπές NO_x της λυματολάσπης CF ήταν χαμηλότερες από του πυρηνόξυλου παρά την υψηλότερη περιεκτικότητα σε άζωτο, πιθανόν λόγω σχηματισμού άλλων ενώσεων αζώτου σε ανηγμένη μορφή. Οι εκπομπές καύσης μίγματος πυρηνόξυλου και ζωικών αποβλήτων σε αναλογία 9:1 αντίστοιχα, βρέθηκαν άνω των επιτρεπτών ορίων. Οι εκπομπές από την καύση των κληματίδων βρέθηκαν μειωμένες, ενώ για τα στέμφυλα άνω των επιτρεπόμενων ορίων. Για μίγματα των δύο τελευταίων καυσίμων οι εκπομπές NO_x παρέμειναν σε επιτρεπτά όρια μέχρι του ποσοστού 30% συμμετοχής των στέμφυλων.

5.1.2 Χημική και Ορυκτολογική Ανάλυση Τέφρας

Τα κύρια ανόργανα συστατικά της τέφρας που παρήχθη μετά από καύση των δειγμάτων βιομάζας στους 550°C παρουσιάζονται, εκφρασμένα κατά τον τυπικό τρόπο υπό μορφή οξειδίων, στον Πίνακα 5.3. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης είναι σε συμφωνία με αντίστοιχες αναλύσεις τεφρών παρόμοιων δειγμάτων βιομάζας (Jenkins et al., 1998; Vamvuka et.al., 2008; Βάμβουκα, 2009; Vassilev et.al., 2010; Vamvuka και Saxioni, 2011; Cascarosa et.al., 2012; Vassilev et.al., 2013; Magdziarz και Wilk, 2013; Biomass Database Phyllis, [5.1]; Biobib database, [5.2]).

Ταξινόμηση τέφρας

Στον Πίνακα 5.3. παρουσιάζεται επίσης η ταξινόμηση των τεφρών των δειγμάτων κατά το σύστημα κατηγοριοποίησης των Vassilev, Vassileva, Andersen και Baxter (Vassilev et.al., 2010; 2013; 2014) βασιζόμενο στη χημική ανάλυση των οξειδίων της τέφρας. Μέσα από μία εκτενή σειρά μελετών επισκόπησης της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης των τεφρών μιας μεγάλης σειράς διαφορετικών δειγμάτων/ειδών βιομάζας των εν λόγω ερευνητών, κατέστη δυνατή η ταξινόμηση των τεφρών με βάση την περιεκτικότητά τους στις τρεις ομάδες (group) οξειδίων που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη (εντός της ομάδας) μεταξύ τους συσχέτιση: i) $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{TiO}_2$ ii) $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{MnO}$ iii) $\text{K}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{SO}_3 + \text{Cl}_2\text{O}$. Οι προσδιοριζόμενες αυτές ομάδες οξειδίων είναι ενδεικτικές/αντιπροσωπεύουν την κυριαρχία της ύπαρξης ανόργανων συστατικών και φάσεων όπως, i) υαλωδών, Fe-Na-Ti πυριτικών, αλουμινοπυριτικών και υδροξειδίων ii) ανθρακικών, οξυ-υδροξειδίων και οξαλικών iii) K-φωσφορικών, θεικών και χλωριδίων, αντίστοιχα. Στο πλαίσιο αυτό διακρίνονται τέσσερις διαφορετικοί τύποι τεφρών βιομάζας, ανάλογα με τη σύστασή τους σε τριμερές διάγραμμα, που περιλαμβάνει στις κορυφές του τις τρεις ομάδες οξειδίων: α) τύπος S (κυριαρχία ομάδας οξειδίων i), β) τύπος C (κυριαρχία ομάδας οξειδίων ii) γ) τύπος K (κυριαρχία ομάδας οξειδίων iii) δ) τύπος CK (ενδιάμεση συμπεριφορά με συγκυριαρχία ομάδων ii,iii). Επιπλέον, διακρίνονται ανάλογα με την οξύτητα (εγγύτητα στη συγκέντρωση του group i συνεπάγεται υψηλή οξύτητα) έξι υπο-τύποι: S-HA, S-MA, C-MA, C-LA, K-MA και K-LA, όπου τα HA, MA, LA υποδηλώνουν αντίστοιχα υψηλή, μέση και χαμηλή οξύτητα.

Με την ταξινόμηση αυτή δίνεται η δυνατότητα για την πρόβλεψη, σε προκαταρκτικό επίπεδο, παραγόντων που σχετίζονται α) με τις ποικίλες δυνητικές χρήσεις, αλλά και τη διαχείριση της παραγόμενης τέφρας β) με την πρόβλεψη της επίδρασης της τέφρας σε διεργασίες καύσης από τεχνολογικής απόψεως (διάβρωση, επικαθίσεις κλπ.), γ) περιβαλλοντικούς κινδύνους και θέματα υγείας σχετιζόμενους και με την ύπαρξη, το περιεχόμενο και την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων κλπ.

Πίνακας 5.3. Χημική ανάλυση και ταξινόμηση τέφρας δειγμάτων βιομάζας (550°C)

ΔΕΙΓΜΑ	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃	Ταξινόμηση ^(*)
Λυματολάσπη CF	10.0	3.0	2.0	0.14	0.04	26.2	3.1	12.3	22.8	3.3	9.6	CK
Ζωικά Απόβλητα CF	2.8	2.7	0.3	-	-	44.5	1.7	9.3	31.3	4.3	0.9	CK
Πυρηνόξυλο	8.3	2.6	1.8	0.01	-	22.3	21.3	6.5	10.3	-	3.5	CK
Κλαδιά Ελιάς	4.9	3.3	1.0	0.05	0.02	28.6	19.1	2.7	8.5	0.5	1.8	CK
Κληματίδες	1.4	0.2	0.2	0.2	0.01	22.3	20.1	9.1	7.8	1.8	3.2	CK
Στέμφυλα	4.2	3.3	0.8	0.05	0.03	17.0	34.1	3.3	9.7	0.4	6.3	K-LA
Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	13.0	7.1	12.6	0.05	-	21.1	5.5	5.8	25.7	-	6.0	CK
ΑΣΑ	21.7	3.6	2.4	0.03	0.1	34.1	5.8	3.5	2.4	3.1	1.6	C-MA

(*) κατά Vassilev et.al 2010, 2013, 2014

Πίνακας 5.4. Δείκτες τάσης επικαθίσεων/επισκωριάσεων των δειγμάτων

ΔΕΙΓΜΑ	R _{b/A}	R _{b/A+P}	AI	F _u
Λυματολάσπη CF	3.6	5.3	0.97	23.0
Ζωικά Απόβλητα CF	11.8	18.0	1.18	68.3
Πυρηνόξυλο	4.8	5.7	0.72	101.4
Κλαδιά Ελιάς	6.4	7.5	0.36	127.5
Κληματίδες	33.2	38.1	0.35	727.7
Στέμφυλα	7.4	8.7	2.43	254.7
Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	2.2	3.5	0.89	12.5
ΑΣΑ	1.9	2.0	1.47	17.1

Πίνακας 5.5. Ορυκτολογική ανάλυση τεφρών των δειγμάτων

Ορυκτολογικές Φάσεις	ΔΕΙΓΜΑ							
	Λυμ/λάσπη CF	Ζωϊκά Απόβλητα CF	Πυρηνόξυλο	Κλαδιά Ελιάς	Κληματίδες	Στέμφυλα	Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	ΑΣΑ
Χαλαζίας SiO_2 (Δ)	++		++	+		+	++	+++
Ασβεστίτης CaCO_3 (Δ)	+++		++	+++	++	+++	++	+++
Ανυδρίτης CaSO_4 (Δ)	++		+	+		+	+	+
Οξειδίο ασβεστίου, CaO (Δ)	+						+	
Γουιτλοκίτης $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$	++	+					+++	
Περίκλαστο MgO (Δ)			+		+			
Αιματίτης Fe_2O_3 (Δ)	+		+			+	++	
Φαιρχιλντίτης $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ (Ε)	+		+++	++	++	++		
Ροδολικοΐτης FePO_4	++							
Υδροξυαπατίτης $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (Δ)		+++	++	+				+
Φθοροαπατίτης $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} \cdot 94\text{Cl}$ (Δ)					++	+		
Σιδηρίτης FeCO_3				+				
Φωσφορικό ασβέστιο νάτριο NaCaPO_4 (Ε)		++						
Δολομίτης $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$ (Δ)			++	+	+	+		
Μικροκλινής KAlSi_3O_8 (Ε)			+			+		+
Νταυσονίτης $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$			+					

Πίνακας 5.5 (συνέχεια)

Ορυκτολογικές Φάσεις	Λυμ/λάσπη CF	Ζωϊκά Απόβλητα CF	Πυρηνόξυλο	Κλαδιά Ελιάς	Κληματίδες	Στέμφυλα	Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	ΑΣΑ
Πορτλαντίτης $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Δ)								+
Συλβίτης KCl (Ε)		+	+			+		+
Φερροπαργασίτης $\text{NaCa}_2\text{Fe}_4\text{AlSi}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$				+				
Αρκανίτης K_2SO_4 (Ε)			++		++	++		
Αλβίτης ασβεστίου $(\text{Na},\text{Ca})(\text{AlSi})_4\text{O}_8$ (Ε)					+			
Αλίτης καλίου $\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{Cl}$ (Ε)					+	+		
Στρονβίτης $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$						+		
Γιανσίτης $\text{CaMn}_2\text{Fe}_5\text{Mg}_2\text{Al}_2$ $(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$							+	
Διάσπορο $\text{AlO}(\text{OH})$ (Δ)							+	
Αφθιταλίτης $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$								+
Μοσχοβίτης $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Ε)								+
Τάλκης $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$								+
Μαγνησίτης MgCO_3						+		+

(*) Δ: συμβολίζονται όσες φάσεις είναι δύστηκτες

Ε: συμβολίζονται όσες φάσεις είναι εύτηκτες

(**) +++ πολύ, ++ μέτριο, + λίγο

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.3, οι τέφρες όλων των ξυλωδών δειγμάτων ταξινομούνται ως CK, ενώ το ίδιο ισχύει και για τις τέφρες της λυματολάσπης CF και των ζωικών αποβλήτων CF. Η τέφρα της άλλης λυματολάσπης Ε.Ε.Λ.Χ. κατατάσσεται στις παρυφές της κατηγορίας CK (στο όριο με την K-LA), ενώ αυτές των στέμφυλων και των ΑΣΑ διαφοροποιούνται από τις υπόλοιπες κατατασσόμενες ως K και C-LA, αντίστοιχα. Περαιτέρω πληροφορίες για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς των τεφρών των δειγμάτων της διατριβής, βάσει αυτής της ταξινόμησης δίνονται παρακάτω.

Ξυλώδη δείγματα και στέμφυλα

Σε ό,τι αφορά στα ξυλώδη δείγματα (*πυρηνόξυλο, κλαδιά ελιάς, κληματίδες*), αξιοσημείωτη είναι η περιεκτικότητα της τέφρας σε ασβέστιο (Ca) και κάλιο (K), θρεπτικά συστατικά γνωστά για την παρουσία τους στα βελτιωτικά εδάφους και τα λιπάσματα (Steenari και Lindqvist, 1997; Vamvuka et.al., 2010; Vamvuka και Sfakiotakis, 2010), με τις περιεκτικότητες να κυμαίνονται στο εύρος 17.0-28.8% και 19.3-34.1% αντίστοιχα, αναλόγως του εκάστοτε δείγματος. Η ύπαρξη υψηλής περιεκτικότητας σε κάλιο δεν είναι ο κανόνας, ωστόσο συναντάται σε διάφορες κατηγορίες ξυλωδών δειγμάτων βιομάζας (Vassilev et.al., 2010) και ιδίως εκεί όπου υπάρχει ταχεία ετήσια ανάπτυξη της βιομάζας (Miles et.al., 1996). Αντιθέτως, τα υψηλά ποσοστά Ca είναι χαρακτηριστικό των ξυλωδών ειδών βιομάζας, λόγω του φυσικού περιεχομένου Ca στο ξύλο (Vamvuka et.al., 2008; Vassilev et.al., 2010). Σε χαμηλότερα, αλλά υπολογίσιμα επίπεδα για τις ιδιότητες της τέφρας των ξυλωδών βιομαζών, βρίσκεται ο φώσφορος, το τρίτο στοιχείο-θρεπτικό συστατικό περιεχόμενο στα ξυλώδη είδη βιομάζας, που κυμαίνεται σε περιεκτικότητα από 7.8-10.3%. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις της τέφρας σε αργίλιο και σίδηρο δείχνουν ότι τα στοιχεία αυτά αποτελούν έμφυτο χαρακτηριστικό της σύστασης των συγκεκριμένων δειγμάτων και όχι τυχαία πρόσμιξη/επιμόλυνση από συστατικά εδάφους, άργιλο, άμμο κλπ. (Vamvuka et.al., 2010; Miles και Wheeler, 1996). Πολύ χαμηλές, αλλά συχνά απαντώμενες σε παρόμοιες κατηγορίες ξυλωδών βιομαζών (Vassilev et.al., 2010), είναι οι συγκεντρώσεις σε πυρίτιο, ενδεικτικό και αυτό της μη επιμόλυνσης από αργιλικά υλικά ή υλικά εδάφους κλπ. Σε ό,τι αφορά στα *στέμφυλα*, η αναλογία των ανοργάνων συστατικών της τέφρας παρουσιάζει ομοιότητες με αυτή των ξυλωδών δειγμάτων, με τη βασική διαφορά να είναι η κατά πολύ αυξημένη περιεκτικότητα σε κάλιο που ανέρχεται στο 34.1% και η χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ασβέστιο. Το γεγονός αυτό ταξινομεί και την τέφρα των στέμφυλων στη διαφορετική κατηγορία K (κυριαρχία K-φωσφορικών) έναντι της τέφρας των ξυλωδών δειγμάτων (CK). Η αυξημένη περιεκτικότητα σε κάλιο είναι χαρακτηριστικό των στέμφυλων και έχει καταγραφεί στην τέφρα τους σε παραπλήσιες συγκεντρώσεις σε μία από τις ελάχιστες μελέτες θερμικής μετατροπής στέμφυλων που υπάρχουν στη βιβλιογραφία (Eyck και Ashman, 2010).

Σε ό,τι αφορά στην ορυκτολογική ανάλυση των παραγόμενων μετά από καύση στους 550°C τεφρών των δειγμάτων της Ενότητας αυτής, τα σχετικά ακτινογραφήματα

περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD), παρουσιάζονται στο Παράρτημα της διατριβής. Τα αποτελέσματα της κατανομής των στοιχείων της τέφρας στις διάφορες ορυκτολογικές φάσεις αποτυπώνονται στον Πίνακα 5.5. Η κατανομή του καλίου στην τέφρα των ξυλωδών δειγμάτων κυριαρχείται από την ύπαρξη ανθρακικών και θεικών στη μορφή του φαιρχιλντίτη (χαμηλό σημείο τήξης στους 815°C) και του αρκανίτη, με εξαίρεση για τον τελευταίο, του δείγματος των κλαδοδεμάτων ελιάς. Ο αρκανίτης (K_2SO_4) έχει χαμηλό σημείο τήξης (στους 1070°C εφόσον δεν διασπαστεί πρωτότερα) και θεωρείται από τις κυρίαρχες ενώσεις που συμβάλλουν, μεταξύ άλλων, στο πρόβλημα των επικαθίσεων σε μονάδες καύσης βιομάζας (Garba et.al., 2012). Λόγω των πολύ μικρών ποσοτήτων χλωρίου στα ξυλώδη δείγματα βιομάζας, μόνο στο πυρηνόξυλο ανιχνεύεται κάλιο σε μικρές ποσότητες υπό τις μορφές του συλβίτη που είναι πτητικός με χαμηλό σημείο τήξης ($\Sigma.T=770-790^\circ C$) και συμβάλλει στα φαινόμενα αποθέσεων/επικαθίσεων ή/και διαβρώσεων, και του μικροκλινούς, K-αργιλοπυριτικό ορυκτό σχετιζόμενο με τη δημιουργία ευτηκτικών χαμηλού σημείου τήξεως με πιθανή επομένως δημιουργία προβλημάτων επικαθίσεων (Vassilev et.al., 2014). Επιπλέον, θεικά υπό τη μορφή ανυδρίτη ($\Sigma.T=1450^\circ C$ εφόσον δεν έχει υποστεί πρωτότερα μετασχηματισμό όπως π.χ. αποθείωση) ανιχνεύονται σε μικρή ποσότητα στο πυρηνόξυλο και στα κλαδιά ελιάς. Η τέφρα των ξυλωδών δειγμάτων περιείχε σημαντικές ποσότητες Ca υπό τη μορφή του ασβεστίτη, ενώ ειδικά για το πυρηνόξυλο και τις κληματίδες σημαντική ποσότητα ασβεστίου ανιχνεύεται στη μορφή υδροξυαπατίτη και φθοροαπατίτη αντίστοιχα, φωσφορικά ορυκτά που συνδέονται με τη χρήση των λιπασμάτων (π.χ. $NH_4H_2PO_4$) στη γεωργία (Vamvuka et.al., 2007; Vamvuka et.al., 2014). Ο δολομίτης, ορυκτό χρησιμοποιούμενο και ως πρόσθετο για την αποφυγή επικαθίσεων και συσσωματώσεων σε αντιδραστήρες θερμικής μετατροπής της βιομάζας, ανιχνεύεται σε όλα τα ξυλώδη δείγματα και σε μεγαλύτερο βαθμό στο πυρηνόξυλο. Όλες οι προαναφερόμενες φάσεις που περιέχουν Ca έχουν υψηλά σημεία τήξεως ($\Sigma.T>1270^\circ C$). Το υψηλότερο περιεχόμενο Si που βρέθηκε κατά τη χημική ανάλυση στο πυρηνόξυλο, επιβεβαιώνεται και από την ορυκτολογική ανάλυση κατά την οποία το πυρίτιο φέρεται να είναι κυρίως υπό τη μορφή χαλαζία. Τέλος, το μαγνήσιο ανιχνεύεται, εκτός από τη μορφή του δολομίτη, και στη μορφή του περίκλαστου ($\Sigma.T=2800^\circ C$) στα δείγματα του πυρηνόξυλου και των κλαδοδεμάτων ελιάς. Σε ό,τι αφορά στα στέμφυλα, η ορυκτολογική ανάλυση της τέφρας τους παρουσιάζει ομοιότητες με αυτή των ξυλωδών δειγμάτων. Το υψηλό ποσοστό καλίου κατανέμεται κυρίως στις φάσεις του φαιρχιλντίτη (χαμηλό $\Sigma.T=815^\circ C$) και του αρκανίτη και, δευτερευόντως, του πτητικού συλβίτη, του μικροκλινούς και του αλίτη με κάλιο. Στα στέμφυλα, σε αντίθεση με τα ξυλώδη δείγματα, ανιχνεύεται σε μικρή συγκέντρωση και το μαγνήσιο υπό τη μορφή του στρουβίτη (με ιδιότητες θρεπτικών συστατικών για τη γεωργία) και του μαγνησίτη, ορυκτό που χρησιμοποιείται και ως πρόσθετο για την αποφυγή επικαθίσεων και συσσωματώσεων.

Μη ξυλώδη δείγματα

Υψηλά ποσοστά ασβεστίου (44.3%), μακράν υψηλότερα σε σχέση με όλα τα υπό εξέταση δείγματα της διατριβής, ανευρίσκονται στα ζωικά απόβλητα CF, ενώ σε υψηλή συγκέντρωση είναι και ο φώσφορος (31.6%). Η ταυτόχρονη ύπαρξη αυτών των στοιχείων σε υψηλή συγκέντρωση στα ζωικά απόβλητα CF δεν είναι τυχαία (Tan και Lagerkvist, 2011), καθώς το ασβέστιο είναι παρόν στα περιεχόμενα στο δείγμα οστά και πολύ συχνά διασυνδεδεμένο με το φώσφορο, κάτι που επιβεβαιώνεται και από την ορυκτολογική ανάλυση παρακάτω. Αντιθέτως, τα αλκάλια και κυρίως το κάλιο είναι σε πολύ χαμηλή (1.7% για το K) ή σχετικά χαμηλή (4.1% για το Na) συγκέντρωση, ενώ παρόμοια ισχύουν και για το πυρίτιο (2.6%). Παρόμοια συμπεράσματα συνάγονται από τη χημική ανάλυση των τεφρών στη *λυματολόαση CF*, σε ό,τι αφορά τη σχέση των περιεκτικοτήτων των ανοργάνων στοιχείων στην τέφρα, με τη διαφορά ότι το ασβέστιο είναι σε χαμηλότερη συγκέντρωση (26.2%), ενώ το πυρίτιο είναι αισθητά πιο αυξημένο (10.0%). Οι υπολογίσιμες ποσότητες μαγνησίου που περιέχονται στην τέφρα των δύο εν λόγω βιομάζων οφείλονται στο γεγονός ότι το Mg είναι στοιχείο της τέφρας βιομάζας που προέρχεται από τη χλωρίδα και δύναται λόγω της κινητικότητάς του να μεταφέρεται σε δέντρα και φυτά και από εκεί στην τροφική αλυσίδα των ζώων (Βάμβουκα, 2009). Όλα τα παραπάνω δεδομένα είναι σε συμφωνία με το εύρος των απαντώμενων στη βιβλιογραφία αναλύσεων τέφρας για το MBM και την προερχόμενη από τα ζώα βιομάζα (Vassilev et.al., 2010). Σε ό,τι αφορά στη *λυματολόαση E.E.Λ.Χ* (από το βιολογικό καθαρισμό Χανίων), παρουσιάζει σε αυξημένη περιεκτικότητα τα στοιχεία Ca, Fe, Al, και ιδιαίτερα το φώσφορο P (πιθανόν λόγω της χρήσης οικιακών απορρυπαντικών), αλλά και υπολογίσιμη περιεκτικότητα σε κάλιο, με όλες αυτές τις τιμές να είναι σε συμφωνία με μετρήσεις τέφρας άλλων ιλύων, όπως αυτές αποτυπώνονται στη βιβλιογραφία (Merino et.al., 2005; Lynn et.al., 2015). Τέλος, σε ό,τι αφορά στην τέφρα στα *αστικά απορρίμματα*, κυριαρχούν τα στοιχεία Ca, Si, K, Al, Mg, γεγονός που παρατηρείται σε γενικές γραμμές και βιβλιογραφικά, αν και θα πρέπει να τονιστεί ότι η σύσταση της τέφρας διαφέρει σημαντικά κατά περίπτωση στη βιβλιογραφία, (Becidan, 2007), εξαιτίας της μεταβαλλόμενης σύστασης των αστικών απορριμμάτων, είτε για λόγους επιλογής διαφορετικού κλάσματος απορριμμάτων προς μελέτη, είτε για λόγους χωρικής και δευτερευόντως χρονικής ανισοτροπίας.

Η κατανομή των ανοργάνων της τέφρας *λυματολόασης CF* στις διάφορες ορυκτολογικές φάσεις (Πίνακας 5.5) παρουσιάζει ομοιότητες με αυτήν της άλλης *λυματολόασης E.E.Λ.Χ*. Και στις δύο τέφρες, το πυρίτιο βρίσκεται στη μορφή του χαλαζία, που αποτελεί και σταθερή μορφή ως προς τη θερμοκρασία καύσης της τέφρας (Vassilev et.al., 2014), με υψηλό σημείο τήξεως ($\Sigma.T.=1670-1713\text{ }^{\circ}\text{C}$). Το ασβέστιο κυριαρχεί στις μορφές του ασβεστίτη και του γουιτλοκίτη μαγνησίου, ενώ στην τελευταία μορφή ορυκτού αντικατοπτρίζεται και ένα μέρος της υψηλής περιεκτικότητας των δύο τεφρών σε φώσφορο. Η αξιοσημείωτη περιεκτικότητα σε θείο των δύο ιλύων, συγκριτικά και με τα υπόλοιπα δείγματα, εντοπίζεται υπό τη μορφή του ανυδρίτη, ορυκτό με υψηλό $\Sigma.T.=1450^{\circ}\text{C}$, αλλά που έχει διαπιστωθεί ότι

δύναται να υπόκειται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε διάφορους μετασχηματισμούς, όπως κρυσταλλοποίηση, αποδόμηση, αντίδραση με χαλαζία και σχηματισμό ασβεστοπυριτικών με υψηλότερο σημείο τήξης (Vassilev et.al., 2013b). Οι διαφορές μεταξύ των δύο ιλύων εντοπίζονται στην ύπαρξη σε σημαντική ποσότητα φωσφόρου στη λυματολάσπη CF, υπό τη μορφή του ροδολικοΐτη, ενώ στην άλλη λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ, στη μορφή του γιανσίτη. Στα ζωικά απόβλητα CF, η κυριαρχία του φωσφόρου αποτυπώνεται στην αφθονία του υδροξυαπατίτη (Σ.Τ=1400 °C), το βασικό συστατικό των οστών στο οποίο είναι συνδεδεμένος με το ασβέστιο και αποτελεί σταθερή ένωση που δεν αποδομείται σε θερμοκρασίες ρευστοποιημένης κλίνης. (Fryda et.al., 2007). Ενωμένος φώσφορος με το ασβέστιο υπάρχει σε σημαντική ποσότητα στα ζωικά απόβλητα CF και υπό τη μορφή του φωσφορικού ασβεστίου-νατρίου. Τέλος στα αστικά απορρίμματα, το ασβέστιο και το πυρίτιο κυριαρχούν υπό τη μορφή του ασβεστίτη και χαλαζία αντίστοιχα, ενώ το κάλιο βρίσκεται υπό τη μορφή του μικροκλινούς, του αφθιταλίτη, ορυκτό με θερμοκρασία διάσπασης χαμηλότερη των 900 °C, του μοσχοβίτη (ορυκτό με παρόμοιες δυναμικές επικαθίσεων όπως ο μικροκλινής), αλλά και του συλβίτη, πιθανόν λόγω και της μικρής, αλλά μη αμελητέας ποσότητας χλωρίου στα ΑΣΑ.

Βαρέα μέταλλα

Στον παρακάτω Πίνακα 5.6 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα της τέφρας που παρήχθη εργαστηριακά (550°C) σε βαρέα μέταλλα-ιχνοστοιχεία:

Πίνακας 5.6. Περιεκτικότητα τέφρας σε ιχνοστοιχεία-βαρέα μέταλλα (mg/kg)

ΔΕΙΓΜΑ	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb	Co
Λυματολάσπη CF	21.2	50	342	4320	-	-	-	-	6.7
Ζωικά Απόβλητα CF	8.2	0.6	13.0	257	-	-	-	-	0.8
Πυρηνόξυλο	122	85	300	405	-	-	-	-	6.2
Κλαδιά Ελιάς	16.7	22.6	310	350	-	7.4	-	3.5	7.1
Κληματίδες	12.7	11.3	170	1579	-	-	-	2.7	1.7
Στέμφυλα	35.4	394	1029	238	-	-	-	8.2	-
Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	80.4	68.9	660	2461	3.5	-	-	508	-
ΑΣΑ	240	194	148	425	1.6	3.0	0.3	321	10.1

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι η σύσταση των βαρέων μετάλλων του Πίνακα 5.6 αφορά στην τέφρα που παρασκευάστηκε εργαστηριακά και η οποία διαφέρει από τις ιπτάμενες τέφρες και τέφρες πυθμένα των μονάδων καύσης, προσομοιώνει πάντως πολύ περισσότερο την τέφρα πυθμένα, που εν γένει ανευρίσκεται σε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό από την ιπτάμενη τέφρα. Παρόλα αυτά, η μελέτη αυτή μπορεί να αξιοποιηθεί ως προκαταρκτική εξέταση, ως ένας πρώτος οδηγός για την

αξιολόγηση της ποιότητας των υπό εξέταση δειγμάτων σε ό,τι αφορά τα ιχνοστοιχεία. Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων διακυμαίνονται στο εύρος τιμών που απαντάται στη βιβλιογραφία για παρομοίου είδους τέφρες βιομάζας, είτε παρασκευασμένες εργαστηριακά, είτε προερχόμενες από μονάδες καύσης (Alberta Environment, 2002; Κάρτσωνας, 2005; Thy et.al., 2008; Βάμβουκα, 2009; Vassilev et.al., 2014b; Biomass Database, [5.1]). Από τα δεδομένα του Πίνακα 5.6, για τις εξεταζόμενες τέφρες παρατηρείται ότι τα πολύ τοξικά στοιχεία Hg, As, και Cd είναι σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε όλα τα δείγματα, με την εξαίρεση ίσως του Cd στην περίπτωση των κλαδιών ελιάς. Το χρώμιο (Cr) είναι σε χαμηλά επίπεδα με την εξαίρεση την περίπτωση των ΑΣΑ, ενώ οι δύο λυματολάσπες είναι ιδιαίτερα εμπλουτισμένες σε ψευδάργυρο (Zn). Σε σημαντικές περιεκτικότητες ανευρίσκεται ο μόλυβδος στη λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ. και λιγότερο στα ΑΣΑ, καθώς αντίστοιχα και ο χαλκός Cu στα στέμφυλα και τη λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ. Ως μια εικόνα αποτίμησης των συγκεντρώσεων των μετάλλων στην τέφρα των υπό εξέταση δειγμάτων, παρατίθενται στον παρακάτω Πίνακα 5.7 τα επιτρεπόμενα όρια των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε ιλύ για χρήση στη γεωργία, σύμφωνα με την κοινοτική Οδηγία 86/278/ΕΕ η οποία έχει ενσωματωθεί στην ελληνική νομοθεσία (ΚΥΑ 80568/4225/91).

Πίνακας 5.7. Επιτρεπόμενα όρια συγκεντρώσεων ιλύων σε ιχνοστοιχεία-βαρέα μέταλλα για χρήση στη γεωργία

Μέταλλο	Όριο (ppm)
Cd	20-40
Cr	Cr(III): 500, Cr(VI): 10
Cu	1000-1750
Hg	16-25
Ni	300-400
Pb	750-1200
Zn	2500-4000

Με βάση τις τιμές του ανωτέρου πίνακα, οι συγκεντρώσεις όλων των μετάλλων στις τέφρες των υπό εξέταση δειγμάτων κρίνονται ως μη υψηλές, υπό την έννοια ότι είναι εντός των προαναφερόμενων ορίων.

Δεδομένου ότι όλες οι παραγόμενες τέφρες των υπό εξέταση δειγμάτων παρουσιάζουν ικανοποιητική συγκέντρωση σε θρεπτικά συστατικά Ca, P, K, Mg, (περαιτέρω εξέταση δύναται να προσφέρει πληροφορίες και για τη βιοδιαθεσιμότητα αυτών των συστατικών ως θρεπτικών), στον παρακάτω Πίνακα 5.8, παρουσιάζονται οι μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις σε βαρέα μέταλλα για χρήση τεφρών βιομάζας σε αγροτικές και δασικές εκτάσεις, με βάση υπάρχοντα νομοθετικά πλαίσια διαφόρων χωρών της Ευρώπης (στην Ελλάδα δεν υπάρχουν ακόμη αντίστοιχα πλαίσια). Στον ίδιο πίνακα παρατίθενται οι ελάχιστες συγκεντρώσεις σε θρεπτικά συστατικά για τη χρήση των τεφρών ως λιπασμάτων.

Όπως συμπεραίνεται από τις τιμές του ανωτέρω πίνακα, οι συγκεντρώσεις σε θρεπτικά συστατικά όλων των υπό εξέταση τεφρών είναι πολύ ικανοποιητικές για εφαρμογή σε αγροτικές και δασικές χρήσεις γης. Επιπλέον, συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των μετάλλων των υπό εξέταση τεφρών με τις τιμές του ανωτέρω πίνακα, συμπεραίνεται ότι: α) το As και ο Hg είναι εντός των επιτρεπόμενων ορίων για όλα τα δείγματα, β) το Cd μόνο των κλαδιών ελιάς θεωρείται υψηλό για τη νομοθεσία των χωρών σε ό,τι αφορά χρήσεις αγροτικές), γ) Το Cr μόνο των ΑΣΑ (κυρίως) και του πυρηνόξυλου (δευτερευόντως) θα μπορούσε να θεωρηθεί υψηλό για τη νομοθεσία μερικών από τις χώρες αυτές, ενώ το ίδιο ισχύει και για το Ni σε ό,τι αφορά τα στέμφυλα (πρωτίστως) και τα ΑΣΑ (δευτερευόντως), δ) ο Pb των ΑΣΑ θεωρείται υψηλός για τη νομοθεσία όλων των χωρών και για κάθε χρήση, ε) ο Zn θεωρείται θρεπτικό συστατικό ιδιαίτερα στη Γερμανία, ωστόσο τα επιτρεπόμενα όρια στις άλλες χώρες υπερβαίνονται, σε ό,τι αφορά κυρίως την αγροτική χρήση για τα υπό εξέταση δείγματα τεφρών των δύο ιλύων, στ) ο Cu των στέμφυλων και της λυματολάσπης Ε.Ε.Λ.Χ. ξεπερνά τα νομοθετικά όρια των περισσότερων χωρών.

Πίνακας 5.8. Νομοθεσία διαφόρων χωρών της Ευρώπης για χρήση τέφρας βιομάζας ως λίπασμα σε αγροτικές και δασικές χρήσεις γης (Eijk et.al., 2012)

Θρεπτικά (%min)	Γερμανία	Αυστρία (A/B)	Δανία	Σουηδία	Φινλανδία(ΑΓΡ/ΔΑΣ)
Ca	15 (CaO)			12.5	10/6
K	3(K ₂ O)			3	-/2 (K+P)
Mg				1.5	
P	2(P ₂ O ₅)			0.7	-/2 (K+P)
Zn	3			0.05	
Μέταλλα (mg/kg max)					
As	40	20/20		30	25/40
B				800	
Cd	1.5	5/8	5/20	30	2.5/25
Cr(tot)		150/250	100	100	300/300
Cr(VI)	2				
Cu		200/250		400	600/700
Hg	1		0.8	3	1.0/1.0
Ni	80	150/200	60	70	100/150
Pb	150	100/200	120/250	300	100/150
Ti	1				
V				70	
Zn		1200/1500		7000	1500/4500

Πρέπει να επισημανθεί ότι η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων καθ'αυτή, δεν αρκεί για να διασφαλιστεί ότι η απόθεση της τέφρας (π.χ. σε ΧΥΤΑ) δεν είναι επικίνδυνη περιβαλλοντικά και κατ' επέκταση επιτρεπτή νομικά, αν δε διερευνηθεί η βιοδιαθεσιμότητα/κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος μέσω δοκιμών έκπλυσης, που εξαρτάται και από τον τρόπο σύνδεσης των μετάλλων στις φάσεις εντός της τέφρας (Vassilev et.al., 2013). Υπό αυτό το πρίσμα, στην Ελληνική νομοθεσία έχει υιοθετηθεί και ενσωματωθεί η ευρωπαϊκή Οδηγία 2003/33/EK για την απόθεση της τέφρας που προβλέπει συγκεκριμένες οριακές τιμές συγκεντρώσεων έκπλυσης βαρέων μετάλλων. Ο προβλεπόμενος βάσει της σύστασης των τεφρών σε οξείδια (αλλά και βάσει της μέτρησης του pH στα εξανθρακώματα των δειγμάτων, βλ.Ενότητα 5.3.2) αλκαλικός χαρακτήρας όλων των υπό εξέταση τεφρών αναμένεται να συμβάλλει θετικά στην ακινητοποίηση στοιχείων όπως τα Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn (Vamvuka και Sfakiotakis., 2010; Vassilev et.al., 2013), ενώ αντιθέτως ενθαρρύνει την απελευθέρωση των λεγόμενων οξυ-ανιονικών στοιχείων όπως As, Cr, Mo, Se (Vassilev et.al., 2013), μερικά εκ' των οποίων έχουν μετρηθεί και είναι έτσι και αλλιώς ήδη σε πολύ χαμηλή (As) ή χαμηλή περιεκτικότητα (Cr χαμηλό για όλα εκτός από ΑΣΑ και πυρηνόξυλο).

Ισχύουσες στρατηγικές για τη διαχείριση των τεφρών από βιομάζα στην Ευρώπη (Eijk et.al., 2012) αποτελούν κυρίως η χρήση τους σε δασικές και αγροτικές εκτάσεις για τη λιπασματική τους δράση και τη δράση τους στην εξουδετέρωση της οξύτητας των εδαφών (liming agent). Η χρήση τέφρας ως πρόσθετο στην παραγωγή τσιμέντου είναι μία άλλη ευρέως διαδεδομένη πρακτική για τη χρήση των τεφρών, αλλά δεν είναι προς το παρόν επιτρεπτή νομικά στην Ευρώπη, όταν η τέφρα προέρχεται από μονάδες καύσης γαιάνθρακα-βιομάζας με τη βιομάζα, αν είναι ξυλώδης να υπερβαίνει το 20% ή αν είναι αστικά απορρίμματα ή ζωικά απόβλητα το 3% και 2%, αντίστοιχα. Αλλά ακόμα και αν αποτιμηθούν οι παράμετροι που περιγράφει το ευρωπαϊκό νομικό πλαίσιο για τη χρήση τέφρας ως πρόσθετο στην παραγωγή τσιμέντου (π.χ. για την ιπτάμενη τέφρα το πρότυπο EN-450), οι συγκεντρώσεις των οξειδίων των υπό εξέταση εργαστηριακά παρασκευασμένων τεφρών (άθροισμα πυριτίου, αλουμινίου και σιδήρου, άθροισμα αλκαλίων) είναι εκτός των προδιαγραφών του EN-450, σε ό, τι αφορά τουλάχιστον στο απαιτούμενο άθροισμα πυριτίου, αλουμινίου και σιδήρου, καθώς και στο αντίστοιχο απαιτούμενο άθροισμα αλκαλίων. Άλλες πιθανότερες *δυναμικές* χρήσεις των τεφρών προς διερεύνηση, βάσει της ταξινόμησης τεφρών (Πίνακας 5.3) είναι οι εξής: i) για τις τέφρες τύπου CK (όλα τα δείγματα εκτός στέμφυλων και ΑΣΑ) α) για την εξουδετέρωση όξινων νερών και αποβλήτων (εξυγίανση/αποκατάσταση ορυχείων), β) την ανάκτηση φωσφόρου για τη βιομηχανία, γ) στην οδοποιία, δ) στην παραγωγή συγκολλητικών οικοδομικών υλικών χαμηλής αντοχής (π.χ. κονιάματα, τοιχοποιίες κλπ). ii) για τις τέφρες τύπου K-LA (στέμφυλα): α) στην παραγωγή υάλου, υαλοκεραμικών, β) στην παραγωγή γυψοσανίδων γ) στην παραγωγή μονωτικών δ) στην παραγωγή φαρμακευτικών προϊόντων ε) για την ανάκτηση ορισμένων διαλυτών ιχνοστοιχείων/μετάλλων στ) για την ανάκτηση φωσφόρου για τη βιομηχανία, iii) για τις τέφρες τύπου C-MA (ΑΣΑ): α) στην παραγωγή συγκολλητικών οικοδομικών υλικών χαμηλής αντοχής (π.χ.

κονιάματα, τοιχοποιίες κλπ), β) στην οδοποιία γ) για την εξουδετέρωση όξινων νερών και αποβλήτων (εξυγίανση/αποκατάσταση ορυχείων), δ) σύνθεση Ca-Mg-πυριτικών (π.χ. βολλαστονίτης).

5.1.3 Τάση Επικαθίσεων των Δειγμάτων ως Καυσίμων

Για την αποτίμηση της τάσης επικαθίσεων (fouling ή slagging) των υπό εξέταση δειγμάτων βιομάζας κατά την ενδεχόμενη καύση τους σε διάφορους καυστήρες ή κλιβάνους υπολογίστηκαν οι ευρέως διαδεδομένοι στη βιομηχανία δείκτες επικαθίσεων, που στηρίζονται στη χημική ανάλυση της τέφρας των καυσίμων. Του υπολογισμού των δεικτών αυτών, προηγείται παρακάτω μια βιβλιογραφική επισκόπηση και κριτική αποτίμηση της χρήσης και της ερμηνείας τους, για την εξαγωγή ορθότερων συμπερασμάτων για την τάση επικαθίσεων δειγμάτων βιομάζας.

Οι δείκτες επικαθίσεων, με τους οποίους καθίσταται δυνατή σε προκαταρκτικό τουλάχιστον επίπεδο η αποτίμηση της τάσης ενός στερεού καυσίμου να δίνει επικαθίσεις, αναπτύχθηκαν αρχικά για την αποτίμηση της εν λόγω τάσης των γαιανθράκων, αλλά εφαρμόζονται με κατάλληλες μετατροπές και σε άλλα στερεά καύσιμα, όπως η βιομάζα ή σε μίγματα βιομάζας-γαιανθράκων. 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 (Loo and Korpejan, 2008; Melissari, 2014). Οι κυριότεροι χρησιμοποιούμενοι στη βιβλιογραφία δείκτες επικαθίσεων (Miles και Wheeler 1996; Carpenter 1998; Jenkins et.al., 1998; Vamvuka et.al., 2008; Kupka et.al., 2008; Dunnu et.al., 2010; Vamvuka et.al., 2010; Dyjakon, 2012; Vamvuka et.al., 2014; Zhu et.al., 2014; Rizvi et.al., 2015; Febrero et.al., 2015; Gudka et.al., 2016) είναι οι κάτωθι:

Λόγος βασικών/όξινων οξειδίων:

$$R_{b/A} = \frac{\%(Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)}{\%(SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2)} \quad (5.1)$$

Τροποποιημένος λόγος βασικών/όξινων οξειδίων:

$$R_{b/A+P} = \frac{\%(Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O + P_2O_5)}{\%(SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2)} \quad (5.2)$$

Δείκτης βασιζόμενος στο λόγο $R_{b/A}$, λαμβάνοντας υπόψη τα αλκάλια των βιομαζών

$$F_u = \frac{\%(Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)}{\%(SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2)} \cdot \%(Na_2O + K_2O) \quad (5.3)$$

Δείκτης αλκαλίων

$$AI = \frac{Y_f \cdot (Y_{K_2O+Na_2O})}{HHV(GJ/kg)} \quad (5.4)$$

όπου:

Y_f : κλάσμα μάζας της τέφρας στο καύσιμο,

$Y_{K_2O+Na_2O}$: κλάσμα μάζας των αλκαλίων στην τέφρα

HHV: ανώτερη θερμογόνοος δύναμη

Σχετικά με το δείκτη $R_{b/A}$ (5.1), αλλά και για την επέκτασή του στις βιομάζες ($R_{b/A+P}$), με την προσθήκη στον αριθμητή του ευτηκτικού P_2O_5 που ανευρίσκεται συχνά σε υπολογίσιμες ποσότητες στη βιομάζα (σε αντίθεση με τους γαιάνθρακες), μπορούν να ειπωθούν τα εξής: Παρότι είναι ευρέως διαδεδομένοι, έχουν εκφραστεί αμφιβολίες βιβλιογραφικά σχετικά με την αποτελεσματικότητά τους στις βιομάζες (Hu et.al., 2011; Teixeira et.al., 2012), ενώ, το κυριότερο, υπάρχουν αντικρουόμενες απόψεις για τα κατάλληλα όρια τιμών για το χαρακτηρισμό της τάσης επικαθίσεων στη βιβλιογραφία. Παραδείγματος χάριν, έχουν προταθεί: γραμμική εξάρτηση του $R_{b/A}$ και $R_{b/A+P}$ από τη θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης της τέφρας (Dunnu et.al., 2010), με συγκεκριμένο όριο $R_{b/A} > 1$ για βέβαιη (σοβαρή) τάση επικαθίσεων, (Carpenter, 1998; Dyjakon, 2012), είτε παραβολική εξάρτηση των δεικτών από τη θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης της τέφρας (Jenkins et.al., 1998) με συγκεκριμένα όρια για το μέγιστο της τάσης επικαθίσεων στο εύρος $0.4 < R_{b/A} < 0.6$ (Zevenhoven et.al., 2012) ή στο $0.4 < R_{b/A} < 0.7$ (Coaltech. Common slagging and fouling indices, [5.3]) ή με μέγιστο στο 0.75 (Pronobis, 2005; Teixeira et.al., 2012) ή στο εύρος $0.75 < R_{b/A+P} < 2$ (Kupka et.al., 2008), αλλά και απουσία ασφαλούς εξαγωγής συμπεράσματος για την τάση όταν $R_{b/A} > 2$ (Pronobis, 2005). Δεδομένης της απουσίας συναίνεσης στη βιβλιογραφία πάνω σε αυτό το ζήτημα, οι δείκτες αυτοί θα πρέπει να χρησιμοποιούνται συνδυαστικά με άλλους για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την τάση επικαθίσεων.

Αντιθέτως, ο δείκτης επικαθίσεων (fouling) F_u (5.3) θα μπορούσε να θεωρηθεί πιο κατάλληλος για τη βιομάζα διότι, αν και στηριζόμενος στον $R_{b/A}$, λαμβάνει περισσότερο υπόψη τα αλκαλικά (πηκτικά) στοιχεία της βιομάζας, που είναι και από τους κύριους παράγοντες δημιουργίας των επικαθίσεων (Gulyurtlu et.al., 2008; Teixeira et.al., 2012). Τα όρια των τιμών για το χαρακτηρισμό των επικαθίσεων σύμφωνα με αυτόν το δείκτη είναι σαφή: η τάση για επικαθίσεις θεωρείται χαμηλή για $F_u \leq 0.6$, μεσαία έως $F_u = 1.6$, υψηλή για $1.6 \leq F_u \leq 40$ και πολύ υψηλή για $F_u \geq 40$.

Κατά το ίδιο σκεπτικό, από τους πιο αξιόπιστους δείκτες επικαθίσεων για τη βιομάζα, πάντα ως προκαταρκτικός οδηγός για τη διερεύνηση της δυναμικής των επικαθίσεων, θεωρείται αυτός των αλκαλίων AI (Miles et.al, 1996; Jenkins et.al., 1998; Loo and Korpejan, 2008). Ο δείκτης αυτός είναι και ο μόνος που λαμβάνει υπόψη την ποσότητα των αλκαλίων ανά μονάδα θερμογόνου δύναμης στο καύσιμο και όχι μόνο

την περιεκτικότητα αυτών στην τέφρα. Η τάση θεωρείται χαμηλή για $AI \leq 0.17$, πιθανή για $0.17 < AI \leq 0.34$ και βέβαιη για $AI > 0.34$.

Έχει προταθεί επίσης και η περιεκτικότητα του συνολικού χλωρίου στο καύσιμο ως δείκτης, με τη συγκέντρωση $CI > 0.5$ να θεωρείται ως ένδειξη πολύ υψηλής τάσης, για $0.3 < CI < 0.5$ υψηλής, για $0.2 < CI < 0.3$ μεσαίας και για $CI < 0.2$ χαμηλής.

Στον Πίνακα 5.4, παρουσιάζεται ο υπολογισμός των προαναφερόμενων δεικτών για κάθε ένα από τα υπό εξέταση δείγματα της παρούσας διατριβής. Ο δείκτης αλκαλίων AI είναι αυξημένος και για όλα τα δείγματα μεγαλύτερος του 0.34 kg/GJ συνεπώς η τάση για επικαθίσεις θεωρείται ιδιαίτερα αυξημένη (βέβαιη) για όλα τα καύσιμα. Ο δείκτης F_u , που αφορά περισσότερο σε επικαθίσεις σε ψυχρότερες περιοχές (επισκωριώσεις ή αγγλ. Fouling), συνηγορεί στο ακριβώς προηγούμενο συμπέρασμα σε ό,τι αφορά όλα τα δείγματα, εκτός από τις δύο λυματολάσπες και τα ΑΣΑ για τα οποία η τάση εμφανίζεται απλώς υψηλή, ενώ και ο $R_{b/A}$ είναι μικρότερος στα εν λόγω καύσιμα. Οι μικρές αυτές διαφορές οφείλονται στο γεγονός ότι ο F_u όπως και οι δείκτες $R_{b/A}$ εξαρτώνται μόνο από τη σύσταση της τέφρας και όχι από το ποσοστό της στο συνολικό καύσιμο, γεγονός που ο AI λαμβάνει υπόψη.

Οι κλασσικοί προαναφερόμενοι δείκτες επικαθίσεων, παρότι είναι ευρέως δημοφιλείς και χρησιμοποιούμενοι στη βιομηχανία, μειονεκτούν ως προς το γεγονός ότι η συμπεριφορά τήξης της τέφρας και η συνεπαγόμενη τάση επικαθίσεων δεν εξαρτάται μόνο από τη χημική σύσταση της τέφρας, αλλά και από την κατανομή των στοιχείων στις διάφορες ορυκτολογικές φάσεις (Dunnu et.al., 2010; Vassilev et.al., 2014). Περισσότερο στη βιομάζα ισχύει ότι τα ανόργανα στοιχεία, ανάλογα με την ορυκτολογική φάση στην οποία κατανέμονται, δύνανται να είναι είτε εύτηκτα είτε δύστηκτα ($\Sigma T > 1200^\circ\text{C}$) (Vassilev et.al., 2010). Σε ό,τι αφορά στα υπό εξέταση δείγματα της διατριβής, στον Πίνακα 5.5 οι εύτηκτες (συμβάλλουν στις επικαθίσεις) ορυκτολογικές φάσεις καταγράφονται με (Ε), ενώ οι δύστηκτες με (Δ). Έτσι σχετικά με την εικόνα της τέφρας στους 550°C στο πυρηνόξυλο, για παράδειγμα, ανιχνεύεται ασβέστιο υπό μορφή φαιρχλντίτη με πολύ χαμηλό $\Sigma T = 815^\circ\text{C}$, αλλά και υπό τη μορφή υδροξυαπατίτη ενός σταθερού ορυκτού με υψηλό $\Sigma T = 1400^\circ\text{C}$.

Πρέπει πάντως να επισημανθεί ότι και η ορυκτολογική ανάλυση των τεφρών σε συγκεκριμένη/ες θερμοκρασία/ες δίνει μια προκαταρκτική εικόνα που συμπληρώνει τη χημική ανάλυση, εμβαθύνοντας στην πρόβλεψη της θερμικής συμπεριφοράς των στοιχείων, όπως αυτά κατανέμονται στις ορυκτολογικές φάσεις. Δεν παύει όμως να αποτελεί μια στατική εικόνα, που δεν μπορεί να αποτυπώσει τη δυναμική των μετασχηματισμών που συμβαίνουν κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας (αποδομήσεις, αντιδράσεις ορυκτών μεταξύ τους και δημιουργία νέων), αλλά και κατ' επέκταση κατά τη θερμική μετατροπή σε αντιδραστήρες ή κλιβάνους με τις ιδιαίτερες επικρατούσες συνθήκες και παραμέτρους καύσης. Σε συνάφεια με το ζήτημα αυτό, η ταξινόμηση των τεφρών κατά τύπους (βλ. Ενότητα 5.1.2) από τους Vassilev et.al., 2010; 2013; 2014, βασιζόμενη και στις πιθανές ανά τύπο υπάρχουσες

ορυκτολογικές φάσεις και τη συνεπαγόμενη, ανάλογη με τον τύπο, συμπεριφορά τους κατά τη θέρμανση, δύναται να αποκαλύψει περαιτέρω πληροφορίες για την εκτίμηση των προβλημάτων επικαθίσεων των καυσίμων. Σύμφωνα με την ταξινόμηση αυτή, και βάσει της σύστασης των τεφρών στο σχετικό τριμερές διάγραμμα (βλ. Ενότητα 5.1.2), συμπεραίνονται τα εξής: Για το δείγμα των στέμφυλων (τύπος K-LA) προβλέπεται η δυσμενέστερη συμπεριφορά σε ό,τι αφορά στις επικαθίσεις, με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες παραμόρφωσης τέφρας ($IDT < 1100^{\circ}C$) και ημισφαιρίου ($HT < 1200^{\circ}C$). Για όλα τα άλλα δείγματα που ανήκουν στον τύπο CK-LA (Πίνακας 5.3) συμπεραίνεται τάση δημιουργίας προβλημάτων επικαθίσεων με τις αντίστοιχες θερμοκρασίες τήξης να είναι μεσαίου μεγέθους ($IDT = 1100-1300^{\circ}C$ και $HT = 1200-1400^{\circ}C$) και με τα ζωικά απόβλητα CF να τείνουν προς υψηλότερες μέσα σε αυτό το εύρος θερμοκρασίες τήξης, και τη λυματολάσπη E.E.Λ.X. αντίστοιχα προς χαμηλότερες. Τέλος στην ίδια περιοχή θερμοκρασιών τήξης εντοπίζεται και το δείγμα των ΑΣΑ, το οποίο ωστόσο αναμένεται να παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά ως προς τις επικαθίσεις από τα υπόλοιπα δείγματα, δεδομένου ότι ανήκει στον τύπο C-MA (με υψηλότερη οξύτητα σε σχέση με αυτή των υπολοίπων δειγμάτων, μεσαίες προς υψηλές θερμοκρασίες τήξης και λιγότερα εν γένει προβλήματα επικαθίσεων), στις παρυφές με τον CK-LA και τον C-LA.

5.1.4 Επίδραση της Θερμής Έκπλυσης στη Σύσταση της Τέφρας των Δειγμάτων

Στον Πίνακα 5.9 αποτυπώνεται το ποσοστό τέφρας που παρήχθη μετά από καύση των εκχυλισμένων με θερμό νερό δειγμάτων βιομάζας στους $550^{\circ}C$. Στον ίδιο Πίνακα 5.9, καθώς και στον 5.11, παρουσιάζονται αντίστοιχα η χημική (υπό μορφή οξειδίων) και ορυκτολογική ανάλυση της τέφρας των υπό εξέταση δειγμάτων. Η παρουσίαση της ορυκτολογικής ανάλυσης γίνεται ταυτόχρονα με αυτή των αρχικών δειγμάτων, ώστε να απεικονιστούν καλύτερα οι μεταβολές στη σύσταση των φάσεων που έλαβαν κατά τη θερμή έκπλυση.

Από τα δεδομένα των Πινάκων 5.2 και 5.9 για την τέφρα των δειγμάτων πριν και μετά την έκπλυση, προκύπτει ελάττωση του ποσοστού της ανόργανης ύλης για όλα τα ξυλώδη δείγματα και τα στέμφυλα (12.0%, επί της αρχικής περιεκτικότητας, ελάττωση ποσοστού τέφρας στις κληματίδες, 27.4% στα κλαδιά ελιάς, 72.7% στα στέμφυλα και 73.9% στο πυρηνόξυλο), ενώ για τα υπόλοιπα δείγματα η εφαρμοζόμενη μέθοδος έκπλυσης δε φαίνεται να επηρέασε το ποσοστό της ανόργανης ύλης (μεταβολή 1.5-4.9%), με εξαίρεση τη λυματολάσπη CF για την οποία κατεγράφη ελάττωση 17.5%. Πάντως, αξίζει να επισημανθεί ότι η σταθερότητα του ποσοστού τέφρας σε ορισμένα μη ξυλώδη δείγματα (όπως ιδίως στα ζωικά απόβλητα και δευτερευόντως τα ΑΣΑ) δε συνεπάγεται τη μη απομάκρυνση ανοργάνων συστατικών, αλλά δύναται να οφείλεται και στην απομάκρυνση κάποιων οργανικών υλικών κατά την έκπλυση, γεγονός που αναλύεται και παρακάτω.

Από απόψεως μεταβολής στην κατανομή των ανοργάνων της τέφρας, τα στοιχεία που απομακρύνθηκαν περισσότερο μετά από τη θερμή έκπλυση ήταν το κάλιο, το νάτριο

και το θείο και αυτό ίσχυσε για όλα τα υπό εξέταση δείγματα ανεξαιρέτως, και χωρίς κάποια διαβάθμιση στο ποσοστό απομάκρυνσης βάσει της ξυλώδους ή μη φύσης τους. Το ποσοστό μεταβολής, μετρημένο στην τέφρα, των εν λόγω στοιχείων ήταν πολύ μεγάλο για όλα τα δείγματα: Σε ό,τι αφορά στο κάλιο, το ποσοστό αυτό (ανηγμένο πάντα στη μορφή των οξειδίων) κυμάνθηκε από 71.8% (στα στέμφυλα) έως και 98.2% (στα ζωικά απόβλητα CF). Η ελάττωση του νατρίου ανήλθε έως το επίπεδο του 93.9% στη λυματολάσπη CF ενώ του θείου ήταν πολύ υψηλή στο εύρος 81.2% (ΑΣΑ) έως 98.4% στα στέμφυλα. Παράλληλα, από τη σύγκριση της ορυκτολογικής ανάλυσης των τεφρών των δειγμάτων πριν και μετά την έκπλυση (Πίνακας 5.11) προκύπτει ότι: α) σε όλα τα δείγματα απομακρύνεται το κάλιο που βρίσκεται στη μορφή του φαιρχιλνίτη (προβληματικό για τις επικαθίσεις με χαμηλό σημείο τήξης), του αρκανίτη (επίσης προβληματικό για τις επικαθίσεις) και του αλίτη K και όχι του συλβίτη ή του μικροκλινούς, β) το θείο απομακρύνεται με την έκπλυση υπό τη μορφή κυρίως του αρκανίτη για τα ξυλώδη δείγματα και τα στέμφυλα και του ανυδρίτη για τα υπόλοιπα δείγματα.

Χαμηλότερη μεταβολή με την έκπλυση παρατηρείται για τα στοιχεία Mg και Ca. Σε ό,τι αφορά στο *φώσφορο*, παρατηρείται ελάττωση του ποσοστού του στην τέφρα με την έκπλυση, που κυμαίνεται σε μεγάλο εύρος από 2% έως 84.7%, σε όλα τα δείγματα πλην της λυματολάσπης CF. Και για την περίπτωση της λυματολάσπης CF όμως, παρά την οριακή αύξηση του ποσοστού P στην τέφρα, υφίσταται τελικώς απομάκρυνση φωσφόρου, αν υπολογιστεί το ποσοστό του P στο συνολικό δείγμα, λόγω της παράλληλης ελάττωσης του ποσοστού τέφρας στο δείγμα. Για την οπτικοποίηση της μεταβολής των κυριότερων ανοργάνων στοιχείων (υπό μορφή οξειδίων) με την έκπλυση, αποτυπώνεται γραφικά στο Διάγραμμα 5.1 το ποσοστό των οξειδίων K_2O , SO_3 , P_2O_5 , MgO και CaO μετρημένο στο συνολικό δείγμα/καύσιμο, πριν και μετά τη διαδικασία της έκπλυσης. Σε ό,τι αφορά το *μαγνήσιο*, το ποσοστό του στην τέφρα ελαττώθηκε με την έκπλυση σε όλα τα δείγματα (από 12.1% έως 87.6%), εκτός της λυματολάσπης CF όπου υπήρξε οριακή αύξηση και των στέμφυλων όπου υπήρξε διπλασιασμός προσεγγιστικά, ωστόσο παρατηρείται απομάκρυνση μαγνησίου μετρούμενη στο συνολικό δείγμα για όλα τα δείγματα. Η ορυκτολογική ανάλυση αποτυπώνει την απομάκρυνση του φωσφόρου από την τέφρα υπό τη μορφή του υδροξυαπατίτη κυρίως για τα ξυλώδη δείγματα και τα ΑΣΑ, του στρουβίτη για τα στέμφυλα, και του γουιτλοκίτη μαγνησίου για τα ζωικά απόβλητα CF (εκεί αποτυπώνεται ταυτόχρονα και η ελάττωση του μαγνησίου) και τη λυματολάσπη E.E.Λ.X. Στα ζωικά απόβλητα CF καταγράφεται επίσης μεγάλη απομάκρυνση φωσφορικών υπό μορφή φωσφορικού νατρίου-ασβεστίου.

Από την άλλη πλευρά, σε ό,τι αφορά το *πυρίτιο*, σε όλα τα δείγματα παρατηρείται εμπλουτισμός του στην τέφρα με την έκπλυση, ενώ ιδιαίτερη περίπτωση αποτελεί το *ασβέστιο* για το οποίο παρατηρείται εμπλουτισμός του στην τέφρα με την έκπλυση για όλα τα δείγματα πλην της λυματολάσπης E.E.Λ.X και των ΑΣΑ. Από την άποψη όμως της μεταβολής της περιεκτικότητας στο συνολικό καύσιμο μέσω της διαδικασίας έκπλυσης, όπως φαίνεται και στο αντίστοιχο Διάγραμμα 5.1,

παρατηρήθηκε ελάττωση ασβεστίου και στα δείγματα του πυρηνόξυλου, των στέμφυλων και δευτερευόντως της λυματολάσπης CF. Η ορυκτολογική ανάλυση αποτυπώνει την ελάττωση ασβεστίου στην τέφρα υπό τη μορφή του γουιτλοκίτη και του γιανσίτη για τη λυματολάσπη E.E.Λ.X και του υδροξυαπατίτη και πορτλαντίτη για τα ΑΣΑ.

Εν κατακλείδι, τα ανόργανα στοιχεία K, S, Na, που είναι και τα πιο προβληματικά για τη δημιουργία επικαθίσεων/επισκωριάσεων σε μονάδες θερμικής μετατροπής, επέδειξαν πολύ υψηλή απομάκρυνση με τη διαδικασία της έκπλυσης σε όλα τα υπό εξέταση είδη των δειγμάτων, ενώ μικρότερη υπήρξε η ελάττωση για τα στοιχεία Mg και P. Σε γενικές γραμμές, θα μπορούσε να διατυπωθεί ότι το ποσοστό ελάττωσης των ανοργάνων στοιχείων τηρεί τη σειρά S, K, Na, Mg, P, Ca (κατά φθίνουσα κατάταξη ως προς την απομάκρυνση). Τα παραπάνω είναι σε συμφωνία με σχετικές έρευνες στη βιβλιογραφία για διάφορα είδη βιομάζας. (Jenkins et.al., 1995; Miles και Wheeler, 1996; Turn et.al., 1997; Steenari et.al., 1999; Arvelakis και Koukios, 2002; Masia et.al., 2007; Vamvuka et.al., 2008; Deng et.al., 2013; Said et.al., 2013; Vassilev et.al., 2013; Gudka et.al., 2016).

Πίνακας 5.9. Χημική ανάλυση και ταξινόμηση τέφρας εκχυλισμένων δειγμάτων βιομάζας (550°C)

ΔΕΙΓΜΑ	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃	Ποσοστό τέφρας (550°C)	Ταξινόμηση (*)
Λυματολόαση CF	11.8	4.2	3.6	0.4	0.1	29.1	0.3	13.1	23.3	0.2	0.2	22.6	C-LA
Ζωϊκά Απόβλητα CF	3.7	4.2	0.3	-	0.1	53.1	0.03	1.2	30.9	1.0	-	31.2	CK
Πυρηνόξυλο	20.8	3.3	2.4	0.05	0.03	30.9	3.0	2.1	4.0	0.3	-	1.9	C-MA
Κλαδιά Ελιάς	11.5	3.7	0.9	0.03	0.01	40.6	0.5	0.8	1.3	0.1	0.2	2.5	C-LA
Κληματίδες	13.8	0.4	0.9	0.3	0.02	36.1	3.9	8.0	1.8	0.3	-	2.6	C-LA
Στέμφυλα	8.1	3.8	1.3	0.1	0.04	34.0	9.6	6.0	6.1	0.3	0.1	4.0	C-LA
Λυμ/λόαση Ε.Ε.Λ.Χ.	22.4	10.2	17.5	0.05	0.1	15.4	0.8	3.3	15.6	0.1	0.1	23.2	S-MA
ΑΣΑ	35.7	3.5	2.3	0.03	0.03	22.2	0.3	1.4	1.2	0.2	0.3	24.6	S-MA

(*) κατά Vassilev et.al 2010, 2013, 2014

Πίνακας 5.10. Δείκτες τάσης επικαθίσεων/επισκωριάσεων των εκχυλισμένων δειγμάτων

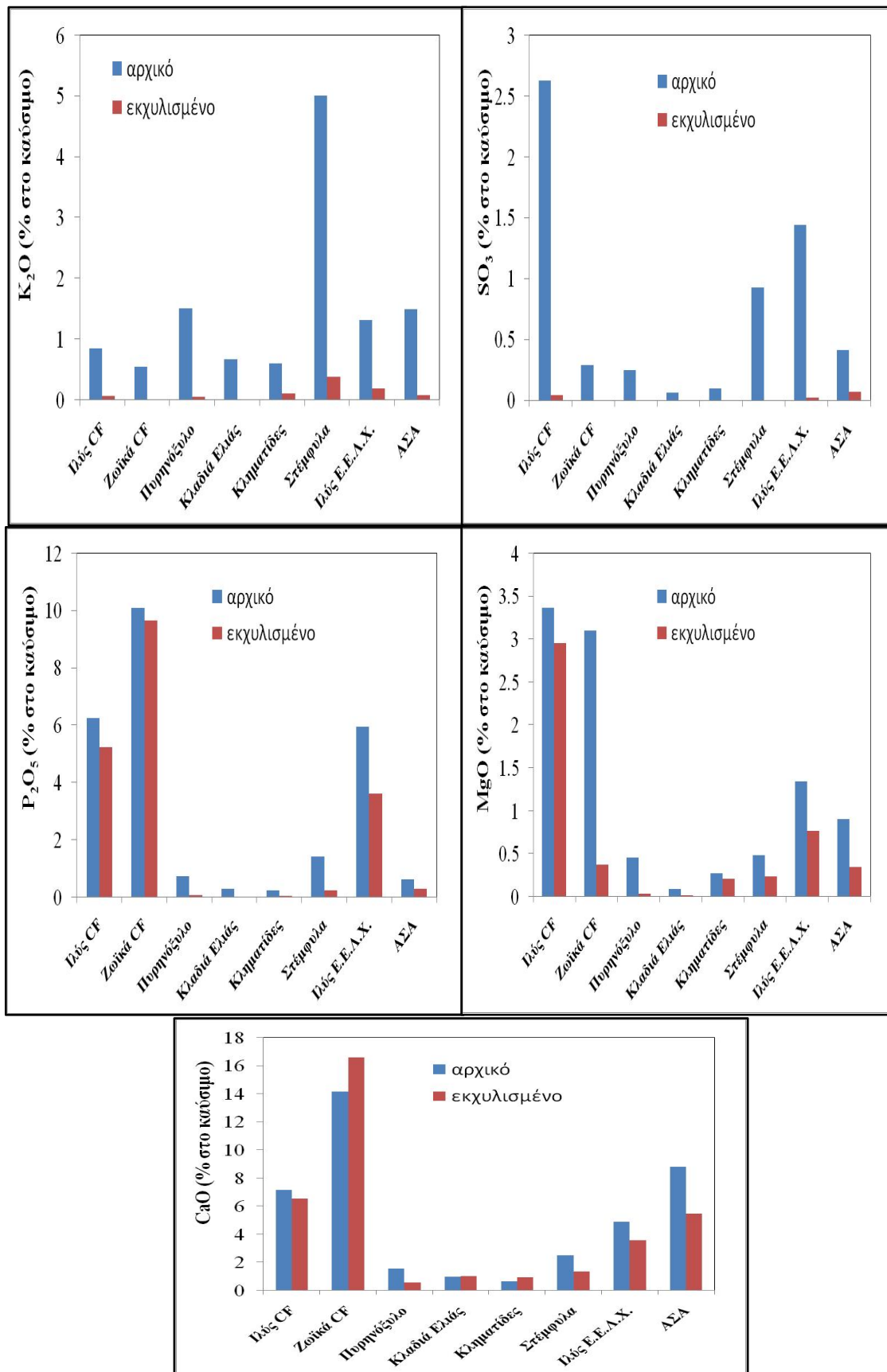
ΔΕΙΓΜΑ	R _{b/A}	R _{b/A+P}	AI	F _u
Λυματολόαση CF	2.9	4.3	0.06	1.4
Ζωϊκά Απόβλητα CF	7.0	10.8	0.20	7.2
Πυρηνόξυλο	1.6	1.8	0.03	5.3
Κλαδιά Ελιάς	2.8	2.9	0.01	1.7
Κληματίδες	3.5	3.6	0.06	14.5
Στέμφυλα	4.3	4.8	0.17	42.5
Λυμ/λόαση Ε.Ε.Λ.Χ.	1.1	1.6	0.14	1.0
ΑΣΑ	0.7	0.7	0.08	0.3

Πίνακας 5.11 (α). Σύγκριση ορυκτολογικής ανάλυσης τεφρών αρχικών και εκχυλισμένων δειγμάτων

Ορυκτολογικές Φάσεις	ΔΕΙΓΜΑ							
	Πυρηνόξυλο	Πυρηνόξυλο Εκχυλ.	Κλαδιά Ελιάς	Κλαδιά Ελιάς Εκχυλ.	Κληματίδες	Κληματίδες Εκχυλ.	Στέμφυλα	Στέμφυλα Εκχυλ.
Χαλαζίας SiO ₂	++	++	+	++			+	++
Ασβεστίτης CaCO ₃	++	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++
Ανυδρίτης CaSO ₄	+	+	+	+			+	+
Περίκλαστο MgO	+	+			+			
Αιματίτης Fe ₂ O ₃	+	+					+	+
Φαιρχλυντίτης K ₂ Ca(CO ₃) ₂	+++		++		++		++	
Υδροξυαπατίτης Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	++	+	+					
Φθοροαπατίτης Ca ₅ (PO ₄) ₃ F.94Cl					++	+	+	+
Σιδηρίτης FeCO ₃			+					
Δολομίτης (CaMg(CO ₃) ₂)	++	+	+		+	+	+	+
Μικροκλινής KAlSi ₃ O ₈	+	+					+	+
Νταυσονίτης NaAl(CO ₃)(OH) ₂	+	+						
Συλβίτης KCl	+	+					+	+
Φερροπαρασίτης NaCa ₂ Fe ₄ AlSi ₆ Al ₂ O ₂₂ (OH) ₂			+					
Αρκανίτης K ₂ SO ₄	++				++		++	+
Αλβίτης ασβεστίου (Na,Ca)(AlSi) ₄ O ₈					+	+		
Αλίτης καλίου K _{0,4} Na _{0,6} Cl					+		+	
Στρουβίτης MgNH ₄ PO ₄ (H ₂ O) ₆							+	
Μαγνησίτης MgCO ₃							+	

Πίνακας 5.11 (β). Σύγκριση ορυκτολογικής ανάλυσης τεφρών αρχικών και εκχυλισμένων δειγμάτων

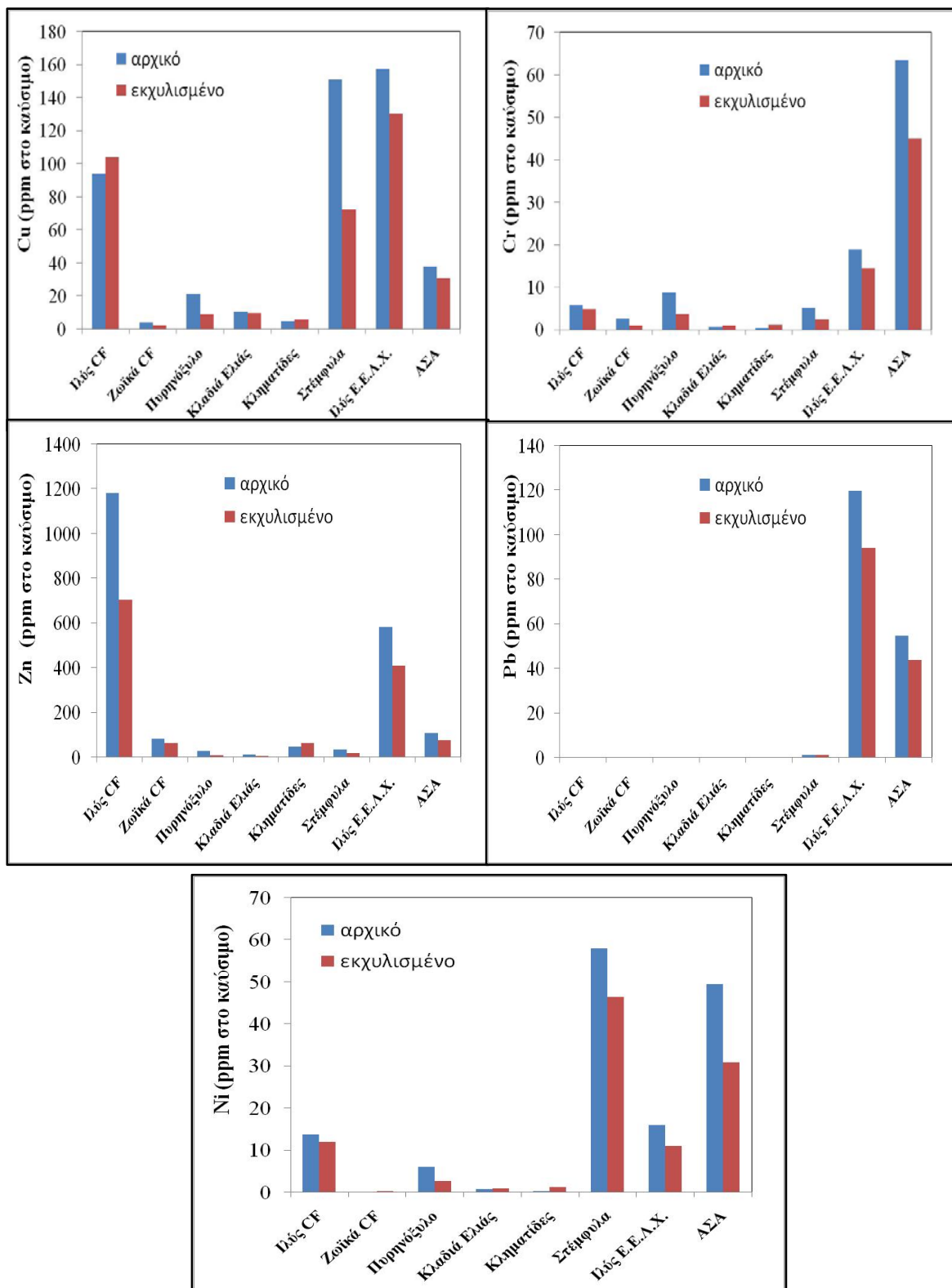
Ορυκτολογικές Φάσεις	ΔΕΙΓΜΑ							
	Λυμ/λάσπη CF	Λυμ/λάσπη CF Εκχυλ.	Ζωϊκά Απόβλητα CF	Ζωϊκά Απόβλητα CF Εκχυλ.	Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ. Εκχυλ.	ΑΣΑ	ΑΣΑ Εκχυλ.
Χαλαζίας SiO ₂	++	++			++	++	+++	+++
Ασβεστίτης CaCO ₃	+++	+++			++	++	+++	+++
Ανυδρίτης CaSO ₄	++	+			+	+	+	+
Οξειδίο ασβεστίου CaO	+	+			+	+		
Γουιτλοκίτης μαγνησίου Ca ₁₈ Mg ₂ H ₂ (PO ₄) ₁₄	++	+	+	+	+++	+		
Αιματίτης Fe ₂ O ₃	+	+			++	++		
Φαιρχιλντίτης K ₂ Ca(CO ₃) ₂	+							
Ροδολικοΐτης FePO ₄	++							
Υδροξυαπατίτης Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)			+++	+++			+	
Φωσφορικλό ασβέστιο νάτριο NaCaPO ₄			++					
Μικροκλινής KAlSi ₃ O ₈							+	+
Πορτλαντίτης Ca(OH) ₂							+	
Συλβίτης KCl			+	+			+	+
Γιανσίτης CaMn ₂ Fe ₅ Mg ₂ Al ₂ (PO ₄) ₄ (OH) ₂ ·xH ₂ O					+			
Διάσπορο AlO(OH)					+	+		
Αφθιταλίτης NaK ₃ (SO ₄) ₂							+	+
Μοσχοβίτης KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂							+	+
Τάλκης Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂							+	+
Μαγνησίτης MgCO ₃							+	+



Διάγραμμα 5.1. Συγκέντρωση οξειδίων K, S, P, Mg, Ca στα δείγματα πριν και μετά την έκπλυση

Πίνακας 5.12. Περιεκτικότητα τέφρας των εκχυλισμένων δειγμάτων σε ιχνοστοιχεία-βαρέα μέταλλα (mg/kg)

ΔΕΙΓΜΑ	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Co
Λυματολάσπη CF	21	53	462	3121	0	0	3.6
Ζωϊκά Απόβλητα CF	3.1	1.2	7.5	200	0	0	0.7
Πυρηνόξυλο	202	145.	477	535	0	2.4	6.5
Κλαδιά Ελιάς	38	40	381	283	0	12.1	5.8
Κληματίδες	44	45	218	2379	0	16.7	3.1
Στέμφυλα	61	1160	1811	486	0	29.4	4.0
Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	62	47	561	1770	0.3	405	4.9
ΑΣΑ	183	125	125	315	2.1	178	5.1



Διάγραμμα 5.2. Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων Cu, Cr, Zn, Pb, Ni (mg/kg) ανηγμένη στα δείγματα πριν και μετά την έκλυση

Στον Πίνακα 5.10 καταγράφονται οι δείκτες επικαθίσεων για τα υπό εξέταση δείγματα που έχουν υποστεί έκπλυση. Όπως φαίνεται από το δείκτη αλκαλίων, η τάση για επικαθίσεις είναι πλέον χαμηλή για όλα τα εκχυλισμένα δείγματα, εκτός από αυτό των ζωικών αποβλήτων και των στέμφυλων, για τα οποία η τάση καταγράφεται στα όρια της μικρής προς πιθανής τάσης. Ο δείκτης Fu που συνδέεται με τις ψυχρότερες επικαθίσεις αποτυπώνει μικρή τάση για τα ΑΣΑ, μεσαία για τις λυματολάσπες CF και E.E.Λ.X και τα κλαδιά ελιάς, υψηλή για το πυρηνόξυλο, τα ζωικά απόβλητα CF και τις κληματίδες και πολύ υψηλή για τα στέμφυλα, στα οποία η απομάκρυνση των αλκαλίων επετεύχθη με μικρότερο ποσοστό όπως έχει ήδη προαναφερθεί. Η κατάταξη των τεφρών κατά Vassilev et.al.,2013;2014 στο τριμερές διάγραμμα οξειδίων δείχνει μεταβολή στην κατηγορία ταξινόμησης τέφρας (Πίνακας 5.9) για όλα τα υπό εξέταση δείγματα. Πιο συγκεκριμένα, η θέση των δειγμάτων στο τριμερές διάγραμμα μετατοπίζεται γενικά αριστερότερα και παρατηρείται αύξηση της προβλεπόμενης θερμοκρασίας παραμόρφωσης τέφρας και ημισφαιρίου. Η κατηγορία C-LA στην οποία ταξινομούνται πλέον οι τέφρες των κλαδιών ελιάς, των κληματίδων, των στέμφυλων και της λυματολάσπης CF, θεωρείται η καλύτερη περίπτωση για την αποφυγή προβλημάτων από επικαθίσεις (Vassilev et.al., 2014). Τη μικρότερη μεταβολή θέσης στο τριμερές διάγραμμα με την έκπλυση (και χωρίς αλλαγή στην κατηγορία ταξινόμησης, που παραμένει η CK) παρουσιάζουν τα ζωικά απόβλητα, σε συμφωνία με ό,τι δείχνουν και οι δείκτες επικαθίσεων για υπάρχουσα πιθανή τάση επικαθίσεων και μετά την έκπλυση. Σε ό,τι αφορά στη λυματολάσπη E.E.Λ.X, παρότι ταξινομείται στη γενική περίπτωση στην κατηγορία S-MA που θεωρείται επιδεκτική προβλημάτων επικαθίσεων, η ειδική της θέση στο τριμερές διάγραμμα (Vassilev et.al., 2014) δείχνει μεσαία θερμοκρασία τήξης αρχικής παραμόρφωσης και ημισφαιρίου, ενώ τέλος η αντίστοιχη θέση των ΑΣΑ στο διάγραμμα δε δύναται να οδηγήσει σε συμπεράσματα για την ύπαρξη και το βαθμό προβλημάτων επικαθίσεων που μπορεί να δημιουργηθούν.

Συγκεκριάζοντας, μπορεί να συναχθεί ότι όλα τα υπό εξέταση δείγματα μετά από την έκπλυση δείχνουν μεγάλη βελτίωση ως προς την τάση πρόκλησης προβλημάτων επικαθίσεων σε μονάδες θερμικής μετατροπής, σε βαθμό που καθίσταται ελέγξιμη η λειτουργία των μονάδων αυτών από την άποψη αυτών των προβλημάτων, χωρίς τη χρήση μέτρων απομείωσής τους. Μεγαλύτερη βελτίωση παρουσιάζουν τα ξυλώδη δείγματα, για τα οποία παρατηρείται σημαντική απομάκρυνση του αρχικά υψηλού ποσοστού τους σε κάλιο. Για τα μη ξυλώδη ισχύει η ίδια δυναμική για την απομάκρυνση του καλίου, το ποσοστό του οποίου όμως είναι πολύ μικρότερο στο αρχικό δείγμα. Τα υπόλοιπα κυρίως σε συγκέντρωση στοιχείων των τεφρών των μη ξυλωδών δειγμάτων (και κυρίως ο φώσφορος) δεν επέδειξαν σημαντική απομάκρυνση και η απομείωση του ποσοστού της τέφρας στο σύνολό της, είναι μικρή έως πολύ μικρή για τα δείγματα αυτά.

Στον Πίνακα 5.12 παρουσιάζεται η σύσταση σε ιχνοστοιχεία-βαρέα μέταλλα της τέφρας που παρήχθη από τα εκχυλισμένα υπό εξέταση δείγματα βιομάζας στους (550°C). Από τη σύγκριση των δεδομένων των Πινάκων 5.12 και 5.6 συνάγονται τα

εξής: i) η τέφρα εμπλουτίζεται σε Cr, Pb και Cu στην περίπτωση όλων των δειγμάτων, εκτός της λυματολάσπης Ε.Ε.Λ.Χ, των ζωικών αποβλήτων CF και των ΑΣΑ. Στα τελευταία, η περιεκτικότητα σε Cr που αρχικά (στο μη εκχυλισμένο) δείγμα είναι υψηλή ελαττώνεται σημαντικά. Για το πυρηνόξυλο, η αύξηση σε Cr δεν είναι τέτοια που να ξεπερνά τα περισσότερα νομοθετικά όρια για τους διάφορους τρόπους διαχείρισης της τέφρας (Πίνακες 5.7 και 5.8). Ο Cu που ήταν σε μη επιτρεπτά όρια για τα στέμφυλα πριν την έκπλυση, εμπλουτίζεται περισσότερο και ξεπερνά και τα όρια του Πίνακα 5.7. Ο Pb παραμένει υψηλός με βάση τα όρια του Πίνακα 5.8 και χαμηλός βάσει του Πιν.5.7, ii) παρόμοια είναι η συμπεριφορά για το Ni, σε ό,τι αφορά τη μεταβολή της συγκέντρωσης στην τέφρα με την έκπλυση, αλλά θα πρέπει να επισημανθεί η πολύ υψηλή συγκέντρωση Ni (εκτός νομοθετικών ορίων) για την τέφρα από τα στέμφυλα, iii) η περιεκτικότητα Zn στην τέφρα ελαττώνεται σε όλα τα δείγματα εκτός του πυρηνόξυλου, των κλαδιών ελιάς και των στέμφυλων. Μόνο στα κλαδιά ελιάς μπορεί να θεωρηθεί αξιοσημείωτος ο εμπλουτισμός σε Zn δεδομένης και της υψηλής συγκέντρωσης αρχικά, καθώς και της υπέρβασης νομοθετικών ορίων κάποιων χωρών, iv) το Co ελαττώνεται αισθητά στη λυματολάσπη και τα ΑΣΑ, ενώ εμφανίζεται σε μικρή περιεκτικότητα πρώτη φορά η ύπαρξή του στα στέμφυλα και τη λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ με την έκπλυση.

Για να μελετηθεί η επίδραση της έκπλυσης των αρχικών δειγμάτων της βιομάζας στην απομάκρυνση ιχνοστοιχείων από τα δείγματα, συγκρίνονται τα δεδομένα των Πινάκων 5.6 και 5.12, σε συνδυασμό με την περιεκτικότητα της τέφρας στα δείγματα πριν και μετά την έκπλυση. Τα αποτελέσματα αποτυπώνονται στο Διάγραμμα 5.2 για τα κυριότερα ιχνοστοιχεία και, πέραν των όποιων θεωρητικών συμπερασμάτων για τις τάσεις απομάκρυνσης των στοιχείων αυτών, μπορούν να συμβάλλουν στην εκτίμηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων σχετικά με τη διαχείριση των εκπλυμάτων (συγκέντρωση σε ιχνοστοιχεία-βαρέα μέταλλα) από την έκπλυση των καυσίμων σε μονάδες θερμικής μετατροπής που χρησιμοποιούν τέτοιου είδους προεπεξεργασία καυσίμων για την τεχνολογική αναβάθμισή τους (μείωση επικαθίσεων κλπ). Θα πρέπει, επίσης, να επισημανθεί ότι τα αποτελέσματα αυτά δε σχετίζονται άμεσα, ούτε μπορούν να δώσουν ασφαλή εικόνα και συμπεράσματα για την εκχυλισσιμότητα/βιοδιαθεσιμότητα ή μη των ιχνοστοιχείων από τις τέφρες των δειγμάτων, για τα οποία απαντήσεις δίνουν μόνο οι προτυποποιημένες δοκιμασίες έκπλυσης και η σύγκριση με τα αντίστοιχα νομοθετικά όρια (βλ. και Ενότητα 5.1.2). Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα (Διάγραμμα 5.2): i) στη λυματολάσπη CF και στις κληματίδες δεν απομακρύνεται Cu, ενώ για τα υπόλοιπα δείγματα η απομάκρυνση του Cu είναι μέτρια, με πιο υπολογίσιμη την περίπτωση των στέμφυλων και του πυρηνόξυλου (51-58%), ii) σε παρόμοια αλλά λίγο υψηλότερα επίπεδα εντοπίζεται η απομάκρυνση του Cr (με εξαίρεση τα κλαδιά ελιάς και τις κληματίδες), με το πυρηνόξυλο και τα ζωικά απόβλητα CF να επιδεικνύουν τη μεγαλύτερη απομάκρυνση έως 63%, iii) ο Zn φαίνεται να είναι το ιχνοστοιχείο με τη μεγαλύτερη εκχυλισσιμότητα από το καύσιμο, με ποσοστό που φτάνει το 65% στο πυρηνόξυλο, ενώ η απομάκρυνσή του από το καύσιμο με την έκπλυση, είναι γεγονός για όλα τα υπό εξέταση δείγματα πλην των κληματίδων, v) ο Pb και το Ni είναι τα

ιχνοστοιχεία με τη μικρότερη απομάκρυνση (μέγιστη για το Pb από το πυρηνόξυλο, 55%). Και σε αυτήν την περίπτωση δεν παρατηρείται απομάκρυνση των ιχνοστοιχείων από τα κλαδιά ελιάς και τις κληματίδες. Με βάση τα ανωτέρω, η σειρά εκχυλισιμότητας των εν λόγω ιχνοστοιχείων από τα υπό εξέταση δείγματα είναι με φθίνουσα κατάταξη Zn>Cr>Cu>Ni>Pb. Επιπλέον, τα συμπεράσματα τα σχετικά με την εκχυλισιμότητα είναι στη γενική περίπτωση (αλλά όχι απαραίτητα και με την ίδια σειρά κατάταξης) σε συμφωνία με τη συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων σε διάφορες διεργασίες εκχύλισης, για δείγματα βιομάζας, που περιγράφονται βιβλιογραφικά (Steenari et.al., 1999; Loo και Korpejan, 2008; Vamvuka, 2009; Vamvuka και Kakaras, 2011; Vassilev et.al., 2013).

5.2.Πυρόλυση-Χαρακτηριστικές Παράμετροι Θερμικής Διάσπασης των Δειγμάτων μέσω Θερμικής Ανάλυσης

5.2.1. Επίδραση του Ρυθμού Θέρμανσης

Στον Πίνακα 5.13 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι θερμικής διάσπασης, ήτοι η θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού μετατροπής, T_{max} και ο μέγιστος ρυθμός μεταβολής μάζας ανηγμένος στη μάζα ξηρού του δείγματος, R_{max} , των οκτώ υπό εξέταση δειγμάτων βιομάζας για τους πέντε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης από 5-40°C/min. Επιπλέον, δίνονται οι περιεκτικότητες σε πτητικά συστατικά και εξανθράκωμα, όπως αυτές προκύπτουν στο τέλος της πυρόλυσης στους 850°C με χρόνο παραμονής στην τελική θερμοκρασία 10min. Οι τιμές των πτητικών και του R_{max} είναι οι μέσοι όροι δέκα πειραματικών μετρήσεων, ενώ το σφάλμα εκτιμήθηκε για στάθμη εμπιστοσύνης 95% και t-κατανομή. Παράλληλα, στα Διαγράμματα 5.3 και 5.4 αποτυπώνονται οι σχετικές θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες της παραγώγου (DTG) συναρτήσει της θερμοκρασίας, για κάθε ρυθμό θέρμανσης, ενδεικτικά για τα δείγματα των κληματίδων και των ζωικών αποβλήτων CF αντίστοιχα, ωστόσο η τάση είναι παρόμοια για όλα τα υπό εξέταση δείγματα.

Από τα δεδομένα του Πίνακα 5.13 καθώς και τα DTG διαγράμματα των δειγμάτων προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

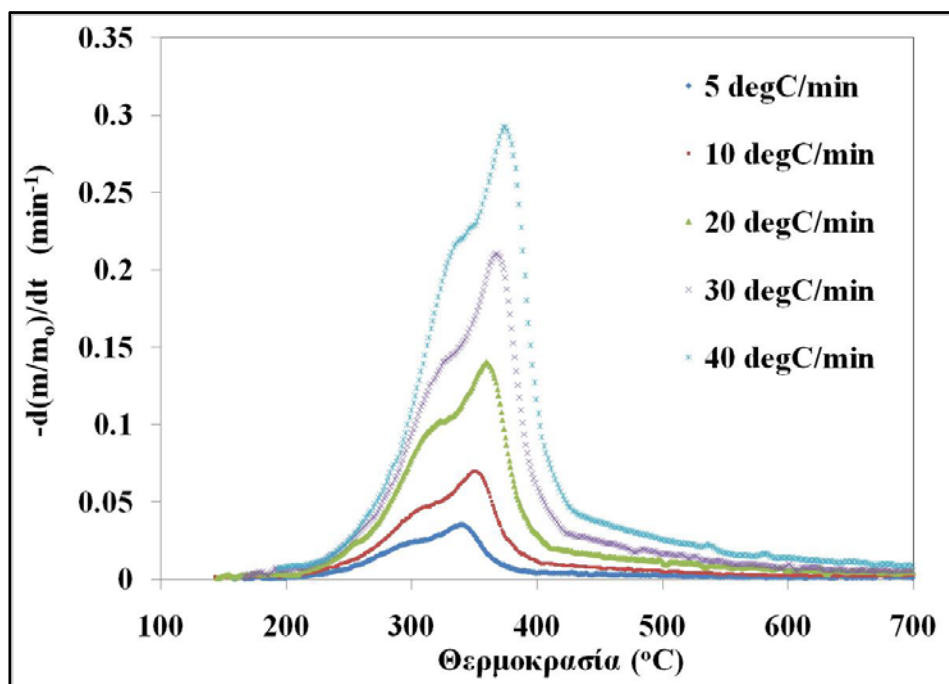
α) Όπως αναμενόταν, ο μέγιστος ρυθμός αποπτητικοποίησης των μη ξυλωδών δειγμάτων, με χαμηλότερο περιεχόμενο σε πτητικά, (ζωικά απόβλητα CF, δύο λυματολάσπες) κυμαίνεται στο στενό εύρος από 0.037-0.038min⁻¹ για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, όντας συγκριτικά μικρότερος από τον αντίστοιχο των ξυλωδών δειγμάτων, των στέμφυλων και των ΑΣΑ, που έχουν περισσότερα πτητικά.

β) Με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, παρατηρείται μετατόπιση της θερμοκρασίας του μέγιστου ρυθμού θέρμανσης, ενώ γενικότερα εμφανίζεται τάση δεξιάς μετατόπισης της καμπύλης του θερμογραφήματος. Τα παραπάνω ισχύουν για όλα τα δείγματα, ενώ ίδιες τάσεις έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για παρόμοια ή διαφορετικά είδη βιομάζας (Vamvuka et.al., 2003; Biagini et.al., 2008; Vamvuka et.al., 2009; Vamvuka και Sfakiotakis, 2011; Karampinis et.al., 2012). Εφόσον το σύστημα θερμοβαρυτομετρίας είναι βαθμονομημένο για όλο το θερμοκρασιακό εύρος, καθώς και το εύρος των ρυθμών θέρμανσης και έχουν διασφαλιστεί εκείνες οι πειραματικές συνθήκες εντός του θερμοβαρυτομετρικού ζυγού που εξαλείφουν ή ελαχιστοποιούν τη συμβολή των φαινομένων μεταφοράς μάζας και θερμότητας στα αποτελέσματα της πυρόλυσης των δειγμάτων (βλ. Ενότητα 3.4 και Miller και Bellan, 1996; Velden et.al., 2010; Varhegyi et.al., 2011), ήτοι χαμηλός ρυθμός θέρμανσης (έως 40-50°C/min), μικρή αρχική μάζα (έως 5-15mg ανάλογα με το ρυθμό θέρμανσης) και χαμηλή κοκκομετρία (μικρότερη των 250μm), τότε η τάση μετατόπισης των καμπυλών σε υψηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης μπορεί i) να εξηγηθεί από την ενδογενή κινητική, που σε κάθε περίπτωση

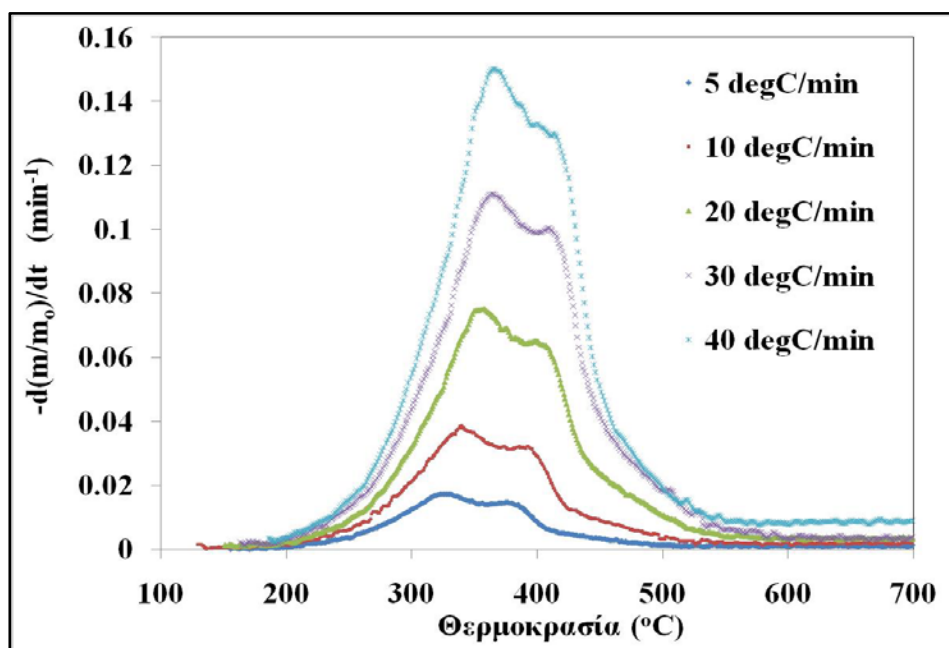
Πίνακας 5.13. Χαρακτηριστικές παράμετροι πυρόλυσης και ποσοστό πτητικών και εξανθράκωματος των δειγμάτων βιομάζας

ΔΕΙΓΜΑ	Ρυθμός Θέρμανσης (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} ·10 (min ⁻¹)	Πτητικά (%)	Εξανθράκωμα (%)
Λυματολάσπη CF	5	298	0.19±0.01	61.4±0.6	38.6
	10	310	0.37±0.01	60.9±0.6	39.1
	20	319	0.74±0.03	61.6±0.6	38.4
	30	323	1.17±0.04	62.1±0.6	37.9
	40	325	1.69±0.06	65.7±0.7	34.3
Ζωϊκά Απόβλητα CF	5	329	0.18±0.01	58.6±0.5	41.4
	10	340	0.38±0.01	58.7±0.5	41.3
	20	355	0.76±0.02	59.0±0.5	41.0
	30	365	1.11±0.03	59.0±0.5	41.0
	40	367	1.49±0.04	59.3±0.5	40.7
Πυρηνόξυλο	5	324	0.27±0.01	73.6±0.6	26.4
	10	335	0.58±0.01	73.6±0.6	26.4
	20	344	1.20±0.03	73.7±0.6	26.3
	30	347	1.78±0.05	76.3±0.6	23.7
	40	350	2.46±0.06	79.5±0.6	20.5
Κλαδιά Ελιάς	5	353	0.33±0.01	76.5±0.6	23.5
	10	365	0.67±0.02	79.4±0.6	20.6
	20	375	1.27±0.03	79.5±0.6	20.5
	30	383	1.91±0.05	81.1±0.6	18.9
	40	388	2.64±0.07	81.9±0.6	18.1
Κληματίδες	5	341	0.36±0.01	77.4±0.6	22.6
	10	350	0.70±0.02	77.9±0.6	22.1
	20	359	1.42±0.04	78.9±0.6	21.1
	30	367	2.16±0.06	80.2±0.6	19.8
	40	375	2.92±0.08	83.1±0.7	16.9
Στέμφυλα	5	274	0.32±0.01	69.9±0.5	30.1
	10	282	0.62±0.02	72.0±0.6	28.0
	20	290	1.18±0.03	72.5±0.6	27.5
	30	293	1.68±0.04	76.6±0.6	23.4
	40	325	2.38±0.06	76.9±0.6	23.1
Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	5	281	0.18±0.01	63.5±0.7	36.5
	10	290	0.37±0.01	63.6±0.7	36.4
	20	301	0.73±0.03	64.3±0.7	35.7
	30	305	1.13±0.04	68.1±0.7	31.9
	40	312	1.49±0.06	68.1±0.7	31.9
ΑΣΑ	5	320	0.28±0.01	73.2±0.9	26.8
	10	338	0.61±0.03	73.6±0.9	26.4
	20	343	1.14±0.05	73.5±0.9	26.5
	30	347	1.87±0.08	76.2±0.9	23.8
	40	352	2.20±0.09	76.6±1.0	23.4

(*) το σφάλμα της μέσης τιμής της θερμοκρασίας στο R_{max} είναι μικρότερο από του θερμοζυγού που, κατά τον κατασκευαστή, ισούται με 2°C.



Διάγραμμα 5.3. DTG θερμογράφημα σε πέντε ρυθμούς θέρμανσης για το δείγμα κληματίδες



Διάγραμμα 5.4. DTG θερμογράφημα σε πέντε ρυθμούς θέρμανσης για το δείγμα ζωικά απόβλητα CF

προβλέπει εκτός από την αύξηση των ρυθμών μετατροπής μάζας, και τη δεξιά μετατόπιση των καμπυλών DTG με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, χωρίς να υποθέτονται μεταβολές των κινητικών παραμέτρων E και A με το ρυθμό θέρμανσης (Varhegyi, 2007; Conesa και Domene, 2011), ii) να αποδοθεί σε μεταβολή του μηχανισμού κινητικής της αντίδρασης λόγω μεταβολής του ρυθμού θέρμανσης (Milosavljevic και Suuberg, 1995; Maiti et.al., 2007; Biagini et.al., 2008; White et.al.,

2011). Από την κινητική ανάλυση της πυρόλυσης (Ενότητα 5.6) προέκυψε ότι τα θερμογραφήματα DTG για όλα τα υπό εξέταση δείγματα μπορούν να μοντελοποιηθούν κατάλληλα και ταυτόχρονα, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης, με μικρή μεταβολή μίας κινητικής παραμέτρου, του προεκθετικού παράγοντα A των συστατικών.

γ) Με εξαίρεση τα ζωικά απόβλητα CF, παρατηρείται αύξηση του ποσοστού των πτητικών (αντίστοιχα μείωση του εξανθρακώματος) με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, ακόμα και εντός του στενού εύρους διακύμανσης των ρυθμών θέρμανσης από 5 έως 40°C/min. Είναι γνωστό ότι σε ψηλότερους ρυθμούς θέρμανσης τα σωματίδια περνούν τη χαμηλή θερμοκρασιακή ζώνη εξανθράκωσης γρηγορότερα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η παραγωγή του εξανθρακώματος και να αυξάνεται αυτή του βιοελαίου (Danje, 2011). Έχει επίσης βρεθεί ότι οι υψηλές ροές θερμότητας που συνοδεύουν τους υψηλότερους ρυθμούς θέρμανσης, εντατικοποιούν τις αντιδράσεις αποπολυμερισμού, ευνοώντας το σχηματισμό πτητικών (Meesri και Moghtaderi, 2002). Σε σχετικές έρευνες (π.χ. Williams et.al., 1990; Radmanesh et.al., 2006), παρατηρείται, εξάλλου, κατά την πυρόλυση στατιστικά σημαντική μεταβολή και στο ποσοστό των μόνιμων/ελαφριών (CO , H_2 , CH_4 , CO_2 κλπ), καθώς και των συμπυκνώσιμων αερίων που συνιστούν τα εκλυόμενα πτητικά, συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης, για διακύμανση του τελευταίου ακόμα και σε μικρό εύρος (από 5°C/min έως π.χ. 30 ή 80°C/min).

5.2.2. Επίδραση της Ανόργανης Ύλης

Στον Πίνακα Π1 του Παραρτήματος, δίνονται, σε αντιστοιχία με τα δεδομένα του Πίνακα 5.13, οι χαρακτηριστικές παράμετροι θερμικής διάσπασης και οι περιεκτικότητες σε πτητικά συστατικά και εξανθράκωμα, κατά την πυρόλυση στο θερμοζυγό των εκχυλισμένων δειγμάτων, σε ίδιες συνθήκες και ρυθμούς θέρμανσης με των μη εκχυλισμένων. Από τα δεδομένα, προκύπτει και για τα εκχυλισμένα δείγματα παρόμοια τάση για την επίδραση του ρυθμού θέρμανσης με αυτή που αποτυπώνεται κατά την πυρόλυση των εξεταζόμενων δειγμάτων χωρίς προκατεργασία, στην Ενότητα 5.2.1.

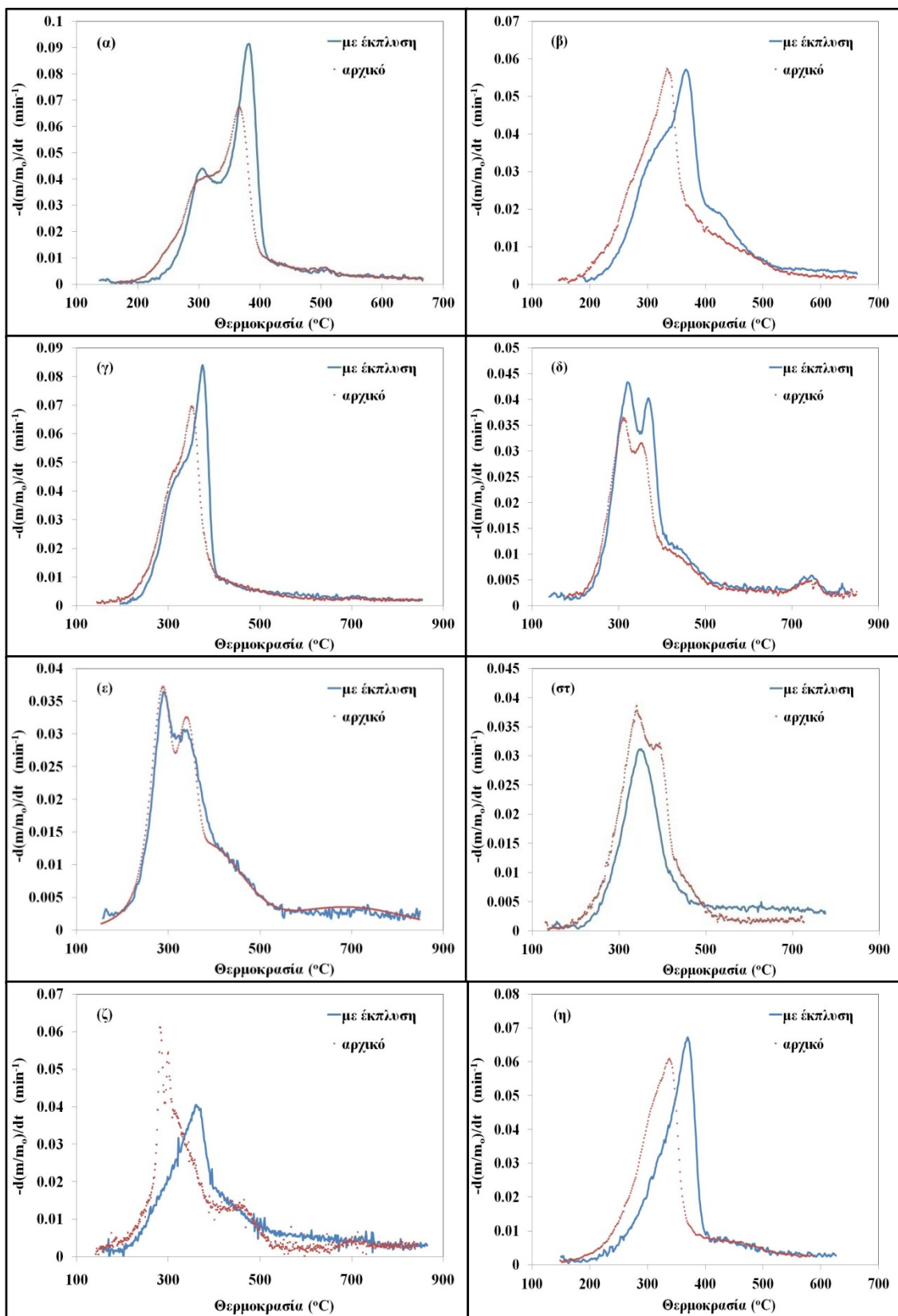
Στον Πίνακα 5.14 αποτυπώνονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι θερμικής διάσπασης (πυρόλυση με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min έως τους 850°C, παραμονή 10 min στην τελική θερμοκρασία) των εκχυλισμένων υπό εξέταση δειγμάτων, μαζί με τις αντίστοιχες αυτών χωρίς προεπεξεργασία για λόγους σύγκρισης. Καταγράφονται, επίσης, το ποσοστό των πτητικών σε αρχική ξηρή βάση, αλλά και σε ξηρή βάση άνευ τέφρας (%daf), ώστε να αφαιρεθεί ο παράγοντας της αριθμητικής συνεισφοράς των ανοργάνων στο αποτέλεσμα της παραγωγής των πτητικών ως ποσοστό, είτε πριν, είτε μετά την έκπλυση. Επιπλέον, στο Διάγραμμα 5.5 δίνονται τα θερμογραφήματα (DTG καμπύλες) της πυρόλυσης των εξεταζόμενων δειγμάτων (εκχυλισμένα και μη) για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min.

Πίνακας 5.14. Χαρακτηριστικές παράμετροι πυρόλυσης αρχικών και εκχυλισμένων δειγμάτων βιομάζας (10°C/min)

ΔΕΙΓΜΑ	T _{max} (°C)	R _{max} ·10 (min ⁻¹)	Πτητικά (%)	Πτητικά (% daf)	Εξανθράκωμα (%) (μον.άνθρακας/τέφρα)
Λυματολάσπη CF					
αρχικό	310	0.37±0.01	60.9±0.6	81.7±0.9	39.1 (13.1/25.5±0.6)
εκχυλισμένο	318	0.43±0.02	66.4±0.6	84.1±0.9	33.6 (12.6/21.0±0.6)
Ζωϊκά Απόβλητα CF					
αρχικό	340	0.38±0.01	58.7±0.5	86.3±0.8	41.3 (9.3/32.0±0.6)
εκχυλισμένο	349	0.31±0.01	53.2±0.4	77.4±0.7	46.8(15.5/31.3±0.6)
Πυρηνόξυλο					
αρχικό	335	0.58±0.02	73.6±0.6	79.2±0.7	26.4 (19.3/7.1±0.2)
εκχυλισμένο	366	0.59±0.02	78.5±0.6	79.9±0.6	21.5 (19.7/1.8±0.2)
Κλαδιά Ελιάς					
αρχικό	365	0.67±0.02	79.4±0.6	82.2±0.6	20.6 (17.2/3.4±0.2)
εκχυλισμένο	379	0.92±0.02	82.2±0.6	84.2±0.6	17.8 (15.4/2.4±0.2)
Κληματίδες					
αρχικό	350	0.70±0.02	77.9±0.6	80.2±0.6	22.1 (19.2/2.9±0.2)
εκχυλισμένο	374	0.85±0.02	80.9±0.6	83.1±0.6	19.1 (16.5/2.6±0.2)
Στέμφυλα					
αρχικό	282	0.62±0.02	72.0±0.6	83.9±0.7	28.0 (13.8/14.2±0.3)
εκχυλισμένο	359	0.40±0.01	69.4±0.5	72.0±0.5	30.6 (27.0/3.6±0.2)
Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.					
αρχικό	290	0.37±0.02	63.6±0.7	82.7±1.0	36.4 (13.3/23.1±0.6)
εκχυλισμένο	289	0.36±0.02	63.1±0.7	80.9±1.0	36.9 (14.9/22.0±0.6)
ΑΣΑ					
αρχικό	338	0.61±0.04	73.6±0.9	94.7±1.2	26.4 (4.1/22.3±0.6)
εκχυλισμένο	369	0.67±0.04	70.4±0.9	91.1±1.2	29.6 (6.9/22.7±0.6)

(*) Για τα πτητικά σε ξηρή βάση άνευ τέφρας ισχύει ότι:

Πτητικά (daf)= (100/(100-τέφρα%))*πτητικά. Το σφάλμα των Πτητικών daf, υπολογίζεται βάσει της θεωρίας διάδοσης σφαλμάτων, από το σφάλμα του ποσοστού πτητικών σε ξηρή βάση και το σφάλμα του ποσοστού τέφρας.



Διάγραμμα 5.5. Σύγκριση θερμογραφημάτων DTG (ρυθμός θέρμανσης 10°C/min) για τα δείγματα (α) κλαδιά ελιάς, (β) πυρηνόξυλο, (γ) κληματίδες, (δ) λυματολάσπη CFS (ε) λυματολάσπη E.E.A.X., (στ) ζωικά απόβλητα CF, (ζ) στέμφυλα, (η) αστικά απορρίμματα, πριν και μετά τη θερμή έκπλυση με νερό

Από τη μελέτη των δεδομένων του Πίνακα 5.14 και του Διαγράμματος 5.5 σχετικά με τα θερμογραφήματα DTG της πυρόλυσης, πριν και μετά τη θερμή έκπλυση, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

α) Στα υπό εξέταση δείγματα βιομάζας παρατηρείται με την έκπλυση δεξιά μετατόπιση των θερμογραφημάτων DTG, με συνεπαγόμενη υψηλότερη θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης, καθώς και μέγιστου ρυθμού αποπτητικοποίησης T_{max} . Η μετατόπιση αυτή είναι στατιστικά σημαντική για όλα τα δείγματα, κυμαινόμενη από 8°C έως και 77°C (στέμφυλα), με εξαίρεση τη λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ για την οποία η μεταβολή στο T_{max} είναι στατιστικά μη σημαντική. Η προαναφερόμενη μετατόπιση των θερμογραφημάτων DTG των δειγμάτων με την έκπλυση έχει αναφερθεί σε πολλές περιπτώσεις για διάφορα είδη βιομάζας από ερευνητές (Teng και Wei, 1998; Varhegyi et.al., 2004; Vamvuka et.al., 2006; Fahmi et.al., 2007; Shebani et.al., 2008; Vamvuka και Sfakiotakis, 2011; Eom et.al., 2012; Deng et.al., 2013; Guerrero et.al., 2014). Η επίδραση της θερμής έκπλυσης με νερό στο φαινόμενο αυτό, έγκειται στην καταλυτική δράση της υδατοδιαλυτής ανόργανης ύλης στη θερμική αποδόμηση των δειγμάτων βιομάζας (Teng και Wei, 1998). Ειδικότερα, πολλοί ερευνητές έχουν αποδείξει την καταλυτική δράση των περιεχομένων αλκαλίων (κάλιο και νάτριο) της ανόργανης ύλης συσχετίζοντας την περιεκτικότητα της ανόργανης ύλης σε διάφορα στοιχεία με τη θερμοκρασιακή μετατόπιση (Williams και Horne, 1994; Yang et.al., 2006; Fahmi et.al., 2007; Eom et.al., 2012; Saddawi et.al., 2012). Στην περίπτωση των υπό εξέταση δειγμάτων βιομάζας, πράγματι η απομάκρυνση ιδιαίτερα του καλίου που είναι σε πολύ υψηλότερη αρχικά περιεκτικότητα στο καύσιμο συγκριτικά με το νάτριο, είναι αξιοσημείωτη (Ενότητα 5.1.4) και δύναται να εξηγήσει την εν λόγω θερμοκρασιακή μετατόπιση των DTG θερμογραφημάτων. Μικρότερη απομάκρυνση τέφρας συνολικά αλλά και καλίου ειδικότερα, καταγράφεται στην περίπτωση της λυματολάσπης Ε.Ε.Λ.Χ που δεν παρουσιάζει μεταβολή στο T_{max} (αβεβαιότητα θερμοζυγού 2°C).

Σε ό,τι αφορά την επίδραση της θερμής έκπλυσης στο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης των δειγμάτων βιομάζας, έχει παρατηρηθεί βιβλιογραφικά ότι η επίδραση αυτή δεν είναι μονοσήμαντη. Έχουν καταγραφεί περιπτώσεις κατά τις οποίες τα απομακρυνόμενα με την έκπλυση αλκάλια δρουν παρεμποδιστικά ως προς το ρυθμό αντίδρασης, με συνεπαγόμενη αύξηση αυτού μετά από την έκπλυση, αλλά και, σε λιγότερες περιπτώσεις, ενισχυτικά (Raveendran et.al., 1994; Vamvuka και Sfakiotakis, 2011; Fahmi et.al., 2007; Nowakowski et.al., 2007; Saddawi et.al., 2012; Deng et.al., 2013). Η μη μονοσήμαντη εξάρτηση ανόργανης ύλης και μέγιστου ρυθμού καταγράφεται και στα υπό εξέταση δείγματα βιομάζας: Τα κλαδιά ελιάς και οι κληματίδες (κυρίως) αλλά και η λυματολάσπη CF (ασθενέστερα), καταγράφουν αύξηση του μέγιστου ρυθμού αντίδρασης με την έκπλυση, σε αντίθεση με τα ζωικά απόβλητα και τα στέμφυλα που καταγράφουν μείωση, ενώ για τα υπόλοιπα δεν καταγράφεται σαφής τάση.

β) Στα ξυλώδη δείγματα, καθώς και στα δείγματα της λυματολάσπης CF, παρατηρείται ελάττωση του τελικού εξανθρακώματος (ή αντίστοιχα αύξηση των

πτητικών) με τη διαδικασία της έκπλυσης. Το γεγονός αυτό ισχύει και λαμβάνοντας υπόψη τα παραγόμενα πτητικά που αντιστοιχούν στο οργανικό μέρος της αρχικής βιομάζας (δηλαδή σε ξηρή βάση άνευ τέφρας), με εξαίρεση το πυρηνόξυλο για το οποίο δεν υφίσταται σαφής τάση. Το φαινόμενο της αύξησης των πτητικών με την αφαίρεση ανόργανης ύλης έχει καταγραφεί βιβλιογραφικά για διάφορα είδη βιομάζας (Williams και Horne, 1994; Teng και Wei, 1998; Vamvuka et.al., 2006; Fahmi et.al., 2007; Shebani et.al., 2008; Vamvuka και Sfakiotakis, 2011; Eom et.al., 2012; Guerrero et.al., 2014) και αποδίδεται στην επίδραση της ανόργανης ύλης και ειδικότερα των αλκαλίων, αλλά και του μαγνησίου σε μικρότερο βαθμό τα οποία μεταβάλλουν το μηχανισμό αποδόμησης με αλλαγή στην κατανομή και των προϊόντων πυρόλυσης. Η ανόργανη ύλη, ακόμα και σε χαμηλές περιεκτικότητες, φαίνεται να συμβάλλει στην παρεμπόδιση του σχηματισμού των πτητικών και στην αύξηση της απόδοσης του εξανθρακώματος. Εκτενέστερες μελέτες μεταξύ των τριών βασικών συστατικών της ξυλώδους βιομάζας, έχουν γίνει για την κυτταρίνη για την οποία έχει βρεθεί ότι η ανόργανη ύλη επηρεάζει την απόδοση ορισμένων πτητικών που προέρχονται από αυτήν (μειώνεται με την αύξηση της ανόργανης και αντιστρόφως), ιδίως της λεβογλουκοζάνης. Παρόμοια επίδραση έχει βρεθεί και για την ημικυτταρίνη, ενώ και η κατανομή των προερχόμενων από τη λιγνίνη προϊόντων δε μένει ανεπηρέαστη, ωστόσο περισσότερες μελέτες απαιτούνται για την κατανόηση της αλλαγής του μηχανισμού που σχετίζεται με την κατανομή των προϊόντων από τη λιγνίνη (Williams και Horne, 1994; Fahmi et.al., 2007; Eom et.al., 2011; Saddawi et.al., 2012).

Η περίπτωση των ζωικών αποβλήτων CF καθώς και των στέμφυλων είναι ιδιαίτερη, με τα δύο δείγματα να παρουσιάζουν αντίστροφη τάση, δηλαδή αύξηση του εξανθρακώματος με την έκπλυση. Όπως φαίνεται από τα θερμογραφήματα (Διάγραμμα 5.5) αλλά και, κυριότερα, από την κινητική ανάλυση (Ενότητα 5.6), η θερμή έκπλυση με νερό επιδρά όχι μόνο στην αφαίρεση ανόργανης ύλης, αλλά και ενός μέρους οργανικής ύλης, που αντιστοιχεί σε πτητικά συστατικά. Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται και από την ελάττωση του ποσοστού των πτητικών μετά την έκπλυση, την ίδια στιγμή που το ποσοστό τέφρας μειώνεται σημαντικά για τα στέμφυλα ή καταγράφει μείωση, έστω και ασθενή, για τα ζωικά απόβλητα. Η αφαίρεση οργανικής ύλης συνάδει και με τη μεταβολή του σχήματος των θερμογραφημάτων, αλλά και την κινητική ανάλυση σχετικά με την αποσυνέλιξη στα κύρια βασικά συστατικά (Ενότητα 5.6). Η επίδραση της θερμής έκπλυσης στην αφαίρεση και οργανικών ενώσεων (π.χ. φαινόλες, αλδεΐδες, κετόνες, οργανικά οξέα και αμινοξέα, παράγωγα φουρανίου, υδατάνθρακες, σάκχαρα, πεπτίδια) έχει άλλωστε καταγραφεί βιβλιογραφικά (Teng et.al., 1998; Varhegyi et.al., 2004; Shebani et.al., 2008; He et.al., 2009). Ιδιαίτερα για τα στέμφυλα, σε σχετική χημική ανάλυση κόκκινων σταφυλιών από την Πορτογαλία στην έρευνα των Mendes et.al., 2013 βρέθηκε ότι το οργανικό τμήμα των υδατοδιαλυτών ενώσεων είναι τουλάχιστον 18.5% κ.β, με το 12.3% να είναι σάκχαρα (γλυκόζη και φρουκτόζη). Εξαιρέσεις σχετικά με την επίδραση της ανόργανης ύλης, η αφαίρεση της οποίας συντελεί σε αύξηση της απόδοσης του τελικού εξανθρακώματος, έχουν καταγραφεί λίγες (Raveendran et.al.,

1994), ωστόσο η ερμηνεία τους (ποσοστό Zn, περιεχόμενο λιγνίνης κλπ) δε συνάδει με τα δεδομένα των εν λόγω δύο δειγμάτων με τρόπο που να τα διαχωρίζει από τα υπόλοιπα υπό εξέταση δείγματα, που παρουσιάζουν τη συνήθη αντίστροφη τάση.

Στην περίπτωση των ΑΣΑ, καταγράφεται επίσης ελάττωση του ποσοστού των πτητικών. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται απομάκρυνση κάποιας οργανικής πτητικής ύλης κατά την έκπλυση, ενώ από τα σχετικά ποσοστά της προσεγγιστικής ανάλυσης πριν και μετά την έκπλυση και το ισοζύγιο μάζας, προκύπτει μικρή απομάκρυνση και ανόργανων συστατικών. Κατά τη μοντελοποίηση της κινητικής της πυρόλυσης, το τρίτο ψευδοσυστατικό, που προσομοιώνει περισσότερο σε λιγνινικής φύσεως ομάδα συστατικών, αποδίδει λιγότερα πτητικά κατά την πυρόλυση μετά από τη θερμή έκπλυση, ενώ ταυτόχρονα δεν φαίνεται να επηρεάζεται η απόδοση των άλλων δύο ομάδων συστατικών (Ενότητα 5.6), με αποτέλεσμα την τελική αύξηση του εξανθρακώματος.

Είναι πιθανό συμπερασματικά ότι, για τις περιπτώσεις των ΑΣΑ, στέμφυλων και ζωικών αποβλήτων CF, λόγω της θερμής έκπλυσης, η αφαίρεση οργανικής ύλης που άλλως θα αποπτητικοποιούνταν περαιτέρω, συμβάλλει κατά αυτόν τον τρόπο στη μείωση της παραγωγής πτητικών και την παράλληλη αύξηση του εξανθρακώματος, αλλά περισσότερη πειραματική μελέτη χρειάζεται για την καθολικότερη ερμηνεία του φαινομένου.

5.2.3. Διερεύνηση της Προσθετικότητας ή Συνέργειας κατά την Πυρόλυση Διαφόρων Μιγμάτων των υπό εξέταση Δειγμάτων

Πολλές ερευνητικές δημοσιεύσεις καταπιάνονται με το ζήτημα της ύπαρξης, ή μη, επιδράσεων συνέργειας μεταξύ των επιμέρους συστατικών κατά τη διεργασία της πυρόλυσης μιγμάτων βιομάζας με άλλα στερεά καύσιμα και κυρίως γαιάνθρακα (Vamvuka et.al., 2003; Vamvuka et.al., 2009; Aboyade et al., 2013; Krerkkaiwan et al., 2013). Ωστόσο, μόνο την τελευταία πενταετία έχει ξεκινήσει συστηματική διερεύνηση του ζητήματος για μίγματα που περιέχουν διαφορετικά είδη υλικών (που όλα όμως υπάγονται στον ορισμό της βιομάζας), και το ζήτημα παραμένει σε αρχικό στάδιο διερεύνησης. Η εξέταση του ζητήματος έχει πολλές πτυχές ενδιαφέροντος, όπως για παράδειγμα η παραγωγή βιοελαίου από πυρόλυση μίγματος υλικών βιομάζας, με ανώτερες ιδιότητες από αυτές του ελαίου από την πυρόλυση των επιμέρους συστατικών ή και σε μεγαλύτερη ποσότητα (Abnisa και Daud, 2014), ή το ζήτημα της ελαχιστοποίησης των αποβλήτων βιομάζας (π.χ. λυματολάσπη βιολογικών, αστικά απορρίμματα) με τη χρήση τους ως κλάσμα τροφοδοσίας για πυρόλυση με ξυλώδη βιομάζα, αποτελώντας έτσι μια εναλλακτική μέθοδο διαχείρισης των αποβλήτων αυτών. Δεδομένου άλλωστε ότι η πυρόλυση αποτελεί στάδιο και των άλλων θερμοχημικών διεργασιών (αεριοποίηση ή καύση), οι πληροφορίες για τη θερμική ή/και κινητική συμπεριφορά της πυρόλυσης ενός μίγματος είναι σημαντική και για τις λοιπές θερμοχημικές διεργασίες. Η χρήση μιγμάτων ξυλώδους βιομάζας με άλλης μορφής υπολειμματική βιομάζα (όπως τα

ΑΣΑ, οι λυματολάσπες ή τα ζωικά απόβλητα) έχει προφανή πλεονεκτήματα από την άποψη της εξυπηρέτησης του σκοπού ελαχιστοποίησης των αποβλήτων, της επίλυσης προβλημάτων διαθεσιμότητας διαφόρων ειδών βιομάζας για παραγωγή ενέργειας ιδιαίτερα λόγω της εποχιακής παραγωγής ή διασποράς τους, καθώς και της επιλογής του καλύτερου δυνατού μίγματος τροφοδοσίας με καταλληλότερη σύσταση (ως προς την στοιχειακή ανάλυση, περιεκτικότητα σε τέφρα και πτητικά), για την ελαχιστοποίηση των τεχνικών προβλημάτων, αλλά και των εκπομπών ρύπων κατά τη θερμική αξιοποίηση.

Στην παρούσα Ενότητα, εξετάζεται αναλυτικά η θερμική συμπεριφορά και ο έλεγχος για την ισχύ (ή μη) του κανόνα της προσθετικότητας, μέσω θερμοβαρυτομετρίας TGA/DTG, διαφόρων μιγμάτων των υπό εξέταση βιομαζών, συγκρίνοντας με το προφίλ που προκύπτει από την αλγεβρική μίξη των ρυθμών αποπτητικοποίησης των επιμέρους συστατικών, σε αναλογία 70:30 για τη συμμετοχή ξυλώδους/μη ξυλώδους δείγματος αντίστοιχα. Στον Πίνακα Π2 του παραρτήματος δίνονται επιπλέον, οι τιμές των χαρακτηριστικών παραμέτρων θερμικής διάσπασης και των παραγόμενων ποσοστών των πτητικών (και εξανθρακωμάτων) για τα αντίστοιχα μίγματα, σε αναλογίες 90:10 και 50:50.

Ο ρυθμός θέρμανσης σε όλα τα σχετικά πειράματα ήταν 10°C/min, ενώ για τα μίγματα με τα ζωικά απόβλητα CF επιλέχθηκε η εξέταση για τη συμπεριφορά μίγματος σε αναλογία 10% των τελευταίων, λόγω πολύ υψηλής τους περιεκτικότητας τόσο σε τέφρα, όσο και σε άζωτο. Στο Διάγραμμα 5.6 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα (DTG) διαφόρων μιγμάτων βιομάζας, όπως προέκυψαν πειραματικά, και σε σύγκριση με το θεωρητικό θερμογράφημα που προκύπτει με βάση τον κανόνα μίξης/συνεισφοράς των επιμέρους συστατικών σύμφωνα με τη σχέση:

$$\frac{dm^{mix}/dt}{m_o^{mix}} = \sum_{i=1}^2 x_i \frac{dm_i/dt}{m_{oi}} \quad (5.5)$$

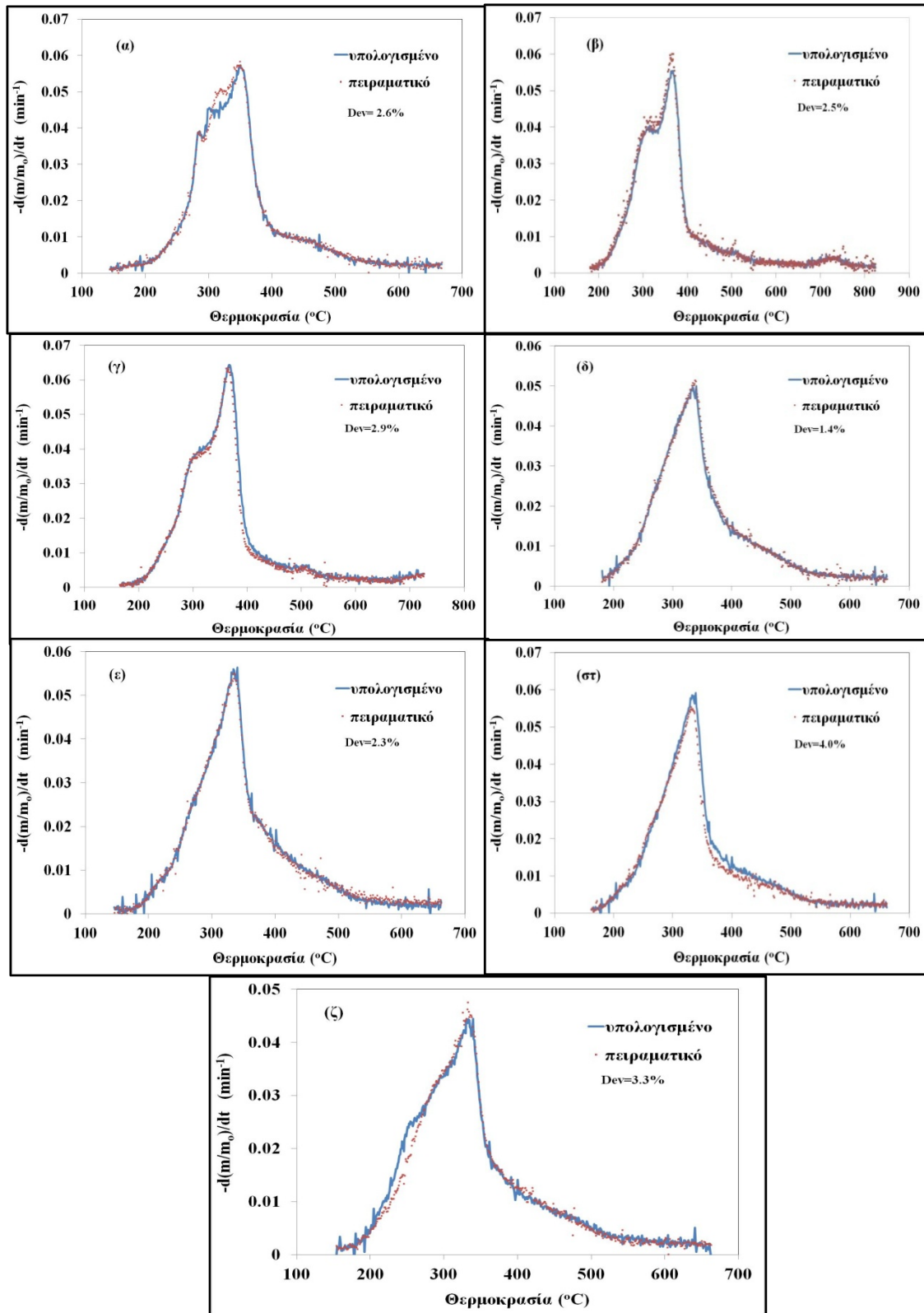
όπου:

x_i : αναλογία μίξης για το συστατικό i , m_i η μάζα του i , m_{oi} : η αρχική μάζα του i

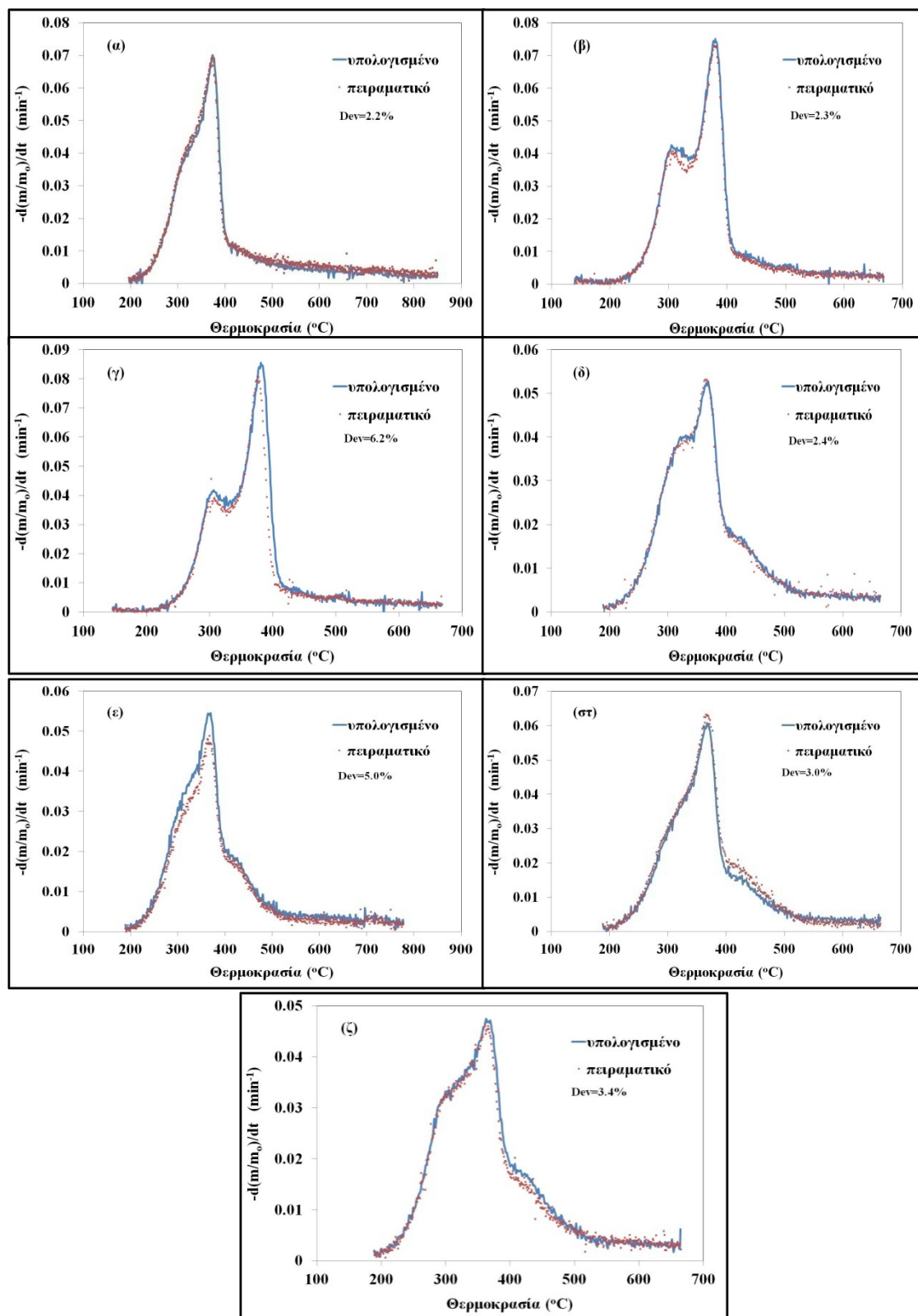
Η απόκλιση των πειραματικών σημείων από τα υπολογισμένα βάσει προσθετικών ιδιοτήτων δίνεται μαθηματικά από τη σχέση:

$$Dev(\%) = 100 \cdot \frac{\sqrt{O.F/N}}{\max(-d(\frac{m}{m_o})/dt)^{exp}}, \text{ όπου } N: \text{ ο αριθμός των σημείων}$$

Στο Διάγραμμα 5.7 αποτυπώνονται τα αντίστοιχα θερμογραφήματα για τα εκχυλισμένα δείγματα.



Διάγραμμα 5.6. Σύγκριση θερμογραφημάτων DTG (πειραματικού και υπολογισμένου) για τα μίγματα (αναλογία 7:3, εκτός των ζωικών CF) (α) κληματίδες-στέμφυλα, (β) ελιά-λυματολάσπη CF, (γ) ελιά-ζωικά CF, (δ) πυρηνόξυλο-CFS, (ε) πυρηνόξυλο-ζωικά CF, (στ) πυρηνόξυλο-ΑΣΑ, (ζ) πυρηνόξυλο-λυματολάσπη-E.E.Λ.X



Διάγραμμα 5.7. Σύγκριση θερμογραφημάτων DTG (πειραματικού και υπολογισμένου) για τα μίγματα (αναλογία 7:3, εκτός των ζωικών CF) των εκχυλισμένων (α) κληματίδες-στέμφυλα, (β) ελιά-λυματολάσπη CF, (γ) ελιά-ζωικά CF, (δ) πυρηνόξυλο-CFS, (ε) πυρηνόξυλο-ζωικά CF, (στ) πυρηνόξυλο-ΑΣΑ, (ζ) πυρηνόξυλο-λυματολάσπη-E.E.Λ.X

Επιπλέον, στους παρακάτω Πίνακες 5.15 και 5.16 παρουσιάζονται οι τιμές των πτητικών (%) για τα μίγματα των βιομαζών χωρίς προκατεργασία (Πίνακας 5.15) και αυτών μετά από έκπλυση (Πίνακας 5.16), σε συνδυασμό με τις αντίστοιχες που προκύπτουν από την αλγεβρική μίξη των μαζών των πτητικών από τα επιμέρους δείγματα, κατά την παρακάτω σχέση που προϋποθέτει την προσθετικότητα στα παραγόμενα πτητικά από τα επιμέρους δείγματα στο μίγμα:

$$m_{vol}^{mix} = \sum_{i=1}^2 x_i \cdot m_i, \quad (5.6)$$

όπου m_{vol} , η μάζα των πτητικών ανηγμένη προς την αρχική μάζα.

Στους Πίνακες Π2 και Π3 του Παραρτήματος καταγράφονται, παράλληλα, οι αντίστοιχες τιμές για τις χαρακτηριστικές παραμέτρους θερμικής διάσπασης T_{max} και R_{max} των εξεταζόμενων μιγμάτων.

Πίνακας 5.15. Ποσοστό πτητικών μιγμάτων (χωρίς προκατεργασία)-Σύγκριση πειραματικής και υπολογισμένης τιμής, βάσει προσθετικότητας

ΔΕΙΓΜΑ	Πτητικά (%) (πειραματική τιμή)	Πτητικά (%) (τιμή προσθετικού κανόνα)
Πυρ./Λυμ.CF 70:30	70.2	69.8
Κλαδιά Ελ./Λυμ.CF 70:30	75.5	73.9
Πυρ./Ζ.Απ.CF 90:10	73.5	72.1
Κλημ/Στεμ. 70:30	76.1	76.1
Πυρ./Λυμ.Ε.Ε.Λ.Χ 70:30	71.0	70.6
Πυρ./ΑΣΑ 70:30	73.4	73.6
Κλαδιά Ελ./ Ζ.Απ.CF 90:10	75.3	77.3

Πίνακας 5.16. Ποσοστό πτητικών μιγμάτων (εκχυλισμένων δειγμάτων)-Σύγκριση πειραματικής και υπολογισμένης τιμής βάσει προσθετικότητας

ΔΕΙΓΜΑ	Πτητικά (%) (πειραματική τιμή)	Πτητικά (%) (τιμή προσθετικού κανόνα)
Πυρ./Λυμ.CF 70:30	75.5	74.9
Κλαδιά Ελ./Λυμ.CF 70:30	76.8	77.4
Πυρ./Ζ.Απ.CF 90:10	70.2	76.0
Κλημ/Στ. 70:30	78.8	77.4
Πυρ./Λυμ.Ε.Ε.Λ.Χ. 70:30	70.8	73.5
Πυρ./ΑΣΑ 70:30	75.9	76.1
Κλαδιά ελ./ Ζ.Απ.CF 90:10	73.1	79.3

Σε ό,τι αφορά στα δείγματα μιγμάτων βιομαζών χωρίς προκατεργασία, η τυπική απόκλιση της καμπύλης των πειραματικών σημείων από την αντίστοιχη, που υπολογίζεται βάσει του κανόνα προσθετικότητας, κυμαίνεται από 1.4% έως 4.0% το μέγιστο. Ουσιαστικά, επιβεβαιώνεται ότι για τα εν λόγω μίγματα ισχύει ο κανόνας της προσθετικότητας, γεγονός με προφανή χρησιμότητα, αφού η πρόβλεψη της

θερμικής συμπεριφοράς τους δύναται να πραγματοποιηθεί με τη χρήση των δεδομένων της αντίστοιχης συμπεριφοράς για τα μεμονωμένα καύσιμα (τουλάχιστον για συγκεκριμένο χαμηλό ρυθμό θέρμανσης). Τα δεδομένα αυτά μπορούν να προέρχονται είτε από την κινητική ανάλυση των μεμονωμένων δειγμάτων, είτε από θερμοβαρυτομετρικά πειράματα και μπορούν να αξιοποιηθούν για την πρόβλεψη της θερμικής συμπεριφοράς των μιγμάτων σε οποιαδήποτε αναλογία, τουλάχιστον μέχρι ποσοστού συμμετοχής 30% των μη ξυλωδών δειγμάτων. Θα μπορούσε κανείς πάντως, να διακρίνει μια πολύ χαμηλή επίδραση συνέργειας για τα μίγματα του πυρηνόξυλου με τα ΑΣΑ στην περιοχή της αποπτητικοποίησης της λιγνίνης μετά τους 350°C και έως τους 500 °C, καθώς και του πυρηνόξυλου με τη λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ στην περιοχή από 220 °C έως 280 °C, όπου κυριαρχεί η αποπτητικοποίηση της ημικυτταρίνης (βλ. και Ενότητα 5.6). Τα δύο αυτά μίγματα παρουσιάζουν και τις μεγαλύτερες τυπικές αποκλίσεις (4.0% και 3.3%).

Η προσθετικότητα, που γενικά παρατηρείται από τα θερμογραφήματα DTG, επιβεβαιώνεται και από τα δεδομένα των Πίνακων 5.15 και Π2 για την έκλυση των πτητικών, καθώς η προσθήκη των υπολειμματικών μορφών βιομάζας σε ποσοστό έως 50% είχε ως αποτέλεσμα η έκλυση των πτητικών του μίγματος να προκύπτει πειραματικά με βάση τη συμβολή σε πτητικά από τα δείγματα που μετέχουν στο δείγμα με τη συγκεκριμένη αναλογία.

Σε ό,τι αφορά στα δείγματα μιγμάτων των βιομαζών μετά από τη θερμή έκπλυση, η αντίστοιχη τυπική απόκλιση της καμπύλης των πειραματικών σημείων, από αυτήν που υπολογίζεται βάσει του κανόνα προσθετικότητας, κυμαίνεται από 2.2% έως 6.2%. Τα δείγματα των μιγμάτων ελιάς-ζωικών αποβλήτων CF και πυρηνόξυλου-ζωικών αποβλήτων CF παρουσιάζουν ένα χαμηλό βαθμό συνεργιστικών επιδράσεων, καθώς στο πρώτο η συμβολή της κυτταρίνης (θερμοκρασιακό εύρος όπου κυριαρχεί η κυτταρίνη) στην παραγωγή των αντίστοιχων πτητικών φαίνεται να επιταχύνεται και να πραγματοποιείται σε πιο στενό θερμοκρασιακό εύρος, ενώ στο δεύτερο φαίνεται η επίδραση της μίξης στην ελάττωση του ρυθμού αποπτητικοποίησης, κυρίως στο θερμοκρασιακό εύρος της ημικυτταρίνης. Οι αποκλίσεις άλλωστε στα δύο αυτά δείγματα είναι οι μεγαλύτερες, ήτοι: 6.2% και 5.0% αντίστοιχα, ενώ τα υπόλοιπα δείγματα τηρούν τον κανόνα της προσθετικότητας σε πολύ μεγάλο βαθμό. Παρόμοια συμπεράσματα εξάγονται και από τον Πίνακα 5.16 για την προσθετικότητα στα παραγόμενα πτητικά, με τις μεγαλύτερες αποκλίσεις να εμφανίζονται στο μίγμα πυρηνόξυλου-ζωικών αποβλήτων CF και ελιάς-ζωικών αποβλήτων CF.

5.3. Χαρακτηρισμός Στερεών Προϊόντων Πυρόλυσης των Δειγμάτων-Επίδραση της Θερμοκρασίας

5.3.1. Προσεγγιστική Ανάλυση των Εξανθρακωμάτων

Στον παρακάτω Πίνακα 5.17 δίνεται η προσεγγιστική ανάλυση των παραγόμενων εξανθρακωμάτων των υπό εξέταση δειγμάτων βιομάζας, καθώς και η απόδοση σε εξανθράκωμα, για διάφορες θερμοκρασίες πυρόλυσης της αρχικής βιομάζας στον πυρολύτη (Ενότητα 3.2.6), με μέσο ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και παραμονή στην τελική θερμοκρασία για 30 min.

Πίνακας 5.17. Απόδοση και προσεγγιστική ανάλυση εξανθρακωμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης (% επί ξηρού)

ΔΕΙΓΜΑ	Θερ/σία Πυρόλυσης (°C)	Πτητικά (%εξαν.)	Μόνιμος Άνθρακας (%εξαν.*)	Τέφρα (%εξαν.)	Απόδοση σε Εξανθρά- κωμα (%βιομ.)	Απόδοση σε Εξανθρά- κωμα (daf) (**)
Λυματολάσπη CF	450	21.0	32.1	47.0	49.5	34.2
	550	13.1	37.9	49.1	45.0	29.4
	650	7.6	40.8	51.7	42.3	26.2
Ζωϊκά Απόβλητα CF	450	20.7	13.3	66.0	52.1	27.0
	550	17.9	13.1	69.0	50.3	23.9
	650	11.0	18.2	70.8	46.4	20.2
Πυρηνόξυλο	450	31.6	43.8	24.6	38.6	32.2
	550	23.3	50.5	26.2	34.4	27.9
	650	15.1	58.1	26.8	31.1	24.8
Κλαδιά Ελιάς	450	40.6	48.9	10.5	34.7	32.2
	550	31.8	57.2	11.0	30.2	27.8
	650	24.5	62.5	12.9	27.3	24.6
Κληματίδες	450	28.2	62.0	9.7	30.8	28.6
	550	24.6	64.3	11.0	29.3	26.9
	650	17.2	71.3	11.4	26.7	24.4
Στέμφυλα	450	33.8	36.2	30.0	42.3	33.9
	550	30.9	38.6	30.4	40.5	32.1
	650	20.9	47.4	31.6	35.4	27.2
Λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	450	20.5	37.5	42.0	45.8	32.7
	550	13.2	40.1	46.7	44.1	29.6
	650	8.5	41.7	49.8	42.2	26.8
ΑΣΑ	450	41.2	5.7	53.1	44.9	27.7
	550	34.0	8.3	57.7	40.0	22.0
	650	28.7	11.9	59.4	34.2	17.4

(*) υπολογίζεται από τη διαφορά: 100-%τέφρα-%πτητικά

(**) απόδοση οργανικού μέρους και σε ξηρή βάση άνευ τέφρας

Οι τιμές των παραμέτρων του Πίνακα 5.17 συνάδουν με αντίστοιχες της βιβλιογραφίας για παρόμοια είδη βιομάζας, εντός αποκλίσεων που αφορούν στο

βαθμό συγγένειας διαφορετικών ειδών ή ανομοιογένειας ίδιων ειδών βιομάζας (Biomass Database Phyllis 2, [5.1]; Chen et.al., 2008; Hossain et.al., 2010; Zhang et.al., 2013; Mendez et.al., 2013; Tan et.al., 2014; Yuan et.al., 2015). Πολύ μικρός (ή και μηδενικός) αριθμός αναφορών υπάρχει για μελέτη παραγωγής και χαρακτηρισμό εξανθρακωμάτων που προέρχονται από δείγματα, όπως τα υπό εξέταση κλαδιά ελιάς, κληματίδες, στέμφυλα και πυρηνόξυλο. Αντίθετα, μεγαλύτερος αριθμός μελετών έχουν πραγματοποιηθεί για άλλα ξυλώδη ή αγροτικά απόβλητα, όπως πριονίδια, ροκανίδια, άχυρο σίτου, κοτσάνια καλαμποκιού, φλοιούς ρυζιού και υπολείμματα ζαχαροκάλαμου (Ozcimen, 2013, Komnitsas et.al., 2016) .

Από τα δεδομένα του Πίνακα 5.17 εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- i) Η απόδοση σε εξανθράκωμα μειώνεται συναρτήσει της θερμοκρασίας, για όλα τα υπό εξέταση δείγματα της διατριβής. Η μείωση της απόδοσης αυτής (σε ξηρή βάση με τέφρα) κυμαίνεται ποσοστιαία από 8% (για τη λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ) έως 24% (για τα ΑΣΑ), μεταξύ των θερμοκρασιών 450°C και 650°C. Η οφειλόμενη σε πρωτογενείς αντιδράσεις αποδόμηση της στερεάς βιομάζας προς παραγωγή πτητικών, εξηγεί την παρατηρούμενη σε πολλές μελέτες μείωση στην απόδοση του εξανθρακώματος με την αύξηση της θερμοκρασίας (Demirbas, 2004b; Tsai et.al., 2006; Sukiran et.al., 2009; Hossain et.al., 2011; Chen et.al., 2014). Σαφής μείωση καταγράφεται και στην απόδοση του οργανικού μέρους του εξανθρακώματος, μετρούμενη σε ξηρή βάση άνευ τέφρας (επί του οργανικού τμήματος της αρχικής βιομάζας).
- ii) Η τέφρα, ως ποσοστό επί του αρχικού ξηρού εξανθρακώματος, αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης για την παραγωγή του εξανθρακώματος. Το τελευταίο εμπλουτίζεται σε τέφρα, λόγω απώλειας πτητικών συστατικών κατά την παραγωγή του, που είναι μεγαλύτερη από την απώλεια λόγω της αποπτητικοποίησης ορισμένων ανοργάνων συστατικών της τέφρας. Η τάση αυτή εμφανίζεται και σε πολλές μελέτες βιβλιογραφικά (Angin, 2013; Liu et.al., 2014; Zielinska et.al., 2015)
- iii) Ο μόνιμος άνθρακας των παραγόμενων εξανθρακωμάτων αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Βιβλιογραφικά, η εν λόγω τάση έχει αναφερθεί ότι ισχύει για διάφορα είδη βιομάζας, όπως ενεργειακές καλλιέργειες, ξυλώδη και αγροτικά παραπροϊόντα (Guo και Lua, 1998; Ucar και Ozkan, 2008; Chen et.al., 2012; Angin, 2013; Komnitsas et.al., 2015), αλλά και διάφορα ζωικά απόβλητα και λυματολάσπες για τα οποία η αποπτητικοποίηση των πρωτεϊνών, των λιπών και γενικά της ημικυτταρινικής ύλης φαίνεται να συμβάλλει στην τάση αυτή (Cantrell et.al., 2012; Liu et.al., 2014; Yuan et.al., 2015).

Ενώ η πτητική ύλη στο εξανθράκωμα, ως το βιοαποδομήσιμο κλάσμα, μπορεί να βελτιώσει άμεσα με την εφαρμογή του εξανθρακώματος στο έδαφος τον οργανικό του άνθρακα, σε μακροπρόθεσμο ορίζοντα η θετική επίδραση της πτητικής ύλης στη βελτίωση του εδάφους είναι περιορισμένη. Από την άλλη μεριά, ο μόνιμος άνθρακας επιδρά θετικά στη σταθεροποίηση του άνθρακα και την ενίσχυση της οργανικής ύλης του εδάφους, λόγω της χημικής και βιολογικής (σε μικροβιακή αποδόμηση)

ανθεκτικότητας η οποία δύναται να διατηρείται ακόμα και για χιλιάδες χρόνια (Yuan et.al., 2015). Άρα από αυτήν την άποψη, από τα υπό εξέταση δείγματα, προτιμώνται τα παραγμένα σε υψηλότερη θερμοκρασία εξανθρακώματα, λόγω της αυξητικής τάσης του μονίμου άνθρακα.

5.3.2.Στοιχειακή Ανάλυση και ΑΘΔ των Εξανθρακωμάτων

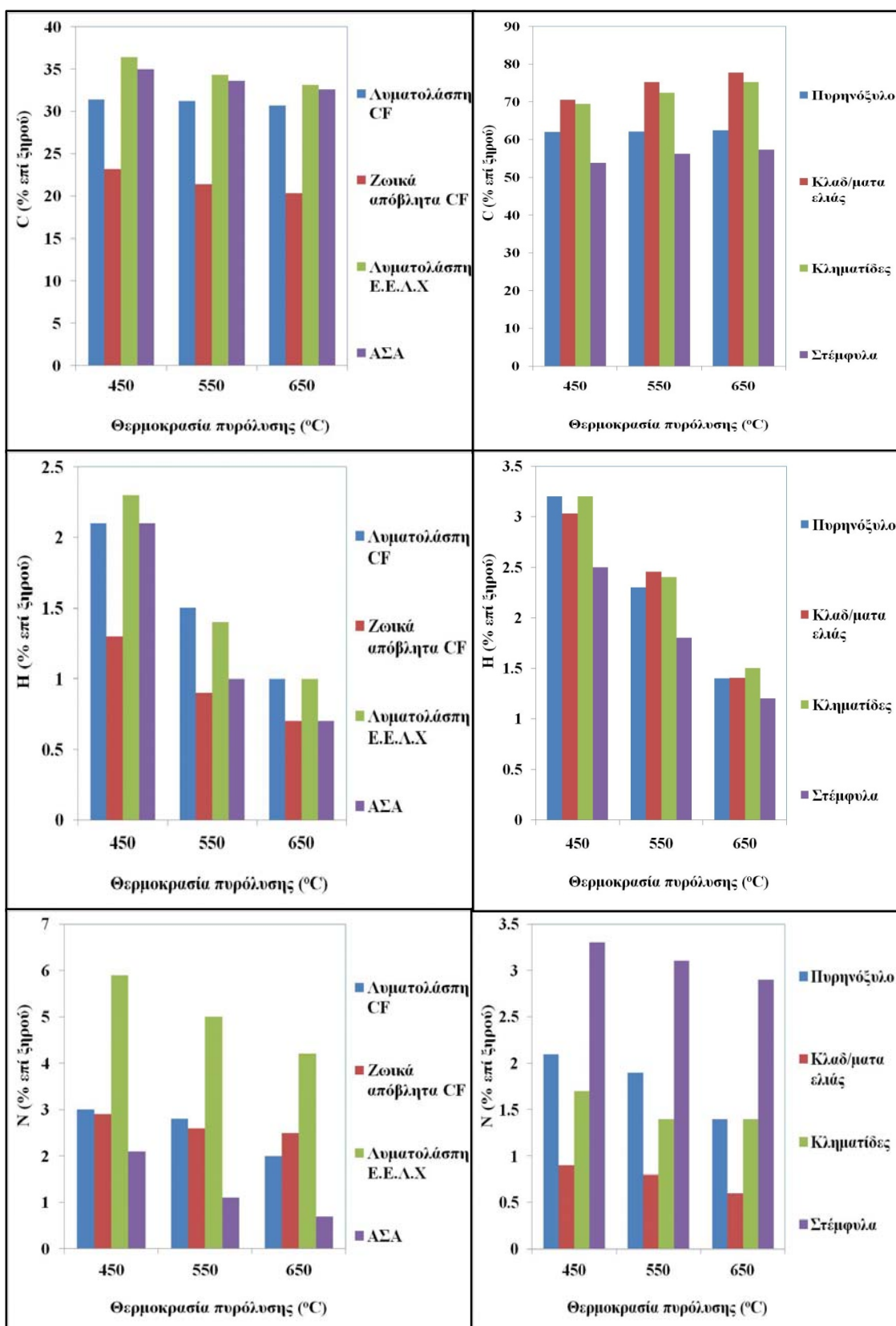
Στα εξανθρακώματα που προέκυψαν μετά από την πυρόλυση των υπό εξέταση δειγμάτων βιομάζας σε αντιδραστήρα πυρόλυσης σταθερής κλίνης του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων (ρυθμός θέρμανσης 10°C/min, παραμονή στην τελική θερμοκρασία 30min) σε θερμοκρασίες 450, 550 και 650°C πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση και μέτρηση της ανώτερης θερμογόνου δύναμης (ΑΘΔ). Τα αποτελέσματα των αναλύσεων (σε ξηρή βάση) καταγράφονται στον Πίνακα 5.18 και σε ξηρή βάση άνευ τέφρας (%ξ.β.α.τ, ή αγγλ.daf) στον Πίνακα 5.19. Για την καλύτερη εποπτική εικόνα των περιεκτικοτήτων των σημαντικότερων στοιχείων C, H, N και των διακυμάνσεών τους, συναρτήσει της θερμοκρασίας παραγωγής του εξανθρακώματος, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται και υπό τη μορφή ραβδογράμματος στο Διάγραμμα 5.8.

Πίνακας 5.18. Στοιχειακή ανάλυση (% ξ,β), τέφρα και θερμογόνος δύναμη εξανθρακωμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης

ΔΕΙΓΜΑ	Θ/σία Πυρόλυσης (°C)	C	H	N	S	O	Τέφρα (%εξαν.)	ΑΘΔ (MJ/kg)
Λυματολάσπη CF	450	31.4	2.1	3.0	1.0	15.5	47.0	15.3
	550	31.2	1.5	2.8	1.1	14.3	49.1	14.7
	650	30.7	1.0	2.0	1.1	13.5	51.7	14.7
Ζωϊκά Απόβλητα CF	450	23.2	1.3	2.9	0.4	6.2	66.0	8.7
	550	21.4	0.9	2.6	0.5	5.6	69.0	7.7
	650	20.3	0.7	2.5	0.5	5.2	70.8	7.5
Πυρηνόξυλο	450	62.0	3.2	2.1	0.3	7.8	24.6	24.1
	550	62.2	2.3	1.9	0.3	7.1	26.2	23.9
	650	62.5	1.4	1.4	0.3	7.6	26.8	22.8
Κλαδιά Ελιάς	450	70.6	3.0	0.9	0.0	15.1	10.5	27.1
	550	75.3	2.5	0.8	0.0	10.5	11.0	28.7
	650	77.7	1.4	0.6	0.0	8.4	12.9	27.3
Κληματίδες	450	69.5	3.2	1.7	0.1	15.8	9.7	26.3
	550	72.4	2.4	1.4	0.1	12.7	11.0	27.1
	650	75.3	1.5	1.4	0.1	10.3	11.4	27.9
Στέμφυλα	450	53.9	2.5	3.3	0.3	10.0	30.0	20.1
	550	56.2	1.8	3.1	0.4	8.1	30.4	20.7
	650	57.3	1.2	2.9	0.4	6.6	31.6	20.9
Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	450	36.4	2.3	5.9	1.6	11.8	42.0	15.7
	550	34.3	1.4	5.0	1.7	10.9	46.7	15.0
	650	33.1	1.0	4.2	1.8	10.1	49.8	14.8
ΑΣΑ	450	35.0	2.1	2.1	0.2	7.5	53.1	11.1
	550	33.6	1.0	1.1	0.3	6.3	57.7	10.8
	650	32.6	0.7	0.7	0.3	6.3	59.4	10.5

Πίνακας 5.19. Στοιχειακή ανάλυση (%daf) και θερμογόνος δύναμη εξανθρακωμάτων (daf) συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης

ΔΕΙΓΜΑ	Θ/σία Πυρόλυσης (°C)	C	H	N	O	H/C	(N+O)/C	O/C	ΑΘΔ (MJ/kg _{daf})
Λυματολάσπη CF	450	59.1	4.0	5.6	15.5	0.067	0.589	0.494	28.8
	550	61.2	2.9	5.5	14.3	0.048	0.548	0.458	28.8
	650	63.4	2.1	4.1	13.5	0.033	0.505	0.440	30.4
Ζωϊκά Απόβλητα CF	450	68.2	3.8	8.5	6.2	0.056	0.392	0.267	25.6
	550	69.0	2.9	8.4	5.6	0.042	0.383	0.262	24.8
	650	69.5	2.4	8.6	5.2	0.034	0.379	0.256	25.7
Πυρηνόξυλο	450	82.2	4.2	2.8	7.8	0.052	0.160	0.126	32.0
	550	84.3	3.1	2.6	7.1	0.037	0.145	0.114	32.4
	650	85.4	1.9	1.9	7.6	0.022	0.144	0.122	31.1
Κλαδιά Ελιάς	450	78.8	3.4	1.0	16.8	0.043	0.226	0.213	30.3
	550	84.6	2.8	0.8	11.8	0.033	0.149	0.139	32.3
	650	89.3	1.6	0.6	9.6	0.018	0.115	0.108	31.4
Κληματίδες	450	77.1	3.5	1.9	15.8	0.046	0.252	0.227	29.2
	550	81.4	2.7	1.6	12.7	0.033	0.195	0.175	30.5
	650	85.1	1.7	1.6	10.3	0.020	0.155	0.137	31.5
Στέμφυλα	450	77.0	3.6	4.7	10.0	0.046	0.247	0.186	28.7
	550	80.9	2.6	4.5	8.1	0.032	0.199	0.144	29.8
	650	83.9	1.8	4.2	6.6	0.021	0.166	0.115	30.6
Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	450	62.5	4.0	10.2	11.8	0.064	0.492	0.328	27.3
	550	64.4	2.6	9.4	10.9	0.041	0.464	0.318	28.1
	650	65.9	2.0	8.4	10.1	0.030	0.432	0.305	29.5
ΑΣΑ	450	74.6	4.5	4.5	7.5	0.060	0.274	0.214	23.7
	550	79.4	2.4	2.6	6.3	0.030	0.220	0.188	25.5
	650	80.3	1.7	1.7	6.3	0.021	0.215	0.193	25.9



Διάγραμμα 5.8. Ανάλυση C, H, N συναρτήσει της θερμοκρασίας παραγωγής των εξανθρακωμάτων

Από τα αποτελέσματα των ανωτέρω Πινάκων προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- i) Σε όλα τα δείγματα βιομάζας παρατηρείται βαθμιαία ανθρακοποίηση/ενανθράκωση, ήτοι αυξητική τάση της περιεκτικότητας σε άνθρακα με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης (μετρημένη σε ξηρή βάση άνευ τέφρας, δηλαδή στο οργανικό τμήμα του εξανθρακώματος). Το ποσοστό (άνευ τέφρας) ξεπερνά το 85% στους 650°C στα προερχόμενα από τις ξυλώδεις βιομάζες εξανθρακώματα. Η εν λόγω τάση ισχύει και για τις περιεκτικότητες άνθρακα στο συνολικό εξανθράκωμα (συμπεριλαμβανομένης της τέφρας) σε ότι αφορά στα προερχόμενα από τις ξυλώδεις βιομάζες εξανθρακώματα. Η βαθμιαία ανθρακοποίηση με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης έχει διαπιστωθεί βιβλιογραφικά ότι είναι σύνηθες φαινόμενο για τα περισσότερα είδη εξανθρακωμάτων από βιομάζα (Antal και Gronli, 2003; Demirbas, 2004c; Angin, 2013; Ahmad et.al., 2014). Η παρατηρούμενη μικρή ελάττωση της περιεκτικότητας άνθρακα (μετρημένη στο σύνολο του εξανθρακώματος) στα υπό εξέταση μη ξυλώδη εξανθρακώματα (ζωικά απόβλητα CF και τις δύο λυματολάσπες) έχει, επίσης, αναφερθεί βιβλιογραφικά. Αντίστοιχη ελάττωση έχει παρατηρηθεί για δείγματα από λυματολάσπες (Hossain et.al., 2011; Lu et.al., 2013; Tan et.al., 2014; Zielinska et.al., 2015) και διάφορες κοπριές ζώων; (Cantrell et.al., 2012; Zhang et.al., 2013; Liu et.al., 2014). Μικρός αριθμός μελετών υπάρχουν για εξανθρακώματα από αστικά απορρίμματα (Zornoza et.al., 2016) και καταδεικνύουν παρόμοια τάση, ενώ δεν υπάρχουν μελέτες σχετικά με την στοιχειακή ανάλυση εξανθρακωμάτων προερχόμενων από ζωικά απόβλητα τύπου “meat and bone meal”. Η περίπτωση της ελάττωσης της περιεκτικότητας άνθρακα (πάντα αναφερόμενοι στο συνολικό εξανθράκωμα) σχετίζεται με αυξημένη κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης τάση αποπτητικοποίησης του άνθρακα στα εν λόγω δείγματα, που δεν αντισταθμίζεται (ως αποτέλεσμα στο τελικό ποσοστό) από την αποπτητικοποίηση των άλλων βασικών στοιχείων (Zielinska et.al., 2015). Σε ό,τι αφορά στην σημαντική ελάττωση της περιεκτικότητας σε υδρογόνο και οξυγόνο που παρατηρείται σε όλα τα υπό εξέταση εξανθρακώματα, αυτή αποδίδεται στην σχάση των ασθενέστερων δεσμών της δομής του εξανθρακώματος με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης (Demirbas, 2004b). Το γεγονός αυτό έχει επιβεβαιωθεί από ανάλυση FTIR, η οποία καταδεικνύει την ελάττωση της έντασης δεσμών (με την αύξηση της θερμοκρασίας) των ασθενέστερων λειτουργικών ομάδων CH₃, των οργανικών -NH, -OH κ.α. σε αντίθεση με ισχυρότερους δεσμούς C-H στην περιοχή των 800-600cm⁻¹, η ένταση των οποίων αυξάνει, δεικνύοντας πιθανή σταθεροποίηση αρωματικών και ετεροαρωματικών ενώσεων (Hossain et.al., 2011).
- ii) Η περιεκτικότητα σε θείο (Πίνακας 5.18) παραμένει σταθερή με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης και στα ίδια (ή και λίγο χαμηλότερα) επίπεδα με αυτήν στο αντίστοιχο αρχικό δείγμα βιομάζας. Επομένως, ισχύουν και για την περίπτωση χρήσης των εξανθρακωμάτων ως καύσιμα για την παραγωγή ενέργειας όσα έχουν προαναφερθεί στην Ενότητα 5.1 για τα δείγματα βιομάζας τους, από περιβαλλοντικής άποψης για την τάση εκπομπής ρύπων που συνδέονται με το θείο. Η περιεκτικότητα σε N αντιθέτως ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης και το

γεγονός αυτό έχει καταγραφεί βιβλιογραφικά για διάφορα είδη βιομάζας όπως λυματολάσπες (Yuan et.al., 2015; Hossain et.al., 2011) κοπριές ζώων (Liu et.al., 2014; Cantrell et.al., 2012), καθώς και πλείστα ξυλώδη και αγροτικά παραπροϊόντα (Ahmad et.al., 2014). Η συγκέντρωση αζώτου στο εξανθράκωμα καταγράφει σημαντική μείωση σε σχέση με αυτήν στην αρχική βιομάζα για την περίπτωση των ζωικών αποβλήτων CF και της λυματολάσπης CF, σχετική σταθερότητα στο πυρηνόξυλο και τα ΑΣΑ, ενώ αντίθετα παρατηρείται αντίστοιχη μικρή αύξηση για τα υπόλοιπα υπό εξέταση δείγματα. Σε κάθε περίπτωση, από απόψεως εκπομπών ρύπων NO_x για την περίπτωση ενεργειακής αξιοποίησης, και λαμβάνοντας υπόψη την περιεκτικότητα σε άζωτο, προτιμώνται τα εξανθράκωματα από υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης. Τα εξανθράκωματα με τις υψηλότερες περιεκτικότητες αζώτου προέρχονται από τις δύο λυματολάσπες και τα ζωικά απόβλητα CF. Το N αποτελεί ένα από τα κυριότερα θρεπτικά συστατικά των λιπασμάτων και, σχετικά με αυτό, το μεγάλο μειονέκτημα της χρήσης των τεφρών, σε αντίθεση με των εξανθράκωμάτων, για εφαρμογές εδάφους, είναι η απουσία του στοιχείου αυτού. Υψηλές περιεκτικότητες N σε εξανθράκωματα από λυματολάσπες, κατάλληλες για τη χρήση του εξανθράκωματος ως παράγοντα λίπανσης, έχουν αναφερθεί βιβλιογραφικά (Hossain et.al., 2011; Yuan et.al., 2015). Στις δύο προαναφερόμενες μελέτες έχει επίσης καταγραφεί η πτωτική, λόγω της αυξανόμενης αποπτητικοποίησης, τάση του N σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία πυρόλυσης, καθιστώντας τα παραγμένα εξανθράκωματα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πιο κατάλληλα για λίπανση. Στο τελευταίο συμπέρασμα συνηγορεί και το γεγονός ότι οι βιοδιαθέσιμες για τα φυτά μορφές του αζώτου, το νιτρικό ($\text{NO}_3\text{-N}$) και το αμμωνιακό ($\text{NH}_3\text{-N}$) άζωτο εμφανίζουν σημαντική πτώση με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης.

iii) Οι ατομικές αναλογίες H/C, O/C, και (N+O)/C παρουσιάζουν, λιγότερο ή περισσότερο, πτωτική τάση με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης για όλα τα δείγματα. Εκτός από την προαναφερόμενη τάση ανθρακοποίησης που υποδηλώνουν οι πτωτικές αυτές τάσεις, έχει διαπιστωθεί από ερευνητές (Zhang et.al., 2013; Yuan et.al., 2015; Zielinska et.al., 2015) ότι: α) οι αναλογίες H/C και O/C σχετίζονται με την αρωματικότητα αντιστρόφως, συνεπώς η πτωτική τάση υποδηλώνει ότι αυξάνεται η αρωματικότητα με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Η αύξηση της αρωματικότητας των εξανθράκωμάτων συμβάλλει στην αντίστασή τους σε μικροβιακή αποδόμηση κατά την εφαρμογή τους στο έδαφος, ενισχύοντας το χρόνο ημιζωής τους και καθιστώντας τα καταλληλότερα για δέσμευση του άνθρακα (carbon sequestration). Σύμφωνα με εκτίμηση των Baldock και Smernick, 2002, εξανθράκωματα με αναλογία O/C μεταξύ 0.32 και 0.72 (στα υπό εξέταση δείγματα της διατριβής η αναλογία είναι ακόμα χαμηλότερη, με εξαίρεση τη λυματολάσπη CF) έχουν χρόνο ημιζωής μεταξύ 500 και 100 ετών αντίστοιχα, β) η αναλογία (N+O)/C αποτελεί ένα δείκτη για την πολικότητα των εξανθράκωμάτων, σχετιζόμενο ευθέως με αυτήν και κατ' επέκταση αντιστρόφως με την ιδιότητα της υδροφοβίας. Επομένως, τα παραγμένα σε υψηλότερες θερμοκρασίες εξανθράκωματα είναι πιο υδροφοβικά και άρα καταλληλότερα για ρόφηση οργανικών μη πολικών ρυπαντών (Ahmad et.al., 2014).

Η πτωτική τάση των λόγων H/C, O/C, συνεπάγεται μετατόπιση με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης των συντεταγμένων (O/C, H/C) προς τα κάτω και αριστερά στο γνωστό διάγραμμα Van Krevelen. Στερεά καύσιμα με χαμηλότερη αναλογία H/C, O/C έχει διαπιστωθεί ότι συμπεριφέρονται καλύτερα κατά την καύση με λιγότερο καπνό, υδρατμούς και ενεργειακές απώλειες, θεωρούνται επομένως, “*ceteris paribus*” των υπολοίπων παραγόντων, ποιοτικά ανώτερα για ενεργειακή αξιοποίηση (Kambo και Dutta, 2015).

Σύμφωνα με τους Schimmelpfennig και Glaser, 2012, οι αναλογίες H/C και O/C πρέπει να είναι χαμηλότερες από 0.6 και 0.4 αντίστοιχα, ώστε το εξανθράκωμα να θεωρείται ποιοτικής κλάσης από απόψεως σταθερότητας λόγω υψηλής ανθρακοποίησης. Οι αναλογίες H/C ισχύουν κατά πολύ μειωμένες για τα υπό εξέταση εξανθρακώματα, ενώ το καθορισμένο όριο για την αναλογία O/C επίσης τηρείται με μόνη εξαίρεση τη λυματολάσπη CF, στην οποία η αναλογία είναι λίγο πάνω του ορίου.

iv) Η θερμογόνος δύναμη των εξανθρακωμάτων μετρημένη στο οργανικό μέρος του εξανθρακώματος αυξάνει, σε σχέση με την αντίστοιχη (άνευ τέφρας) της βιομάζας από την οποία προέρχεται το εκάστοτε εξανθράκωμα, για όλα τα υπό εξέταση δείγματα. Η εν λόγω αύξηση της θερμογόνου δύναμης, καθώς και η παρατηρούμενη ασθενής αύξηση της θερμογόνου δύναμης με τη θερμοκρασία πυρόλυσης έως τους 550 °C για όλα τα δείγματα, αποδίδεται στην απώλεια των ελαφρύτερων, με χαμηλότερη ενεργειακή πυκνότητα, συστατικών (Cantrell, 2012). Είναι γνωστό άλλωστε (Kambo και Dutta, 2015) ότι για τα λιγνοκυτταρικά υλικά η ημικυτταρίνη και κυτταρίνη, που αποδομούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, έχουν χαμηλότερη ενεργειακή πυκνότητα από τη λιγνίνη. Σε ορισμένα εξανθρακώματα, η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί περαιτέρω αναμόρφωση της ανθρακικής δομής (Cantrell, 2012) με απώλεια υδρογόνου, με αποτέλεσμα την ελάττωση της θερμογόνου δύναμης (καθώς αυτή συναρτάται και από το άθροισμα C+H, βλ. και Demirbas, 2004c). Η θερμογόνος δύναμη (ΑΘΔ) μετρημένη στο σύνολο του παραγμένου εξανθρακώματος είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη της αρχικής βιομάζας μόνο για τα ξυλώδη δείγματα των κλαδιών ελιάς, του πυρηνόξυλου και των κληματίδων, περίπου στα ίδια επίπεδα για τα στέμφυλα και τη λυματολάσπη E.E.Λ.X, ενώ είναι χαμηλότερη για τη λυματολάσπη CF και σημαντικά χαμηλότερη για τα ΑΣΑ και κυρίως για τα ζωικά απόβλητα CF. Η διαφοροποίηση αυτή στις παρατηρούμενες τιμές της θερμογόνου δύναμης μετά την πυρόλυση, αλλά και στην τάση μεταβολής της ΑΘΔ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, οφείλεται στην περιεκτικότητα σε τέφρα και πτητικά και στη συνεπακόλουθη επίδραση της συγκέντρωσης ανοργάνων συστατικών που μειώνουν την ΑΘΔ κατά την αποπτητικοποίηση. Οι τιμές πάντως της ΑΘΔ για τα εξανθρακώματα από τα ξυλώδη δείγματα είναι ικανοποιητικά υψηλές για τη χρήση των τελευταίων ως καύσιμα. Αντίθετα, για τη χρήση των μη ξυλωδών εξανθρακωμάτων ως καύσιμα θα πρέπει, πέραν των χαμηλών τιμών της ΑΘΔ (ιδιαίτερα αυτές των ΑΣΑ και των ζωικών αποβλήτων CF), να αντιμετωπιστεί η πρόκληση των υψηλών περιεκτικοτήτων σε τέφρα, γεγονός που τα καθιστά πιο δύσκολα διαχειρίσιμα από τεχνικής απόψεως,

λόγω φαινομένων επικαθίσεων και επισκωριώσεων. Η οικονομική και περιβαλλοντική βιωσιμότητα μιας αποτελεσματικής μεθόδου αφαίρεσης των ανοργάνων από τα εν λόγω εξανθρακώματα ή τα αρχικά δείγματα θα πρέπει να εξεταστεί, είναι ωστόσο εξαρχής ενθαρρυντικό το γεγονός ότι η απομάκρυνση των αλκαλίων και του θείου είναι αποτελεσματική για όλα ανεξαιρέτως τα υπό εξέταση δείγματα (ξυλώδη και μη ξυλώδη), μέσω της θερμής έκπλυσης με νερό (Ενότητα 5.1). Η προαναφερόμενη, από τεχνικής απόψεως, πρόκληση ισχύει σε μικρότερο βαθμό για τα εξανθρακώματα από τα ξυλώδη δείγματα, για τα οποία η αφαίρεση της τέφρας στο σύνολό της (και όχι μόνο στα αλκάλια) μέσω θερμής έκπλυσης με νερό αποδεικνύεται πολύ αποτελεσματική (Ενότητα 5.1).

5.3.3.Ειδική Επιφάνεια, Πορώδες και pH των Εξανθρακωμάτων

Στον Πίνακα 5.20 δίνονται οι τιμές της ειδικής επιφάνειας, του όγκου των μικροπόρων, καθώς και το pH των παραγόμενων στον αντιδραστήρα πυρόλυσης του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων εξανθρακωμάτων, συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης.

Από τη μελέτη των παραμέτρων αυτών προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

α) Το pH όλων των υπό εξέταση εξανθρακωμάτων είναι βασικό. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στη συγκέντρωση των αλκαλικών οξειδίων και ορυκτών που παραμένουν ως τέφρα στα παραγόμενα εξανθρακώματα (Zornoza, 2016). Η αύξηση του pH με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, εξηγείται κατά τον ίδιο τρόπο με την περαιτέρω συγκέντρωση των ανοργάνων συστατικών στο εξανθράκωμα, ενώ επιπρόσθετα άλλοι ερευνητές (Zielinska, 2015) έχουν επισημάνει της επίδραση της αφυδρογόνωσης με τη συνακόλουθη μείωση των όξινων επιφανειακών ομάδων της αρχικής βιομάζας κατά την πυρόλυση. Η αύξηση του pH με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης καταγράφεται βιβλιογραφικά για πολλά είδη βιομάζας, ξυλώδη, μη ξυλώδη, καθώς και λυματολάσπες και κοπριές (Ahmad, 2014).

Λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές του pH των υπό εξέταση εξανθρακωμάτων, μπορεί να ειπωθεί ότι: Για ευαίσθητα και με χαμηλή αντίσταση στις αλλαγές του pH (low buffer capacity) εδάφη συνίσταται η παραγωγή εξανθρακωμάτων σε θερμοκρασίες κατά τις οποίες το προκύπτον pH είναι χαμηλότερο του 9.5. Αντιθέτως, υψηλότερες θερμοκρασίες είναι προτιμότερες για τις περιπτώσεις που το εξανθράκωμα χρησιμοποιηθεί ως παράγοντας “liming” (αναγκαία μείωση οξύτητας εδάφους), ενώ τα υψηλότερα pH ευνοούν τη μείωση της τοξικότητας, λειτουργώντας εν γένει αποτρεπτικά στην εκχύλιση των βαρέων μετάλλων (Zornoza et.al., 2016).

β) Παρατηρώντας τις τιμές της ειδικής επιφάνειας των υπό εξέταση εξανθρακωμάτων συμπεραίνεται ότι είναι αρκετά χαμηλές, τουλάχιστον για το θερμοκρασιακό εύρος 450-650°C, κυμαινόμενες μεταξύ 0.9 και 15.77m²/g, με εξαίρεση τα ζωικά απόβλητα CF και τα κλαδιά ελιάς που φτάνουν τα 48.2 και 35m²/g αντίστοιχα (βλ και Διάγραμμα 5.9). Οι τιμές αυτές είναι ωστόσο σε συμφωνία με αναφερόμενες στη

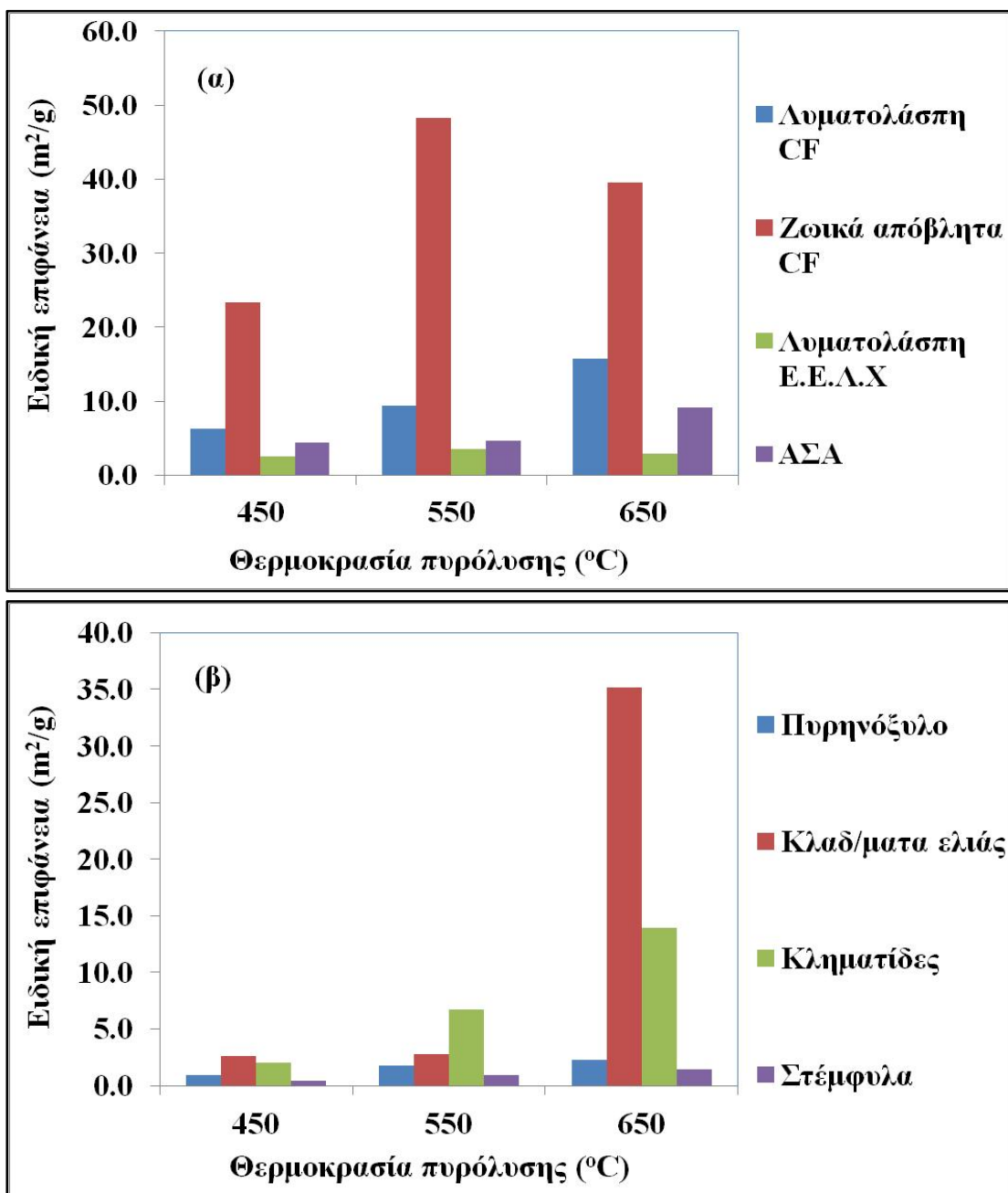
βιβλιογραφία για ορισμένα εξανθρακώματα παρόμοιας προέλευσης (Ozcimen και Mericboyu, 2010; Mendez et.al., 2013; Ahmad et.al., 2014; Tan et.al., 2014; Yuan et.al., 2015; Zielinska et.al., 2015).

Πίνακας 5.20. Επίδραση θερμοκρασίας πυρόλυσης στη δομή και το pH των εξανθρακωμάτων

ΔΕΙΓΜΑ	Θερμοκρασία Πυρόλυσης (°C)	Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)	Όγκος Μικροπόρων x10 ² (cm ³ /g)	pH
Λυματολάσπη CF	450	6.3	1.07	9.0
	550	9.4	1.35	9.0
	650	15.8	1.74	11.2
Ζωϊκά Απόβλητα CF	450	23.8	3.15	9.2
	550	48.5	4.74	9.4
	650	39.8	4.14	9.8
Πυρηνόξυλο	450	0.9	0.08	10.2
	550	1.8	0.26	10.3
	650	2.3	0.39	10.3
Κλαδιά Ελιάς	450	2.6	0.51	7.9
	550	2.8	0.53	8.1
	650	35.2	3.12	9.4
Κληματίδες	450	2.0	0.27	9.4
	550	6.7	0.77	9.5
	650	13.9	1.20	9.5
Στέμφυλα	450	0.4	0.03	9.6
	550	0.9	0.12	9.7
	650	1.4	0.27	9.8
Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	450	2.4	0.35	7.2
	550	3.7	0.53	9.7
	650	3.0	0.39	10.8
ΑΣΑ	450	4.3	0.77	9.2
	550	4.9	1.00	10.5
	650	9.1	1.11	11.5

Θα πρέπει επίσης να τονιστεί, ότι οι χαμηλές αυτές τιμές δεν συνεπάγονται τον αποκλεισμό της πιθανότητας χρήσης των εξανθρακωμάτων αυτών ως προσροφητικά υλικά για εφαρμογές απορρύπανσης από οργανικούς και ανόργανους ρύπους, αλλά περαιτέρω έρευνα για τη δυνατότητά τους σε αυτό το πεδίο, που εκφεύγει των στόχων της παρούσας διατριβής, θα πρέπει να πραγματοποιηθεί για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων. Σχετικά με αυτό, έχει άλλωστε βρεθεί ότι: i) με φυσική είτε χημική ενεργοποίηση δύναται να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων, ακόμα και 15-20 φορές από την αρχική τιμή πριν την πυρόλυση

(Kambo και Dutta, 2015), ii) άλλοι παράγοντες πέραν της τιμής της ειδικής επιφάνειας μπορούν να είναι καθοριστικοί για την προσρόφιση διαφόρων ρύπων (οργανικών και ανόργανων), όπως π.χ. το υψηλό περιεχόμενο οξυγονούχων επιφανειακών λειτουργικών ομάδων, όπως αυτό εκφράζεται και από την αναλογία O/C (Uchimiya et.al., 2011; Komnitsas et.al., 2016b), που στα υπό εξέταση εξανθρακώματα θεωρείται υψηλή.



Διάγραμμα 5.9. Ειδική επιφάνεια εξανθρακωμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας παραγωγής τους

γ) Σε όλα τα υπό εξέταση εξανθρακώματα, η εξάρτηση της ειδικής επιφάνειας από τη θερμοκρασία πυρόλυσης ακολουθεί την ίδια τάση με αυτή του όγκου των μικροπόρων. Το γεγονός αυτό έχει επισημανθεί και από άλλους ερευνητές για διάφορα εξανθρακώματα (Fu et.al., 2009; Tang et.al., 2013). Έχει επίσης επιβεβαιωθεί ότι κατά την ατμοσφαιρική πυρόλυση σε χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης, τα παραγόμενα εξανθρακώματα χαρακτηρίζονται από μικροπορώδη δομή σε αντίθεση με αυτά από τους υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης που αποτελούνται από μακροπόρους (Di Blasi, 2009). Η αύξηση του όγκου των μικροπόρων με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης συνδέεται με την απομάκρυνση της πτητικής ύλης, τη δημιουργία ρωγμών στο υλικό και τη δημιουργία μικροπόρων και μεσοπόρων που οδηγούν στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας (Tang et.al., 2013; Angin, 2013). Ειδικά για την περίπτωση των εξανθρακωμάτων από τα ζωικά απόβλητα CF και τη λυματολάσπη E.E.Λ.X, παρατηρείται αντιστροφή της τάσης, με τη μείωση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των μικροπόρων κατά τη μετάβαση από τη θερμοκρασία πυρόλυσης 550°C στους 650°C. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί είτε α) με φαινόμενα δομικής αναδιάρθρωσης του εξανθρακώματος κατά τα οποία επισυμβαίνουν είτε εκπλάτυνση πόρων ή συνενώσεις γειτονικών πόρων με αποτέλεσμα τη μείωση της επιφάνειας, είτε φαινόμενα μαλάκυνσης και τήξης ή ακόμα και πυροσυσσωμάτωσης (Zielinska, 2015) με αποτέλεσμα μπλοκάρισμα/φράξιμο των πόρων για την εισαγωγή του αερίου προσρόφησης, (Fu et.al., 2011; Angin, 2013) β) με το ζήτημα της αύξησης της αναλογίας της τέφρας και της επακόλουθης φραγής ή πλήρωσης των πόρων από τα ανόργανα συστατικά (Zielinska et.al., 2015). Στο (β) συνηγορεί και το γεγονός ότι τα δύο εν λόγω εξανθρακώματα εμφανίζουν υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα.

5.3.4. Θρεπτικά και Άλλα Ανόργανα συστατικά και Βαρέα Μέταλλα

Στον Πίνακα 5.21 δίνεται η σύσταση των εξανθρακωμάτων στα στοιχεία Fe, Ca, K, Mg, P, τα οποία θεωρούνται βασικά θρεπτικά συστατικά για εφαρμογές λίπανσης εδάφους, καθώς και του Na, συναρτήσει των θερμοκρασιών πυρόλυσης/παραγωγής εξανθρακωμάτων.

Αξίζει να τονιστεί, ότι βιβλιογραφικά παρατηρείται μεγάλη διασπορά στις τιμές των παραπάνω ανοργάνων στοιχείων σε εξανθρακώματα που προέρχονται ακόμα και από παρόμοια είδη βιομάζας. Ένας αριθμός ερευνητικών εργασιών που συμπεριλαμβάνουν χημικές αναλύσεις ανοργάνων στοιχείων έχει πραγματοποιηθεί τα τελευταία τρία με πέντε χρόνια για εξανθρακώματα που προέρχονται από διάφορες λυματολάσπες (Hossain et.al., 2011; Lu et.al., 2013; Yuan et.al., 2015; Zielinski et.al., 2015), διάφορα είδη ζωικών αποβλήτων, αλλά όχι τύπου “meat and bone meal” (Cantrell et.al., 2012; Zhang et.al., 2013; Zornoza et.al., 2016) και πολύ μικρός αριθμός μελετών από ΑΣΑ (Zornoza et.al., 2016).

Πίνακας 5.21. Θρεπτικά συστατικά παραγόμενων εξανθρακωμάτων σε διάφορες θερμοκρασίες

ΔΕΙΓΜΑ	Θερ/σία Πυρόλυσης (°C)	Fe (g/kg)	Ca (g/kg)	K (g/kg)	Mg (g/kg)	P (g/kg)	Na (g/kg)
Λυματολάσπη CF	450	6.3	83.9	9.6	35.52	45.3	2.4
	550	6.8	92.7	12.5	36.6	49.3	3.3
	650	6.3	93.6	19.5	36	54.6	3.2
Ζωϊκά Απόβλητα CF	450	0.9	208.4	9.7	32.7	91.4	13.9
	550	1.2	218.9	9.6	40.2	95.4	21.2
	650	1.1	245.6	8.3	39.12	90.4	16.2
Πυρηνόξυλο	450	3.2	37.7	63.6	5.52	5.7	0.0
	550	3.4	42.9	47.5	10.5	12.1	0.0
	650	4.2	54.1	34.6	9.54	11.7	5.2
Κλαδιά Ελιάς	450	0.4	17.1	17.4	2.4	3.7	1.5
	550	0.8	22.7	17.6	1.8	4.1	0.4
	650	0.8	25.0	15.0	2.2	6.0	1.5
Κληματίδες	450	0.1	14.6	15.4	3.66	3.1	0.5
	550	0.1	17.2	18.0	5.88	3.7	1.4
	650	0.1	18.9	18.2	4.98	4.6	1.3
Στέμφυλα	450	1.1	37.1	82.3	5.64	7.2	0.1
	550	1.7	36.6	85.1	5.82	12.7	0.9
	650	1.5	46.6	76.8	7.44	13.0	1.7
Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	450	42.7	66.1	24.8	18	39.0	2.6
	550	42.4	69.9	22.0	16.14	52.2	2.6
	650	36.8	73.2	27.1	17.04	52.2	2.7
ΑΣΑ	450	8.0	133.6	18.5	7.56	18.8	10.1
	550	8.3	141.5	28.0	12.24	21.3	13.3
	650	8.1	149.1	13.9	11.76	21.3	10.9

Βιβλιογραφικά, οι τιμές του K κυμαίνονται από 2.8-16.6g/kg για εξανθρακώματα από λυματολάσπες ενώ στα αντίστοιχα υπό εξέταση φτάνουν τα επίπεδα των 27.1g/kg. Τα άνω όρια για το K βιβλιογραφικά είναι στο 18g/kg και 74g/kg για ΑΣΑ και απόβλητα πουλερικών αντίστοιχα. Οι τιμές του P, από μελέτες στη βιβλιογραφία για διάφορα είδη, φτάνουν ενδεικτικά την τιμή των 60g/kg για την περίπτωση των κοπριών χοίρων, ενώ στα υπό εξέταση ζωικά απόβλητα CF, λόγω της ύπαρξης των οστών, φτάνουν τα 95.4g/kg. Υψηλό ποσοστό P χαρακτηρίζει και τις λυματολάσπες CF και Ε.Ε.Λ.Χ με την τιμή να φτάνει τα 55g/kg. Το βασικό θρεπτικό συστατικό Ca, έχει ικανοποιητικές συγκεντρώσεις στη λυματολάσπη CF (93.6g/kg, με την ανώτερη, ενδεικτικά, τιμή στη βιβλιογραφία να είναι 120g/kg), στα ΑΣΑ (149.1g/kg έναντι 161g/kg) ενώ και πάλι ξεχωρίζει για τον ίδιο λόγο που προαναφέρθηκε η περιεκτικότητα του Ca στα ζωικά απόβλητα CF (245.6g/kg). Οι υψηλές τιμές του Fe στη λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ πιθανότατα οφείλονται στη μέθοδο διαχείρισης και επεξεργασίας της ενώ βιβλιογραφικά έχουν αναφερθεί τιμές έως 101g/kg. Σε ό,τι

αφορά τα εξανθρακώματα από ξυλώδη/αγρωστώδη είδη βιομάζας, υπάρχει ποικιλία ερευνητικών εργασιών ως προς το είδος της προερχόμενης βιομάζας για διάφορες χρήσεις. Επικεντρώνοντας στη χημική ανάλυση των ανοργάνων των εξανθρακωμάτων από ξυλώδη βιομάζα, υπάρχει μικρός αριθμός σχετικών μελετών (Phyllis 2 Biomass Database, [5.1]; Yargicoglu et.al., 2015) ενώ απουσιάζουν αναφορές σε είδη που έχουν άμεση συνάφεια με τα υπό εξέταση της διατριβής.

Σε γενικές γραμμές από τα υπό εξέταση εξανθρακώματα της διατριβής, τα μη ξυλώδη εμφανίζονται πλούσια σε θρεπτικά Ca, P, Mg και Fe ενώ το πυρηνόξυλο, τα στέμφυλα και λιγότερο οι κληματίδες εμφανίζουν αξιοσημείωτο ποσοστό καλίου. Θα πρέπει πάντως να τονιστεί ότι πέραν της τιμής της περιεκτικότητας στα ανόργανα αυτά συστατικά, σημαντικό ρόλο για εφαρμογές εδάφους διαδραματίζει και η βιοδιαθεσιμότητα αυτών των θρεπτικών συστατικών που εξαρτάται από την ορυκτολογική μορφή στην οποία βρίσκονται τα ανόργανα συστατικά. Σε σχετικές έρευνες (Hossain et.al., 2011; Gustaffson, 2013; Zornoza et.al., 2016) έχει βρεθεί ότι η βιοδιαθεσιμότητα ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Το στοιχείο με τη μεγαλύτερη βιοδιαθεσιμότητα που μπορεί να φτάσει και το 80% της περιεκτικότητας είναι το K (με μέση τιμή περίπου το 50%), ενώ η βιοδιαθεσιμότητα των Ca, Mg, P δεν ξεπερνά το 40% (μέση τιμή 15% για τον P), ευρισκόμενη σε ορισμένες περιπτώσεις κοντά ακόμα και στο 2%. Το πυρηνόξυλο και τα στέμφυλα εμφανίζουν ιδιαίτερα αυξημένες περιεκτικότητες σε K, ενώ τα ΑΣΑ και τα ζωικά απόβλητα σε Na. Πέραν της θετικής αποτίμησης που μπορεί να έχουν αυτές οι περιεκτικότητες για τις χρήσεις εδάφους των εξανθρακωμάτων, υφίστανται σαφώς οι προαναφερόμενες (βλ. υποενότητα «Στοιχειακή ανάλυση και ΑΘΔ των εξανθρακωμάτων») τεχνικές δυσκολίες στην ενεργειακή αξιοποίηση των τελευταίων, λόγω του υψηλού δείκτη αλκαλίων αφού τα κύρια υπεύθυνα στοιχεία K και Na βρίσκονται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα στα εξανθρακώματα από ότι στην αρχική βιομάζα.

Παρατηρώντας τη μεταβολή των περιεκτικοτήτων των ανοργάνων συστατικών με τη θερμοκρασία παραγωγής (πυρόλυσης) των εξανθρακωμάτων (Πίνακας 5.21 και Διάγραμμα 5.10), σε γενικές γραμμές συνάγεται ότι τα εξανθρακώματα εμπλουτίζονται σε θρεπτικά στοιχεία (εξαιρέση το άζωτο για τους λόγους που έχουν προαναφερθεί κατά την εξέταση της στοιχειακής ανάλυσης) ή η συγκέντρωση ορισμένων εξ' αυτών παραμένει περίπου σταθερή. Η συμπεριφορά αυτή είναι τυπική, έχει καταγραφεί και από άλλους ερευνητές (Cantrell et.al., 2012; Hossain et.al., 2012; Tan et.al., 2014; Zielinski et.al., 2015; Zornoza et.al., 2016) και αποδίδεται στον εμπλουτισμό του εξανθρακώματος σε ανόργανα συστατικά λόγω της απώλειας C, H, N και O. Τη μεγαλύτερη αύξηση παρουσιάζει το Ca που αποτελεί έναν από τους κυριότερους παράγοντες αύξησης του pH, ενώ αντιθέτως το K δύναται (Ενότητα 5.1) να εμφανίσει πτητικότητα με την αύξηση της θερμοκρασίας και το γεγονός αυτό εξηγεί την πτώση των τιμών του ιδιαίτερα κατά τη μετάβαση από τους 550°C στους 650°C, πτώση η οποία είναι σημαντικότερη στην περίπτωση του πυρηνόξυλου, των στέμφυλων και των ΑΣΑ.

Στον Πίνακα 5.22 καταγράφονται οι μετρήσεις περιεκτικότητας (mg/kg) στα βασικότερου περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος βαρέα μέταλλα που περιέχονται στα υπό εξέταση εξανθρακώματα, (συμπεριλαμβανομένων και των Cu, Zn που θεωρούνται και θρεπτικά συστατικά), ως συνάρτηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης.

Πίνακας 5.22. Συγκεντρώσεις των εξανθρακωμάτων σε βαρέα μέταλλα συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης-Όρια από διάφορους εθνικούς και διεθνείς οργανισμούς (mg/kg)

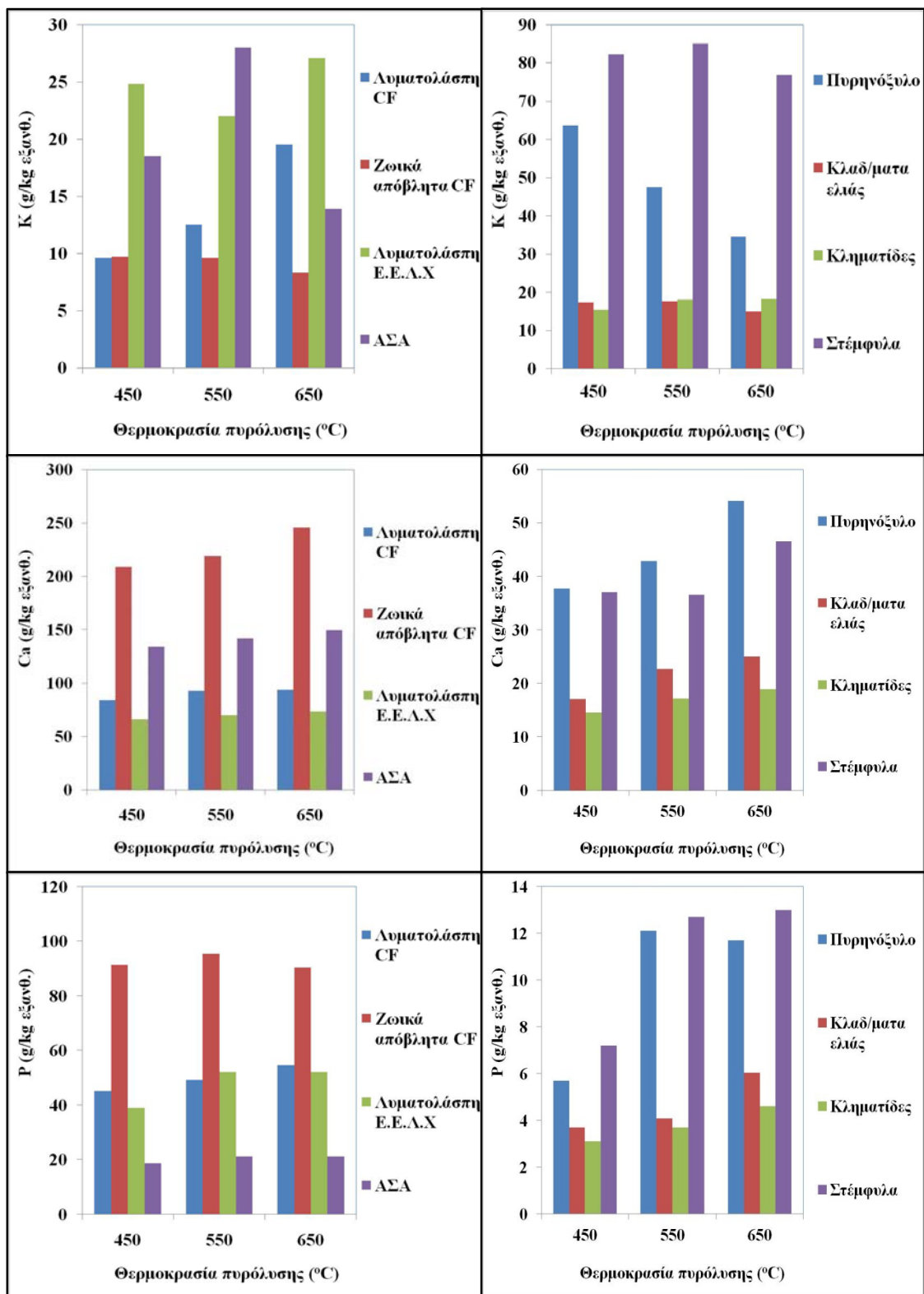
ΔΕΙΓΜΑ	Θερμ/σία (°C)	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
Λυμ/λάσπη CF	450	9	25	173	2195	0.0	0.0	0.0	0.0
	550	11	26	176	2223	0.0	0.0	0.0	0.0
	650	14	27	180	2295	0.0	0.0	0.0	0.4
Ζωϊκά Απόβλητα CF	450	3	0.0	3	168	0.0	0.0	0.0	0.0
	550	6	0.4	10	186	0.0	0.0	0.0	0.0
	650	9	0.0	15	202	0.0	0.0	0.0	0.0
Πυρηνό-ξυλο	450	21	19	68	86	0.0	0.0	0.0	0.0
	550	34	23	83	112	0.0	0.0	0.0	0.0
	650	36	27	69	137	0.0	0.0	0.0	0.0
Κλαδιά Ελιάς	450	1	1	16	25	0.0	0.4	0.0	0.0
	550	1	1	19	21	0.0	0.5	0.0	0.2
	650	1	2	25	23	0.0	0.5	0.0	0.0
Κλημα-τίδες	450	1	1	17	181	0.0	0.0	0.0	0.0
	550	1	1	20	184	0.0	0.0	0.0	0.3
	650	1	2	21	207	0.0	0.0	0.4	0.3
Στέμφυλα	450	6	107	252	79	0.0	0.0	0.0	0.3
	550	11	126	330	77	0.0	0.0	0.0	2.6
	650	14	169	363	90	0.0	0.0	0.0	3.0
Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	450	37	36	344	1201	1.6	0.0	0.0	244
	550	39	33	327	1212	1.7	0.0	0.0	249
	650	40	33	342	1261	1.8	0.0	0.0	243
ΑΣΑ	450	123	80	67	320	0.1	0.0	0.0	171
	550	148	116	89	255	1.0	1.4	0.2	194
	650	208	115	94	374	1.2	0.0	0.0	252
EPA 40CFR 503 (2011)		-	420	1500	2800	41	39	17	300
86/278/EE		500	300-400	1000-1750	2500-4000	-	20-40	16-25	750-1200
GB4284-84 (*)		600 (1000)	100 (200)	250 (500)	500 (1000)	75 (75)	5 (20)	5 (15)	300 (1000)
European Biochar Certificate (basic quality)		90	50	100	400		1.5	1.0	150

(*) οι τιμές είναι για pH εδάφους<6.5, σε παρένθεση οι τιμές για pH≥6.5

Στον ίδιο πίνακα παρατίθενται επίσης και τα ανώτερα επιτρεπτά όρια περιεκτικότητας λυματολάσπης σε διάφορα βαρέα μέταλλα, για χρήση της τελευταίας σε αγροτικές και δασικές εφαρμογές εδάφους. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, τα όρια μεταξύ του αμερικανικού περιβαλλοντικού οργανισμού EPA,

[5.4], της ευρωπαϊκής Οδηγίας 86/278 και του κινέζικου προτύπου GB 4284-84, [5.5], διαφέρουν αξιοσημείωτα, με πιο αυστηρά να είναι αυτά του κινέζικου. Σε κάθε περίπτωση όμως, οι συγκεντρώσεις των υπό εξέταση εξανθρακωμάτων σε βαρέα μέταλλα, για οποιαδήποτε θερμοκρασία πυρόλυσης, είναι εντός των επιτρεπόμενων ορίων όχι μόνο των ευρωπαϊκών (που έχουν υιοθετηθεί από την ελληνική νομοθεσία), αλλά και των υπολοίπων standards με μοναδική εξαίρεση τον Zn των δύο ιλύων που εκφεύγει των ορίων που θέτει μόνο το κινέζικο GB4284-84. Η τελευταία γραμμή του Πίνακα 5.22 αφορά στα βασικά ποιοτικά standard του European Biochar Certificate, (EBC, [5.6]) σε ό,τι αφορά στη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων, που έχει αναπτυχθεί από διάφορους επιστήμονες που ερευνούν στο πεδίο των εξανθρακωμάτων, ώστε να δημιουργηθεί ένα εθελοντικό ευρωπαϊκό βιομηχανικό πρότυπο για τη βιώσιμη (τεχνικά, οικονομικά, περιβαλλοντικά) παραγωγή εξανθρακωμάτων για χρήση σε αγρονομικά συστήματα. Από τα υπό εξέταση εξανθρακώματα, τα ζωικά απόβλητα και όλα τα ξυλώδη δείγματα είναι εντός των προδιαγραφών, ενώ και από τα υπόλοιπα εξανθρακώματα ξεπερνιούνται τα όρια μόνο σε ένα, ή δύο βαρέα μέταλλα από αυτά που είναι χαμηλότερου περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος όπως ο Cu και ο Zn (εξαίρεση ο Pb της λυματολάσπης Ε.Ε.Λ.Χ). Όπως αναφέρεται πάντως και στο εγχειρίδιο του EBC, καθώς οι ποσότητες των εξανθρακωμάτων για αγροτικές χρήσεις είναι σαφώς χαμηλότερες συγκριτικά με αυτές των κοπριών και των κομπόστ, η συγκέντρωση τοξικών μετάλλων στο έδαφος μπορεί πρακτικά να ελεγχθεί/αποκλειστεί και για υψηλότερες από τα όρια συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα εξανθρακώματα. Όπως ειπώθηκε και στην Ενότητα 5.1 για τις τέφρες, οι μέθοδοι που αποτιμούν με βεβαιότητα τον περιβαλλοντικό κίνδυνο από τα βαρέα μέταλλα των εξανθρακωμάτων είναι τα πρότυπα τεστ έκπλυσης (π.χ. TCLP της EPA 1311). Σχετικά με αυτόν τον περιβαλλοντικό κίνδυνο πάντως, έχει διαπιστωθεί από πολλούς ερευνητές (Beesley και Marmiroli, 2011; Tan et.al., 2014; Ahmad, 2014; EBC, [5.6]) ότι τα εξανθρακώματα έχουν την ιδιότητα να συγκρατούν πολύ αποτελεσματικά ένα μεγάλο αριθμό βαρέων μετάλλων, ακινητοποιώντας τα για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Οι περιεκτικότητες σε βαρέα μέταλλα των εξανθρακωμάτων αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, ή άλλως, τα βαρέα μέταλλα επιδεικνύουν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα από άλλες ουσίες και έτσι τα εξανθρακώματα εμπλουτίζονται σε αυτά με την αύξηση της τελικής θερμοκρασίας παραγωγής τους (Yuan et.al., 2015). Όπως έχει αναφερθεί και για την περίπτωση των θρεπτικών συστατικών, η εικόνα αυτή είναι τυπική (Hossain et.al., 2011; Cantrell et.al., 2012; Tan et.al., 2014; Yuan et.al., 2015) και σχετίζεται επίσης με τον εμπλουτισμό, λόγω της απώλειας C, H, N και O, του εξανθρακώματος σε ανόργανα συστατικά με τα οποία τα βαρέα μέταλλα είναι συνδεδεμένα. Σε ορισμένες μελέτες (π.χ. Tan et.al., 2014), έχει βρεθεί ότι μέταλλα με σχετικά υψηλή τάση αποπτητικοποίησης, όπως ο Pb και το Cd εμφανίζουν πτωτική τάση με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης σε θερμοκρασίες συνήθως άνω των 650°C, χωρίς να αποκλείεται η τάση αυτή και σε κατώτερες θερμοκρασίες. Το γεγονός αυτό ωστόσο, δε βρέθηκε να ισχύει για τα υπό εξέταση εξανθρακώματα της διατριβής, τουλάχιστον για θερμοκρασίες έως 650°C.



Διάγραμμα 5.10. Περιεκτικότητες εξανθρακωμάτων σε θρεπτικά συστατικά K, Ca, P συναρτήσει της θερμοκρασίας παραγωγής τους

5.4. Χαρακτηρισμός Πτητικών Προϊόντων Πυρόλυσης των Δειγμάτων-Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση μέσω TG/MS

Η μεθοδολογία για την εκτέλεση των πειραμάτων TG/MS και την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των πτητικών προϊόντων πυρόλυσης των υπό εξέταση δειγμάτων μέσω του συστήματος διασύνδεσης θερμοβαρυτομετρίας-φασματομετρίας μάζας (TG-MS) αναλύεται διεξοδικά στην Ενότητα 3.4. Στην παρούσα Ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων για κάθε υπό εξέταση δείγμα, καθώς και ο σχολιασμός και τα συμπεράσματα που προκύπτουν αναλόγως της προέλευσης της κάθε βιομάζας.

5.4.1 Ξυλώδη Δείγματα

Μη συμπυκνώσιμα αέρια

Στα παρακάτω Διαγράμματα 5.11α-ζ παρουσιάζονται τα ποσοτικοποιημένα προφίλ των διαφόρων πτητικών προϊόντων πυρόλυσης, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τα τρία ξυλώδη δείγματα των κλαδοδεμάτων ελιάς, κληματίδων και πυρηνόξυλου. Πιο συγκεκριμένα, στα Διαγράμματα 5.11α-γ δίνεται η ποσοτική “on-line” ανάλυση του προφίλ των μονίμων αερίων CO₂, CH₄, CO, H₂ και του νερού που προέρχεται από τη διεργασία πυρόλυσης, για κάθε δείγμα. Η μέτρηση των αερίων αυτών αποτυπώνεται σε mol/min και ανά mg αρχικής ξηρής βιομάζας, ώστε αφενός να καθίσταται δυνατή η εξαγωγή συμπερασμάτων για την % κ.ο σύσταση των μονίμων αερίων και του νερού που απαρτίζουν σε μεγάλο βαθμό τα πτητικά προϊόντα και αφετέρου να είναι δυνατή η σύγκριση των δειγμάτων μεταξύ τους. Στα Διαγράμματα 5.11δ-στ δίνονται τα αντίστοιχα για κάθε δείγμα αποτελέσματα για τους ελαφριούς υδρογονάνθρακες C₂ και C₃, που περιλαμβάνουν αθροιστικά τα κλάσματα C₂H₄, C₂H₆ και C₃H₆, C₃H₈, αντίστοιχα. Επίσης στα Διαγράμματα 5.11ζ-θ δίνεται το συγκεντρωτικό προφίλ των πτητικών προϊόντων πυρόλυσης (σε mg/min και ανά mg ξηρής βιομάζας), ανά δείγμα. Το “on-line” προφίλ παραγωγής των πρισσών και λοιπών (πλην των μονίμων αερίων) προϊόντων προκύπτει από την αφαίρεση του προφίλ των μονίμων αερίων από το διάγραμμα DTG, ως αποτέλεσμα του ισοζυγίου μάζας στη διεργασία της πυρόλυσης. Επιπλέον, στο Διάγραμμα 5.12 δίνεται, υπό μορφή ραβδογράμματος, το ποσοστό (% w/w) των πτητικών προϊόντων πυρόλυσης (αθροιστικό για όλο το εύρος της πυρόλυσης), επί της αρχικής ξηρής βιομάζας για κάθε υπό εξέταση δείγμα. Στον Πίνακα 5.23 αποτυπώνεται αριθμητικά η σύσταση αυτή, ενώ στον Πίνακα 5.24 δίνεται σε Nm³ η παραγόμενη ποσότητα ανά t ξηρής βιομάζας των μονίμων αερίων (συμπεριλαμβανομένου των C₂, C₃) και ο υπολογισμός της ανώτερης θερμογόνου δύναμης του αερίου πυρόλυσης, με βάση τη μέση %mol σύσταση των αερίων (από την έναρξη της πυρόλυσης έως τη θερμοκρασία εξέτασης) και τις τιμές των ΑΘΔ των επιμέρους αερίων.

Όπως είναι γνωστό (Klass, 1998) και επιβεβαιώνεται στα υπό εξέταση δείγματα (Πίνακας 5.23), τα αέρια της πυρόλυσης βιομάζας και ιδιαίτερα της ξυλώδους,

αποτελούνται κατά το κύριο μέρος τους από CO_2 , CO , H_2O , H_2 , CH_4 και δευτερευόντως από ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες, όπως C_2H_4 , C_2H_6 και σε μικρότερο ποσοστό C_3 και άλλες μη συμπυκνώσιμες οργανικές ενώσεις. Σε όλα τα δείγματα, οι οξυγονούχες ενώσεις CO_2 , CO , H_2O ευρέθησαν σε μεγαλύτερο ποσοστό, με το CO_2 να κυριαρχεί από απόψεως περιεκτικότητας κατά μάζα, και το H_2O από απόψεως περιεκτικότητας κατά mol. Βιβλιογραφικά, δεν υπάρχουν αντίστοιχα ποσοτικά δεδομένα για τα υπό εξέταση δείγματα προερχόμενα από μελέτη σε διατάξεις TG-MS ή TG-FTIR, παρά μόνο από ποσοτικές αναλύσεις, όχι σε άμεσο χρόνο και επομένως στο συνεχές θερμοκρασιακό φάσμα, αλλά μέσω άλλων μεθόδων και σε διαφορετικές διατάξεις, όπου πιθανόν υπεισέρχεται έντονα και ο παράγοντας των δευτερευουσών αντιδράσεων πυρόλυσης. Πρέπει επίσης να επισημανθεί ότι η συντριπτική πλειοψηφία των βιβλιογραφικών αναφορών (Varhegyi et.al., 1988; Szabo et.al., 1996; Meszaros et.al., 2004b; Biagini et.al., 2006; Gomez et.al., 2007; Liu et.al., 2008; Varhegyi et.al., 2009; Miranda et.al., 2010; Seo et.al., 2010; Huang et.al., 2011; Sanchez-Silva et.al., 2012; Shen et.al., 2013b; Parparita et.al., 2014) αφορά σε ποιοτική ανάλυση TG/MS ξυλωδών δειγμάτων και όχι σε ποσοτική. Ως συνέπεια των παραπάνω, τα αποτελέσματα για τα εξεταζόμενα ξυλώδη δείγματα δεν είναι άμεσα συγκρίσιμα με αυτού του είδους τη βιβλιογραφία. Παρόλα αυτά, θα μπορούσαν να συγκριθούν με το εύρος τιμών των ποσοτικών αποτελεσμάτων άλλων ξυλωδών δειγμάτων, μεταξύ των οποίων και κάποια άλλα αγροτικά παραπροϊόντα (όπως π.χ. άχυρο ή φλοιός ρυζιού ή άχυρο βαμβακιού ή κοτσάνι καλαμποκιού) σε διατάξεις TG/FTIR ή TG/MS (De Jong et.al., 2003; Radmanesh et.al., 2006; Worasuwannarak et.al., 2007; Meng et.al., 2013), ή με τα αποτελέσματα πυρόλυσης παρόμοιων ξυλωδών σε διαφορετικές συνθήκες/διατάξεις πυρόλυσης (Blanco-Lopez, 2002; Gonzalez et.al., 2005; Yang et.al., 2007; Fu et.al., 2011). Οι Neves et.al., 2011 έχουν δημοσιεύσει έρευνα στην οποία συγκεντρώνουν πλήθος αποτελεσμάτων από άλλες έρευνες, σχετικών με τη σύσταση των προϊόντων πυρόλυσης διαφόρων μορφών βιομάζας. Η έρευνα αυτή αποτυπώνει την ποικιλία και τις μεγάλες διαφορές στα αποτελέσματα ανάλογα με το είδος και την προέλευση της βιομάζας και το γεγονός αυτό καταδεικνύει και την αναγκαιότητα ξεχωριστής μελέτης των διαφορετικών ειδών βιομάζας, όπως τα υπό εξέταση δείγματα της διατριβής.

Μεταξύ των ξυλωδών δειγμάτων, οι διαφορές στις περιεκτικότητες των μονίμων αερίων είναι μικρές. Η αυξημένη, συγκριτικά, περιεκτικότητα CH_4 και H_2 στο πυρηνόξυλο (πάντα μετρημένες ανά mg αρχικής ξηρής βιομάζας) μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη περιεκτικότητα του εξανθρακώματος, που είναι και από τα κύρια συστατικά προέλευσης των ενώσεων αυτών, όπως θα αναφερθεί και παρακάτω. Αντίθετα και αναλογικά, η ελαττωμένη περιεκτικότητα σε συμπυκνώσιμα αέρια (πίσσα και λοιπά πτητικά) του πυρηνόξυλου, δύναται να αποδοθεί στην ελαττωμένη συμβολή στην αποπτητικοποίηση των συστατικών ημικυτταρίνης και κυτταρίνης (συντελεστές c_1 και c_2 , Ενότητα 5.6) από τις οποίες κυρίως προέρχονται. Η ελαττωμένη περιεκτικότητα του πυρηνόξυλου σε συμπυκνώσιμα αέρια που περιέχουν οξυγονούχες ενώσεις (Branca et.al., 2003c) είναι συμβατή και με την αντίστοιχα ελαττωμένη περιεκτικότητα σε οξυγόνο, όπως αυτή αποτυπώθηκε στην στοιχειακή

ανάλυση (Πίνακας 5.2). Σε ό,τι αφορά στην υπολογισμένη ανώτερη θερμογόνο δύναμη αυτού καθ' αυτού του αερίου πυρόλυσης (μέση τιμή για διεργασία έως 800°C) αυτή κυμαίνεται για τα κλαδιά ελιάς και τις κληματίδες σε στενό εύρος μεταξύ 11.2 και 11.8 MJ/Nm³. Η τιμή αυτή χαρακτηρίζεται ως ενδιάμεση του χαμηλού (5 MJ/Nm³) και μεσαίου (15 MJ/Nm³) χαρακτηρισμού της θερμοαντικής αξίας αερίων μιγμάτων (Bridgewater, 2006) και γενικά σχετικά ικανοποιητική για τις συνολικές ενεργειακές απαιτήσεις μονάδων πυρόλυσης βιομάζας (Gonzalez et.al., 2005). Αξιοσημείωτη είναι η σαφώς μεγαλύτερη και ικανοποιητική ΑΘΔ για το αέριο από το πυρηνόξυλο (14.4 MJ/Nm³), τιμή που θεωρείται και από τους Yang et.al., 2006b ότι χαρακτηρίζει μεσαίου επιπέδου αέρια καύσιμα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας σε μηχανές, στροβίλους και καυστήρες για παραγωγή ενέργειας. Θα πρέπει να επισημανθεί επιπλέον και η μεγαλύτερη ποσότητα παραγόμενων μόνιμων αερίων ανά μονάδα μάζας (t) ξηρής βιομάζας (Πίνακας 5.24) του πυρηνόξυλου (309 Nm³), έναντι των κληματίδων (290 Nm³) και των κλαδοδεμάτων ελιάς (244 Nm³).

Όπως φαίνεται από τα Διαγράμματα 5.11α-γ, οι ενώσεις CO₂, CO και για τα τρία ξυλώδη δείγματα εκλύονται σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος (για τα CO₂ και CO σε ολόκληρο) και με τρόπο που προσομοιάζει στο συνολικό ρυθμό μεταβολής μάζας των δειγμάτων (καμπύλη DTG στα σχήματα ζ-θ). Η ομοιότητα ισχύει και για τον εντοπισμό της θερμοκρασίας του μεγίστου ρυθμού έκλυσης των προϊόντων αυτών, με μικρές διαφοροποιήσεις της τάξεως των 5°C, το πολύ, διαφορά σε σχέση με τη θερμοκρασία μεγίστου ρυθμού της καμπύλης DTG. Με βάση τα ανωτέρω, διερευνήθηκε για τα τρία ξυλώδη δείγματα η πιθανότητα τα αέρια αυτά να προκύπτουν ως γραμμικός ανασυνδυασμός των καμπυλών αποπτητικοποίησης των επιμέρους ψευδοσυστατικών, όπως αυτές προέκυψαν από τη μοντελοποίηση της προτεινόμενης κινητικής πυρόλυσης της παρούσας διατριβής (Ενότητα 5.6). Διερευνήθηκε, επίσης, η ανάλογη πιθανότητα για το προφίλ των παραγόμενων βαρύτερων, ως επί το πλείστον, συμπυκνώσιμων ενώσεων (πίσσες και λοιπά πτητικά), να προκύπτουν ως γραμμικός ανασυνδυασμός των τριών συστατικών παρομοίως. Κατά αυτόν τον τρόπο, καθίσταται δυνατή και η διερεύνηση της συμβολής κάθε ψευδοσυστατικού στην παραγωγή των ενώσεων αυτών. Στο Διάγραμμα 5.13α-γ, αποτυπώνεται ταυτόχρονα το πειραματικό και το υπολογισμένο, από το γραμμικό ανασυνδυασμό, προφίλ παραγωγής των CO₂, CO και πισσών και λοιπών πτητικών για τις κληματίδες. Με αριθμητική ολοκλήρωση των επιμέρους καμπυλών συμβολής κάθε ψευδοσυστατικού μπορεί να προκύψει η ποσοστιαία συμβολή αυτού στην εκλύομενη ποσότητα των εξεταζόμενων ενώσεων. Η ικανότητα προσαρμογής (απόκλιση-deviation) των υπολογισμένων σημείων στα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα κάθε προφίλ παραγωγής των ενώσεων, καθώς και η ποσοστιαία συμβολή κάθε συστατικού δίνονται στον Πίνακα 5.25 για τα τρία ξυλώδη δείγματα. Ο υπολογισμός της απόκλισης γίνεται μέχρι τη θερμοκρασία όπου κυριαρχούν τα φαινόμενα αποπτητικοποίησης (από 620-650°C αναλόγως του δείγματος και των ενώσεων) και όχι οι διεργασίες ενανθράκωσης (charring process) ή η αποδόμηση των ανοργάνων, οπότε και το μοντέλο αποπτητικοποίησης δεν έχει

εφαρμογή και οι πειραματικές και υπολογισμένες καμπύλες αποκλίνουν φυσιολογικά. Όπως φαίνεται από τα στοιχεία του Πίνακα 5.25, η προσαρμογή είναι πολύ ικανοποιητική για όλα τα δείγματα και όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις με την προσαρμογή ιδιαιτέρως των πισσών και λοιπών πτητικών να είναι άριστη. Η συμβολή της λιγνίνης στην παραγωγή CO₂ και ιδιαιτέρως του CO φαίνεται ως καθοριστικότερη για όλα τα δείγματα, ενώ το αντίθετο ακριβώς ισχύει για την προέλευση των πισσών και λοιπών πτητικών για την οποία η λιγνίνη δείχνει να έχει τη μικρότερη συμβολή και η κυτταρίνη τη μεγαλύτερη.

Σε επίπεδο χημικών μετασχηματισμών κατά την πυρόλυση, η παραγωγή του CO₂ είναι αποτέλεσμα της διάσπασης (ή και ανασχηματισμού) διαφόρων λειτουργικών δεσμών/ομάδων όπως C=O, COOH (αποκαρβοξυλίωση) και C-C (Yang et.al., 2007). Η σχετική μελέτη των Yang et.al πάνω στη θερμική αποδόμηση «καθαρών» εμπορικών δειγμάτων ξυλάνης (ως πρότυπο ημικυτταρίνης), κυτταρίνης και λιγνίνης, έδειξε ότι η παραγωγή του CO₂ δύναται να προέλθει από την ημικυτταρίνη τόσο στις χαμηλές θερμοκρασίες (<300°C τοπικό μέγιστο), όσο και στις μεσαίες (με μέγιστο στους 450°C περίπου), καθώς και σε μικρότερο βαθμό ακόμα και στις υψηλές θερμοκρασίες (660°C). Η προέλευση από ημικυτταρίνη σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες πάντως, είναι πολύ σπάνιο βιβλιογραφικά φαινόμενο και οι συγγραφείς δεν ερμηνεύουν αν αυτό πιθανόν οφείλεται σε τυχόν ύπαρξη και αποδόμηση ανοργάνων συστατικών. Η κυτταρίνη συμβάλλει στην παραγωγή CO₂ μόνο στις μεσαίες θερμοκρασίες (μέγιστο περίπου 400°C), ενώ η λιγνίνη σε χαμηλές (340°C) και, πολύ περισσότερο, στις υψηλές θερμοκρασίες (700°C). Άλλη μελέτη (Liu et.al., 2008) επιβεβαιώνει την παραγωγή CO₂ από την πυρόλυση λιγνίνης προερχόμενης από ξύλο έλατου και σημύδας, με χαρακτηριστικές κορυφές (peaks) να εμφανίζονται καθ'όλο το θερμοκρασιακό εύρος, ενώ σε άλλη έρευνα αντίθετα, (Shen et.al., 2013b) φαίνεται η συμβολή της λιγνίνης (εμπορικού τύπου organosolv) στην παραγωγή CO₂ σε μεσαίες μόνο θερμοκρασίες, με το μέγιστο σε θερμοκρασία περίπου 440°C. Η παραγωγή του CO₂ που παρατηρείται και στα τρία υπό εξέταση ξυλώδη δείγματα στις υψηλές θερμοκρασίες (δευτερεύουσα κορυφή γύρω στους 700°C) δύναται επομένως να εξηγηθεί με βάση την προέλευση και από τα τρία συστατικά, αλλά δε θα πρέπει ασφαλώς να αγνοηθεί και η συμβολή από την αποδόμηση ανοργάνων συστατικών (ανθρακικών) της τέφρας (Ενότητα 5.1).

Σε ότι αφορά στο CO, παρόμοια με το CO₂, και τα τρία βασικά συστατικά (ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη) φαίνεται να συμβάλλουν στην παραγωγή και η ένωση αυτή δύναται να προέρχεται από τη διάσπαση των ομάδων καρβονυλίου (C-O-C) και καρβοξυλίου (C=O) (Yang et.al., 2007). Σε μελέτη (Shen et.al., 2013b) αποδόμησης λιγνίνης εμπορικού τύπου “organosolv”, διαπιστώθηκε η έκλυση CO σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος (180-800°C). Η αποκαρβονυλίωση σε άνθρακα πλάγιας αλυσίδας της λιγνίνης φέρεται ως κυρίως υπεύθυνη για την παραγωγή CO σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ άλλοι άνθρακες στις ομάδες μεθοξυλίων (-OCH₃) δύναται να αποτελούν πηγή για τις υψηλότερες θερμοκρασίες. Η έκλυση CO που παρατηρείται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 600°C και στα τρία υπό εξέταση

δείγματα αποδίδεται επιπλέον σε διεργασίες που δε σχετίζονται με αυτή καθαυτή την αποπτητικοποίηση, αλλά με την αναδιάταξη του παραγόμενου στερεού κατά τη διεργασία ενανθράκωσης που περιλαμβάνει αντιδράσεις διάσπασης υπολειπόμενων λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο (Gomez et.al., 2007; Collard και Blin, 2014). Πάντως, για τα υπό εξέταση ξυλώδη δείγματα, παρότι έχει γίνει προσπάθεια να ελαχιστοποιηθούν οι δευτερογενείς αντιδράσεις πυρόλυσης και στην συζευγμένη διάταξη TG/MS, δεν μπορεί να αποκλειστεί ότι ένα μικρό μέρος CO πιθανόν να προέρχεται και από δευτερογενούς φύσεως αντιδράσεις των πτητικών ή/και αλληλεπίδραση με τη δομή του στερεού στις υψηλές (> 650°C) θερμοκρασίες (Yang et.al., 2007; Fu et.al., 2011).

Το παραγόμενο H₂O από τη διεργασία πυρόλυσης στα τρία ξυλώδη δείγματα οφείλεται και αυτό στη συμβολή αντιδράσεων αφυδάτωσης και των τριών κύριων συστατικών ημικυτταρίνης, κυτταρίνης, λιγνίνης. Οι αντιδράσεις αυτές εντοπίζονται στο κύριο θερμοκρασιακό εύρος αποδόμησης του κάθε συστατικού, ενώ ειδικά για τη λιγνίνη θεωρείται ότι λαμβάνουν χώρα κυρίως στις αλυσίδες αλκυλίων, όπου εντοπίζονται ομάδες υδροξυλίων (Collard και Blin, 2014). Και στα τρία ξυλώδη δείγματα δεν παράγεται νερό σε θερμοκρασίες πάνω από 600°C όπου οι διεργασίες ενανθράκωσης/αναδιάταξης του στερεού κυριαρχούν, σε αντίθεση με τα δύο άλλα αέρια CO, και CO₂.

Σε αντίθεση με τα παραπάνω αέρια, το προφίλ παραγωγής του CH₄ και του H₂ διαφέρει από το συνολικό προφίλ αποπτητικοποίησης της καμπύλης DTG. Σε ό,τι αφορά στο CH₄, τα ξυλώδη δείγματα, παρουσιάζουν υψηλότερες θερμοκρασίες τοπικών μέγιστων από τη θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού της συνολικής καμπύλης DTG. Τοπικά μέγιστα σε θερμοκρασίες 440°C, 547°C και 457°C, 539°C καθώς και 448°C, 537°C παρουσιάζονται για το δείγμα των κλαδοδεμάτων ελιάς, των κληματίδων και του πυρηνόξυλου, αντίστοιχα. Η αντιστοίχιση του μεθανίου στις κορυφές αυτές για το m/z=15 επιβεβαιώνεται και από την ύπαρξή τους στην ίδια ακριβώς θέση στο m/z=16 (βλ. και Varhegyi et.al., 2009). Οι κορυφές (“peaks”) στις χαμηλότερες θερμοκρασίες και συγκεκριμένα στην περιοχή 400-450°C αποδίδονται στην αποδόμηση των ομάδων μεθοξυλίου (-OCH₃) της λιγνίνης, ενώ στις υψηλότερες θερμοκρασίες με μέγιστο μεταξύ 550°C και 580 °C, όπως ισχύει και για τα υπό εξέταση δείγματα, οι κορυφές προκύπτουν ως αποτέλεσμα διεργασιών ενανθράκωσης, συγκεκριμένα δημιουργίας στερεού που, μέσω της απομεθυλίωσης, χαρακτηρίζεται από περισσότερο δικτυωμένη δομή (Biagini et.al., 2006; Gomez et.al., 2007; Collard and Blin, 2014). Σε ό,τι αφορά τους ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες των υπό εξέταση δειγμάτων, C₂ και C₃, μπορεί να παρατηρηθεί ότι: α) εκλύονται σε πολύ μικρότερη ποσότητα σε σχέση με το CH₄ (οι υδρογονάνθρακες C₂ 3-4 φορές μικρότερη ποσότητα σε Nm³ και οι C₃ έως και 8 φορές), β) χαρακτηρίζονται από παρόμοιο προφίλ παραγωγής με αυτό του μεθανίου, αλλά μετατοπισμένο ελαφρά θερμοκρασιακά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (η μετατόπιση είναι μεγαλύτερη για το C₃) και εντοπισμένο σε μικρότερο θερμοκρασιακό εύρος (βλ. και Vamvuka et.al., 2016). Το γεγονός της εν λόγω ομοιότητας έχει επισημανθεί και

βιβλιογραφικά (Gomez et.al., 2007), ενώ έχει βρεθεί συσχέτιση της απόδοσης του αθροίσματος $\text{CH}_4 + \text{C}_x\text{H}_y$ (κυρίως C_2) με την απόδοση σε CH_4 , κάτι που υποδηλώνει την ύπαρξη παρόμοιας διαδρομής παραγωγής για το μεθάνιο και τους λοιπούς υδρογονάνθρακες (Neves et.al., 2011). Οι προαναφερόμενες διεργασίες ενανθράκωσης και ειδικότερα αυτές που αφορούν σε αναδιάταξη της δομής του στερεού που προκύπτει μετά την αφυδρογόνωση (ισχύει και για τα τρία βασικά συστατικά ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη), είναι αποκλειστικά υπεύθυνες για την παραγωγή του υδρογόνου σε θερμοκρασίες άνω των 480°C (Varhegyi et.al., 2009, Widyawati et.al., 2011). Σε συμφωνία με αυτά, το προφίλ παραγωγής του υδρογόνου εκκινεί ουσιαστικά σε θερμοκρασίες άνω των 500°C για τις κληματίδες και το πυρηνόξυλο, και άνω των 550°C στο δείγμα κλαδοδεμάτων ελιάς. Το προφίλ αυτό μάλιστα δε δείχνει να ελαττώνεται στη θερμοκρασία 800°C (τελική θερμοκρασία εξέτασης των δειγμάτων), σε συμφωνία με το αντίστοιχο σχήμα παραγωγής και του CO που χαρακτηρίζει επίσης τις διεργασίες ενανθράκωσης.

Συμπυκνώσιμες και άλλες πτητικές ενώσεις πυρόλυσης

Βιβλιογραφικά, υπάρχουν πολύ λίγες αναφορές σχετικές με τη μελέτη του “on-line” προφίλ παραγωγής των βαρύτερων πτητικών ενώσεων της πυρόλυσης, πέραν των όποιων δηλαδή ποιοτικών αναλύσεων των ελαφρύτερων μορίων, συνήθως των μόνιμων αερίων. Στο Διάγραμμα 5.14α-θ παρουσιάζονται τα ποιοτικά προφίλ παραγωγής διαφόρων άλλων ανιχνεύσιμων με ικανοποιητική αναλογία σήματος/θορύβου (μεγαλύτερη από 20) βαρύτερων και, ως επί το πλείστον, συμπυκνώσιμων αερίων ενώσεων, από το TG/MS. Επειδή η ανάλυση είναι μόνο ποιοτική, η αποτύπωση των ενώσεων ανά διάγραμμα γίνεται ταυτόχρονα και για τα τρία ξυλώδη δείγματα, ανά mg αρχικής βιομάζας, για λόγους ποσοτικής σύγκρισης ανάμεσα στα δείγματα. Παράλληλα, για μια σαφέστερη εικόνα σχετικά με τη σύγκριση μεταξύ των δειγμάτων της συνολικής παραγωγής των αερίων σε όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος, στον Πίνακα 5.26 δίνεται και το εμβαδόν έντασης-χρόνου (σε A min/mg) για κάθε δείγμα.

Η προκύπτουσα από την πυρόλυση αμμωνία (NH_3), αποτελεί, όπως και το HCN και το HCNO, ένωση-πρόδρομο για το σχηματισμό NO_x σε πιθανή επακόλουθη διεργασία αεριοποίησης ή καύσης (Vamvuka et.al., 2015) και παράγεται σε μικρές συνήθως ποσότητες στα ξυλώδη δείγματα (Tan και Li, 2000; de Jong et.al., 2003). Η αμμωνία αντιστοιχίστηκε στο $m/z=17$, έπειτα από αφαίρεση της ανάλογης συμβολής του θραύσματος του νερού στην αναλογία αυτή. Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 5.14α, οι κληματίδες εμφανίζουν το υψηλότερο σήμα, αλλά και το μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος παραγωγής παρότι η περιεκτικότητα σε N είναι 50% μικρότερη από του πυρηνόξυλου (Πίνακας 5.2). Σε μικρότερη περιεκτικότητα, και σε συμφωνία με τη χαμηλότερη περιεκτικότητα αζώτου της στοιχειακής ανάλυσης βρίσκεται η NH_3 των κλαδοδεμάτων ελιάς. Χαρακτηριστική είναι η ύπαρξη της παραγωγής αμμωνίας σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 600°C στα κλαδιά ελιάς και το

πυρηνόξυλο, γεγονός που αποδίδεται σε διεργασίες μετασχηματισμού του παραγόμενου εξανθρακώματος (Tan και Li, 2000).

Το ποιοτικό προφίλ της *φορμαλδεΰδης* (HCHO) προέκυψε από την αφαίρεση της συμβολής στο $m/z=30$ του C_2H_6 , για το οποίο υπάρχουν ποσοτικά δεδομένα. Η φορμαλδεΰδη είναι συστατικό του ελαίου πυρόλυσης που, ιδιαίτερα για τα ξυλώδη δείγματα, καταγράφεται σε αξιοσημείωτες περιεκτικότητες οι οποίες ενδεικτικά, (de Jong et.al., 2003) μπορούν να φτάσουν και το 3.7% κ.β της αρχικής βιομάζας. Με σύγκριση του προφίλ παραγωγής φορμαλδεΰδης με αυτό της καμπύλης DTG για κάθε ένα από τα τρία δείγματα, συμπεραίνεται η συμβολή στην παραγωγή της, και των τριών βασικών συστατικών ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη. Σε ανάλογο συμπέρασμα για την προέλευση της φορμαλδεΰδης από την πυρόλυση ξύλου πεύκου και οξιάς καταλήγουν οι Gomez et.al., 2007.

Η κορυφή $m/z = 31$ δύναται κατά κύριο λόγο να αντιστοιχεί τόσο στη *μεθανόλη* όσο και στην *υδροξυακεταλδεΰδη* (Gomez et.al., 2007). Η εμφάνιση των δύο κυρίαρχων κορυφών που εμφανίζονται και στα τρία δείγματα μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: Βιβλιογραφικά, η παραγωγή μεθανόλης σε εύρος θερμοκρασιών με κορυφή μεταξύ 320°C και 400°C (αναλόγως του δείγματος) αποδίδεται κυρίως στην ομάδα μεθοξυλίων που υπάρχει στη δομή της λιγνίνης καθώς και, για χαμηλότερες θερμοκρασίες (<300°C), στην ημικυτταρίνη, ενώ η συμβολή της κυτταρίνης είναι αμελητέα (Biagini et.al., 2006; Liu et.al., 2008; Collard και Blin, 2014). Αντιθέτως, η υδροξυακεταλδεΰδη αποτελεί ένα από τα χαρακτηριστικότερα προϊόντα αποδόμησης της κυτταρίνης (Gomez et.al., 2007), η οποία εμφανίζει μέγιστο σε θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στη δεύτερη κατά σειρά κορυφή ('peak') των προφίλ παραγωγής για $m/z=31$.

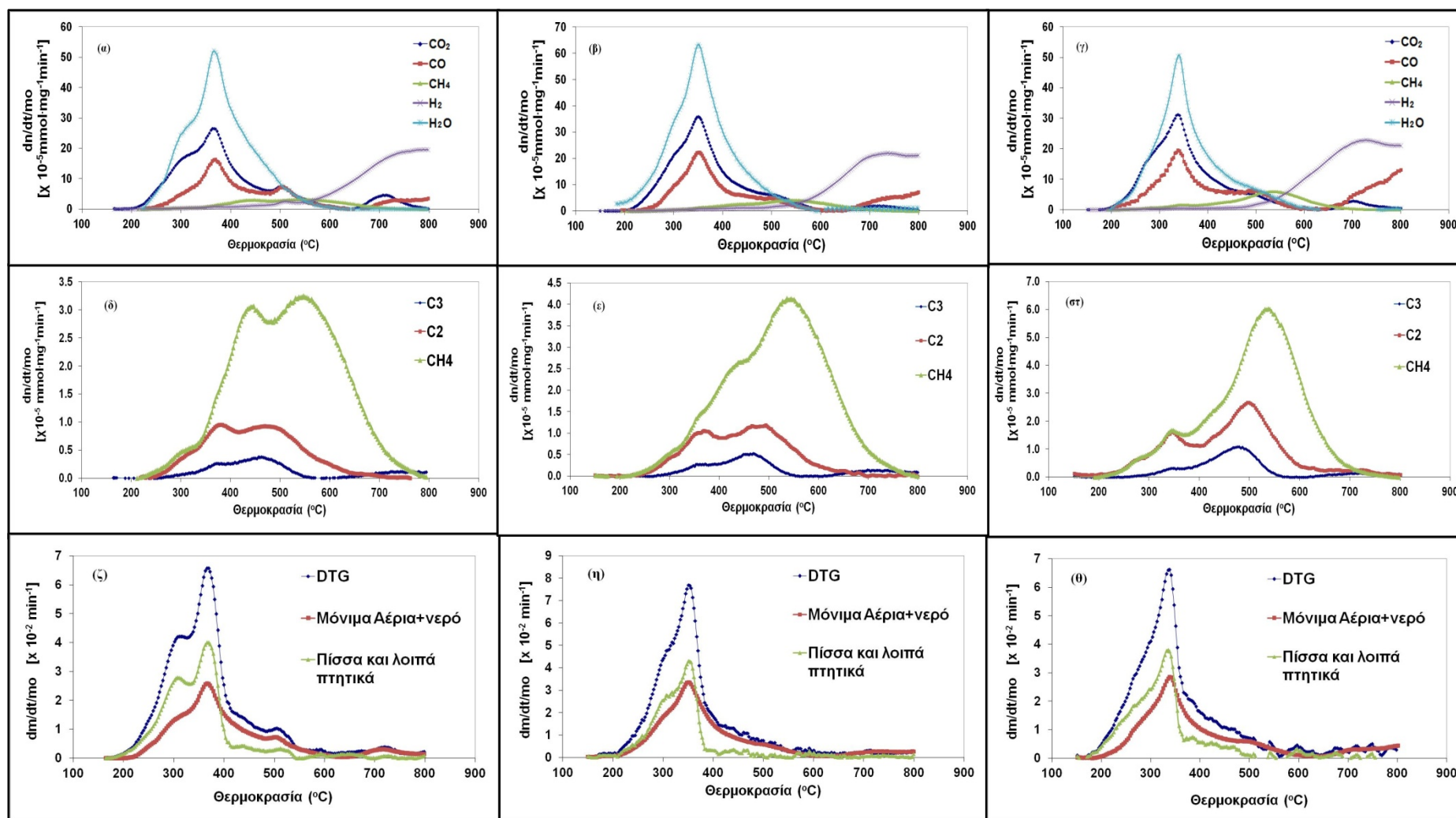
Στις κορυφές $m/z 55$ και $m/z 57$ αντιστοιχούν κατά κύριο λόγο θραύσματα από *καρβονυλικές ενώσεις* αλδεΰδες, κετόνες και οξέα (Meszaros et.al., 2007, Lv και Wu, 2012), καθώς και παράγωγα πυρανόνης, τα οποία προέρχονται κυρίως από την κυτταρίνη (Pappa et.al., 2003). Αξιοσημείωτη είναι η αυξημένη περιεκτικότητα στο πυρηνόξυλο, η πυρόλυση του οποίου συνολικά παράγει λιγότερες συνολικά συμπτυκνώσιμες ενώσεις/πίσες. Θραύσμα από φουράνια δύναται να αντιστοιχεί επίσης στο $m/z 55$ (Lv και Wu, 2012), ενώ στο $m/z 57$ δύναται να αντιστοιχεί θραύσμα της λεβογλουκοζάνης, παράγωγο της αποδόμησης της κυτταρίνης (Seo et.al., 2010). Το προφίλ παραγωγής των ανωτέρω ενώσεων (Διάγραμμα 5.13δ-ε) υποδεικνύει συμβολή της ημικυτταρίνης, της κυτταρίνης, αλλά και της λιγνίνης, σε αντίθεση με την έρευνα των Lv και Wu 2012 που παρατήρησαν την απουσία συμβολής της λιγνίνης. Η κορυφή $m/z 58$ αντιστοιχεί σε διάφορες ενώσεις των ομόλογων σειρών των αλδεϋδών και των κετονών (Lv και Wu, 2012), με σημαντική τη συμβολή της ακετόνης (Gomez et.al., 2007). Συγκρίνοντας το προφίλ παραγωγής του m/z με αυτό της καμπύλης DTG, συμπεραίνεται η αμελητέα (ή πιθανή απουσία) συμβολής της ημικυτταρίνης, με το μέγιστο κορυφής του $m/z 58$ να αντιστοιχεί κοντά στο μέγιστο της καμπύλης DTG και συνεπακόλουθα και της κυτταρίνης. Η

κυτταρίνη, εξάλλου, αποτελεί το κύριο συστατικό προέλευσης της ακετόνης (Gomez et.al., 2007).

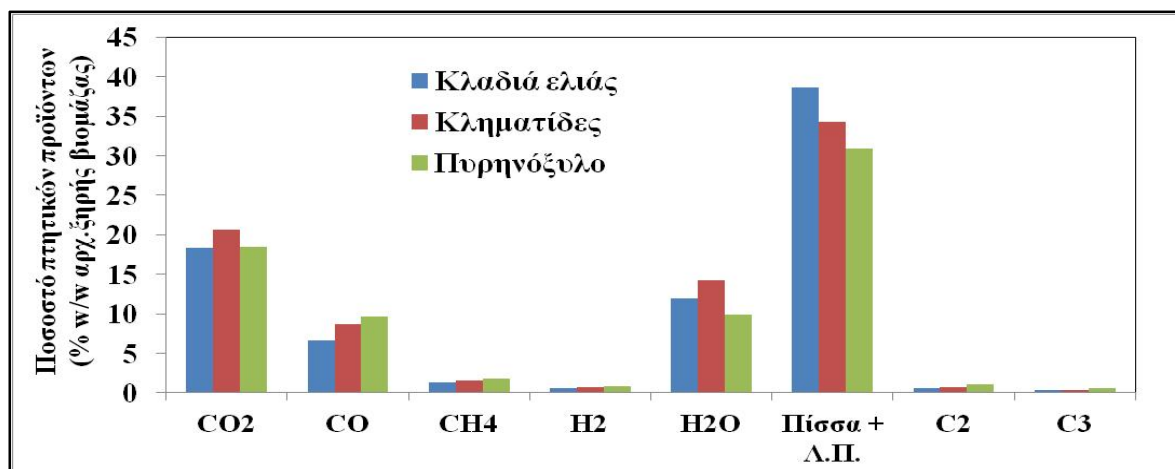
Στην κορυφή m/z 60 αποδίδεται κατά κύριο λόγο το οξικό οξύ, αν και ενώσεις όπως η υδροξυακεταλδεΐδη, αλλά και θραύσματα λεβογλουκοζάνης (και οι δύο τελευταίες προέρχονται κυρίως από την κυτταρίνη) μπορούν να αποδοθούν σε αυτήν την αναλογία m/z (Statheropoulos και Kyriakou, 2000; Meszaros et.al., 2007; Oudia et.al., 2007; Gomez et.al., 2007; Lv και Wu, 2012). Το προφίλ παραγωγής του $m/z=60$ με το θερμοκρασιακό μέγιστο πλησίον του αντιστοίχου της ημικυτταρίνης στην καμπύλη DTG, δεικνύει και για τα τρία δείγματα ως μεγαλύτερη τη συμβολή της ημικυτταρίνης στη διαμόρφωσή του. Σε έρευνα των Lv και Wu, 2012 και των Meng et.al., 2013, αλλά και σε βιβλιογραφικές αναφορές άλλων (Collard and Blin, 2014) δεικνύεται η εξέχουσα συμβολή της ημικυτταρίνης (σε ορισμένες περιπτώσεις σε δύο θερμοκρασιακές περιοχές) και δευτερευόντως της λιγνίνης, στην παραγωγή οξικού οξέος.

Στην κορυφή $m/z=68$ ανιχνεύεται κυρίως το φουράνιο (αλλά και παράγωγα φουρανίου), αλλά και η λεβογλουκοζενόνη, όλα προερχόμενα κυρίως από την κυτταρίνη (Lu et.al., 1999; Statheropoulos και Kyriakou, 2000; Collard και Blin, 2014). Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από το στενό, προσαρμοσμένο στο ανάλογο της κυτταρίνης, προφίλ παραγωγής του $m/z=68$ με θερμοκρασιακά μέγιστα περίπου στα αντίστοιχα της κυτταρίνης των δειγμάτων.

Στην κορυφή $m/z=69$ ανιχνεύονται θραύσματα κυρίως της ομόλογης σειράς $C_4H_5O^+$, που αντιστοιχεί σε παράγωγα κετονών και συγκεκριμένα της 2 ή 3 μεθυλοκυκλοπεντανόνης ή εξανόνης, αλλά και άλλων ενώσεων όπως γλυκοπυρανόζης και φουραλδεϋδών (Oudia et.al., 2007; Lv και Wu, 2012). Οι θερμοκρασιακές κορυφές (“peak”) των προφίλ παραγωγής συμπίπτουν με αυτά στο m/z 55, που επίσης αντιστοιχεί, μεταξύ άλλων, σε κετόνες, ενώ το θερμοκρασιακό εύρος και για τα τρία υπό εξέταση δείγματα είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο σε μελέτη πυρόλυσης ξυλώδους δείγματος (κοτσάνι καλαμποκιού) των Lv και Wu, 2012.



Διάγραμμα 5.11. Ποσοτικοποιημένα προφίλ προϊόντων πυρόλυσης κλαδιών ελιάς (α,δ,ζ), κληματίδων (β,ε,η) και πυρηνόξυλου (γ,στ,θ)



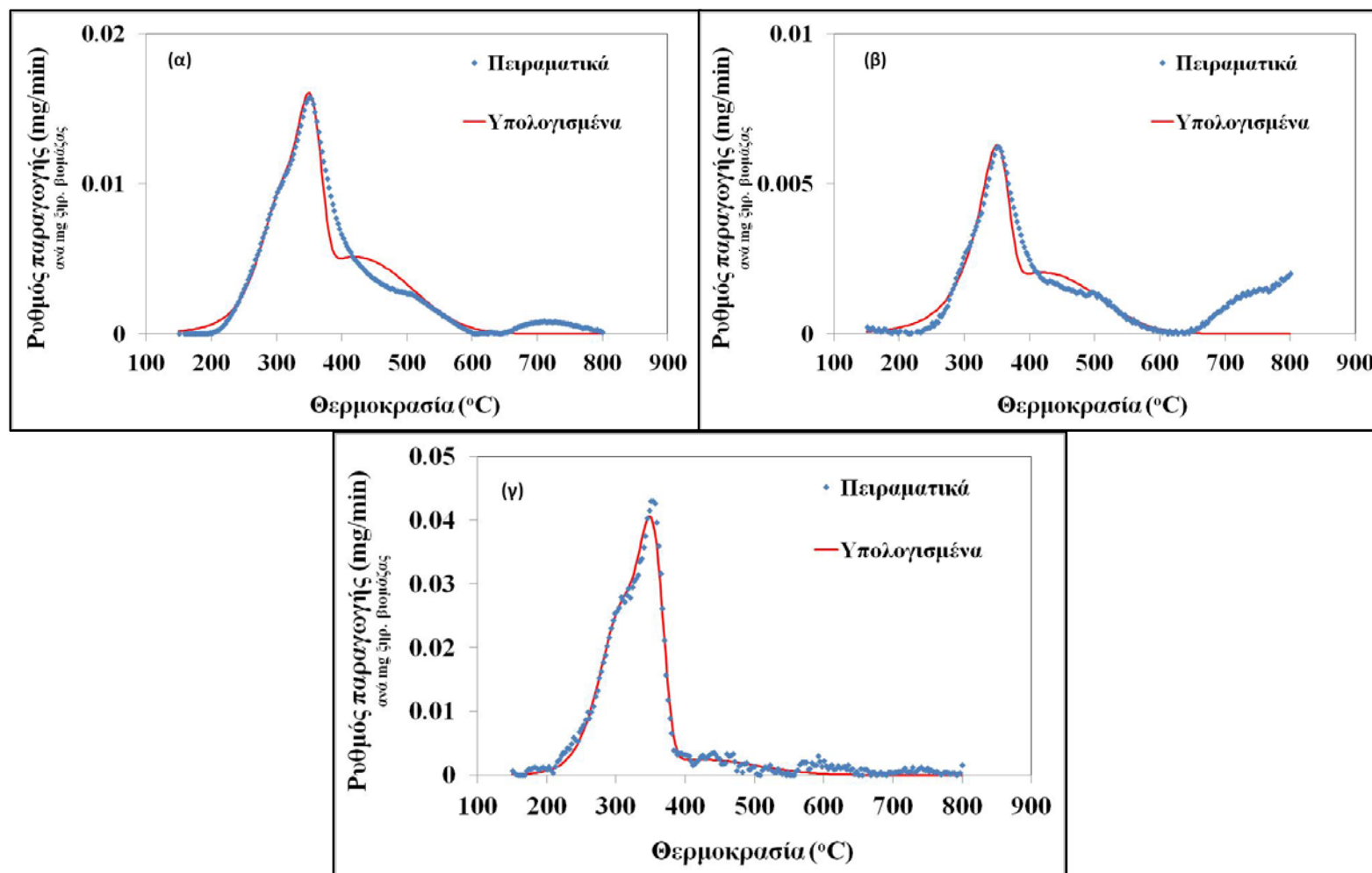
Διάγραμμα 5.12. Ποσοστό πτητικών προϊόντων πυρόλυσης έως 800°C (%w/w ξηρής αρχικής βιομάζας) ανά δείγμα

Πίνακας 5.23. Ποσοστό πτητικών προϊόντων πυρόλυσης έως 800°C (%w/w ξηρής αρχικής βιομάζας) ανά δείγμα

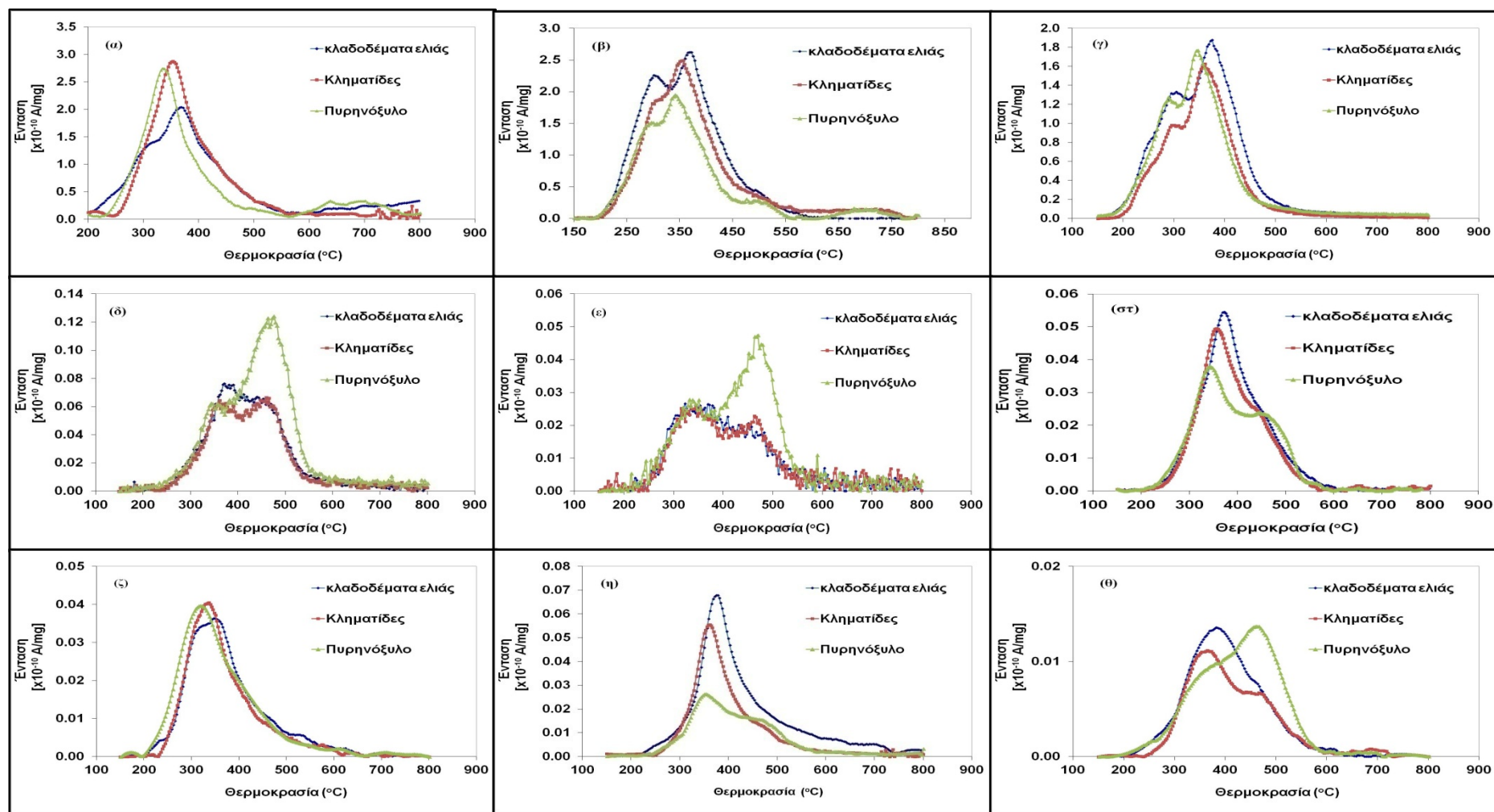
ΔΕΙΓΜΑ	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	H ₂ O	Πίσσα + Α.Π.	C ₂	C ₃
Κλαδιά ελιάς	18.4	6.7	1.4	0.6	11.9	38.7	0.6	0.3
Κληματίδες	20.7	8.7	1.6	0.8	14.3	34.3	0.8	0.4
Πυρηνόξυλο	18.5	9.6	1.8	0.9	9.9	31.0	1.1	0.6

Πίνακας 5.24. Αθροιστική παραγωγή προϊόντων πυρόλυσης έως 650/800°C (Nm³/t ξηρής βιομάζας) και μέση τιμή ΑΘΔ

ΔΕΙΓΜΑ	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₃	Σύνολο μονίμων αερίων+C ₂ ,C ₃ (Nm ³ /t, 650/800°C)	ΑΘΔ (650°C/800°C) (MJ/Nm ³)
Κλαδιά ελιάς	18/72	47/54	18/20	85/94	4.7/4.9	1.3/1.5	175/244	11.2/11.6
Κληματίδες	22/87	56/69	20/23	101/105	5.8/5.8	1.5/2.0	208/291	11.3/11.8
Πυρηνόξυλο	29/96	55/76	25/25	90/94	10.9/11.4	2.9/3.4	213/309	14.4/14.0



Διάγραμμα 5.13. Πειραματικό και υπολογισμένο προφίλ παραγωγής (σε mg/min ανά mg ξηρής βιομάζας) των αερίων (α) CO₂, (β) CO, (γ) πιπτόνων και λοιπών πτητικών, από την πυρόλυση κληματίδων.



Διάγραμμα 5.14. Ποιοτικά προφίλ προϊόντων πυρόλυσης κλαδιών ελιάς, κληματίδων και πυρηνόξυλου: (α) $m/z=17$, (β) $m/z=30$, (γ) $m/z=31$, (δ) $m/z=55$, (ε) $m/z=57$, (στ) $m/z=58$, (ζ) $m/z=60$ (η) $m/z=68$ (θ) $m/z=69$

Πίνακας 5.25. Ποσοστιαία συμβολή ψευδοσυστατικών στην παραγωγή πτητικών ενώσεων και βαθμός προσαρμογής υπολογισμένων στα πειραματικά σημεία

Δείγμα	Ένωση	Ημικυτταρίνη (% συμβολή)	Κυτταρίνη (% συμβολή)	Λιγνίνη (+ εκχυλίσμα) (% συμβολή)	Προσαρμογή (%dev)
Κλαδιά ελιάς	CO ₂	21.2	27.1	51.6	6.2
	CO	3.4	25.6	70.9	6.0
	Πίσσα + Λ.Π.	34.2	42.6	23.2	4.6
Κληματίδες	CO ₂	13.5	31.4	55.1	5.4
	CO	3.1	34.8	62.1	5.0
	Πίσσα + Λ.Π.	28.3	56.8	14.8	2.8
Πυρηνόξυλο	CO ₂	9.5	27.2	54.5(+8.8)	5.0
	CO	1.0	24.2	50.7(+24.1)	6.5
	Πίσσα + Λ.Π.	25.9	46.8	22.8(+4.5)	4.8

Πίνακας 5.26. Εμβαδό καμπύλης έντασης-χρόνου (αθροιστικά για έκλυση έως 800°C) για κάθε ξυλώδες δείγμα.

m/z	Κλαδιά ελιάς Εμβ.×10 ¹¹ (Α' min/mg)	Κληματίδες Εμβ.×10 ¹¹ (Α' min/mg)	Πυρηνόξυλο Εμβ.×10 ¹¹ (Α' min/mg)
17	369	372	356
30	442	388	302
31	314	229	266
55	14.4	13.1	20.7
57	5.8	5.7	8.4
58	7.6	6.8	6.5
60	5.9	5.5	6.4
68	9.4	6.4	4.8
69	2.3	1.9	2.6

(*) Οι τιμές είναι συγκρίσιμες ανά εκλούμενη ένωση/θραύσμα μεταξύ των δειγμάτων, αλλά όχι μεταξύ των ενώσεων. Οι τιμές, επιπλέον, δεν είναι συγκρίσιμες με βιβλιογραφικές λόγω των διαφορετικών συνολικών συνθηκών και διατάξεων

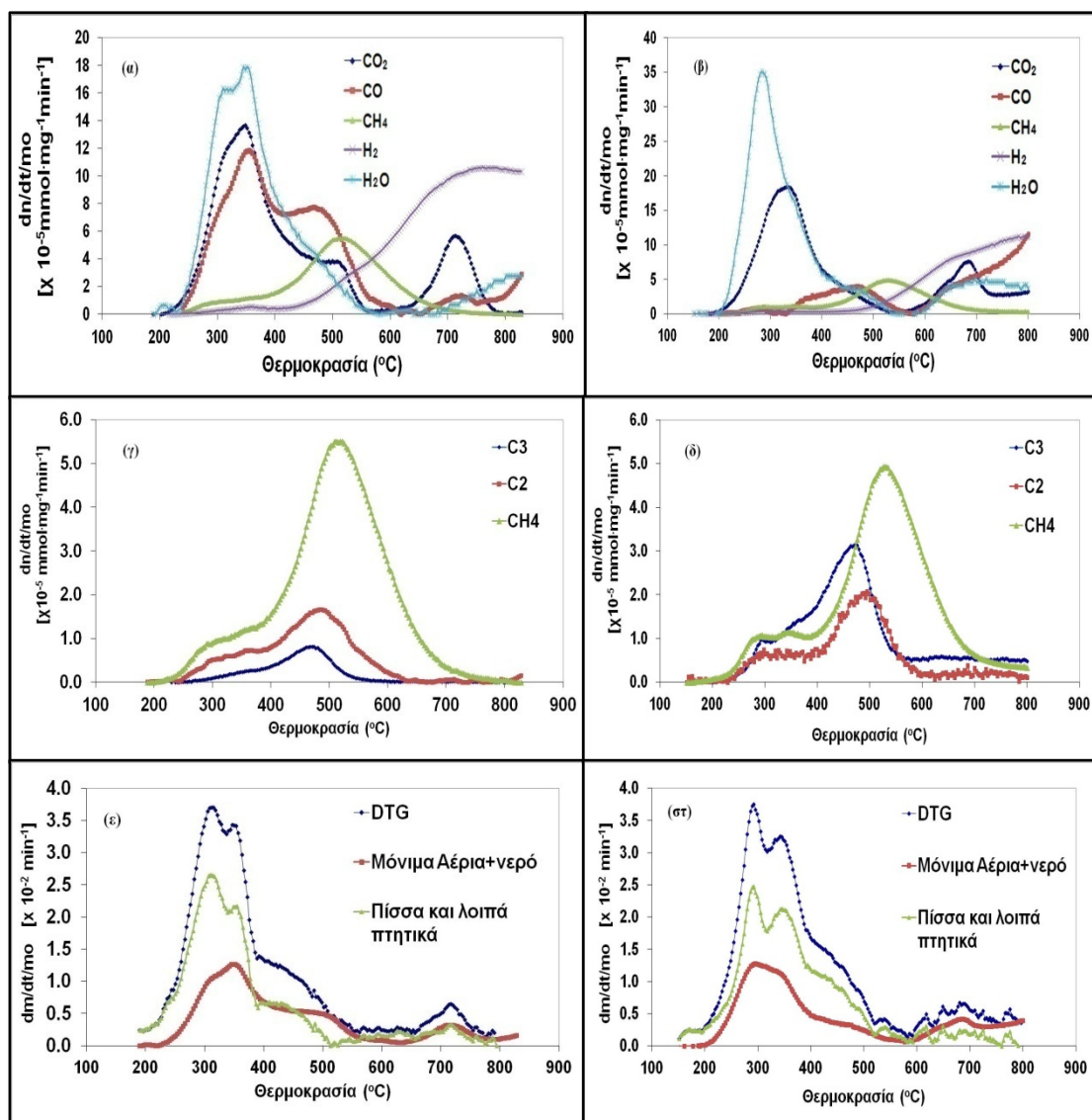
5.4.2. Λυματολάσπες E.E.Λ.X και CretaFarms

Συνήθη οργανικά συστατικά των ιλύων από βιολογικούς καθαρισμούς αποτελούν οι μικροοργανισμοί, αλλά και υπολείμματα προερχόμενα από το υγρό των βιολογικών καθαρισμών: χαρτί (για την περίπτωση των δημοτικών ιλύων όπως π.χ. η E.E.Λ.X), φυτικά υπολείμματα, λίπη και έλαια, κόπρανα κλπ. Πρόκειται για ένα σύνθετο μίγμα οργανικών μακρομορίων που περιλαμβάνουν πρωτεΐνες και πεπτίδια, κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιπίδια, φυτικά μακρομόρια με φαινολικές δομές (λιγνίνες, ταννίνες), ή και αλειφατικές και, για την περίπτωση δημοτικών ιλύων, ορισμένους οργανικούς

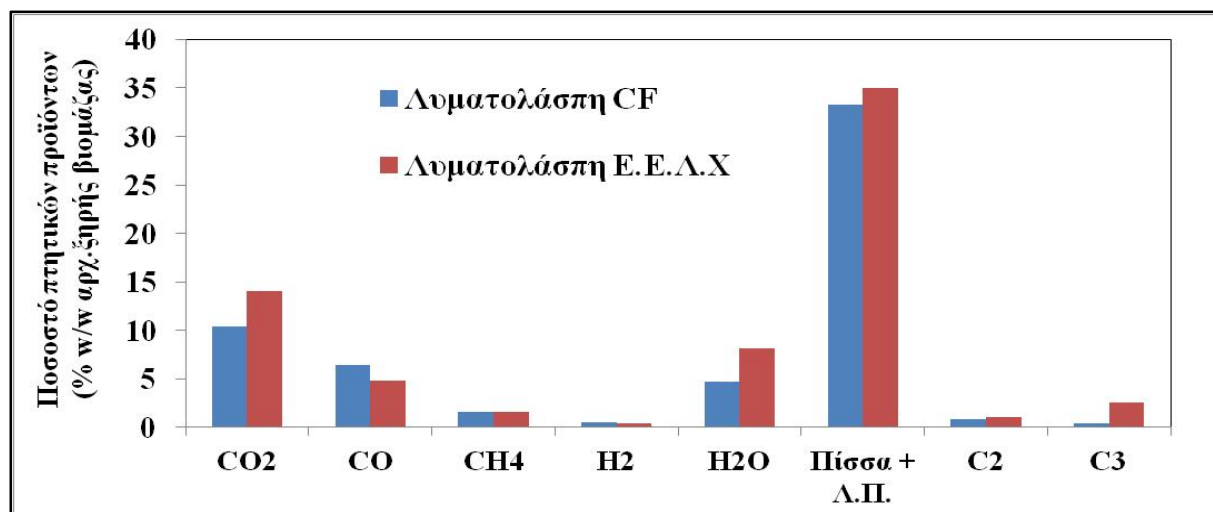
μικρορυπαντές, καθώς και συνθετικά πολυμερή ανθρωπογενούς προέλευσης (Parnaudeau και Dignac, 2007)

Παρότι η θερμική διεργασία της πυρόλυσης διαφόρων τύπων δημοτικών ιλύων έχει μελετηθεί εκτενώς, υπάρχουν ελάχιστες βιβλιογραφικές αναφορές σχετικές με την “on-line” μελέτη της πυρόλυσης αυτών των βιομαζών σε θερμοβαρυτομετρικές διατάξεις, που να συνοδεύονται από την καταγραφή ποσοτικών δεδομένων για τα εκλυόμενα πτητικά από την διεργασία, ενώ δεν υπάρχουν αντίστοιχες αναφορές για τη μελέτη ιλύων προερχόμενων κυρίως από ζώα, όπως είναι η λυματολάσπη CF.

Για τα δύο εξεταζόμενα δείγματα λυματολάσπης (λυματολάσπη E.E.Λ.X και CF), στα Διαγράμματα 5.15α-στ παρουσιάζονται, κατ’ αναλογία με τα ξυλώδη δείγματα, τα ποσοτικοποιημένα προφίλ των διαφόρων πτητικών προϊόντων πυρόλυσης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στα Διαγράμματα 5.15α-β, δίνεται η ποσοτική “on-line” ανάλυση (σε mol/[min·mg]) του προφίλ των μονίμων αερίων CO₂, CH₄, CO, H₂ ενώ στα Διαγράμματα 5.15γ-δ δίνονται τα αντίστοιχα για κάθε δείγμα αποτελέσματα για τους ελαφριούς υδρογονάνθρακες C₂ και C₃, που περιλαμβάνουν αθροιστικά τα κλάσματα C₂H₄, C₂H₆ και C₃H₆, C₃H₈ αντίστοιχα. Επιπλέον, στα Διαγράμματα 5.15ε-στ, δίνεται το συγκεντρωτικό προφίλ των πτητικών προϊόντων πυρόλυσης (πίσσα, λοιπά πτητικά και μόνιμα αέρια σε mg/min και ανά mg ξηρής βιομάζας) ανά δείγμα. Το αντίστοιχο για τις λυματολάσπες ραβδόγραμμα του ποσοστού των πτητικών προϊόντων πυρόλυσης (% w/w ξηρής βιομάζας προέλευσης), για κάθε υπό εξέταση δείγμα, δίνεται στο Διάγραμμα 5.16, ενώ στον Πίνακα 5.27 αποτυπώνεται αριθμητικά η σύσταση αυτή και στον Πίνακα 5.28 δίνεται σε Nm³ η παραγόμενη ποσότητα ανά t ξηρής βιομάζας των τεσσάρων μονίμων αερίων και ο υπολογισμός της ανώτερης θερμογόνου δύναμης του αερίου πυρόλυσης με βάση τη σύσταση αυτή.



Διάγραμμα 5.15α-στ Ποσοτικοποιημένα προφίλ προϊόντων πυρόλυσης λυματολάσπης CretaFarms (α,γ,ε) και E.E.Λ.X (β,δ,στ)



Διάγραμμα 5.16. Ποσοστό πτητικών προϊόντων πυρόλυσης έως 800°C (%w/w ξηρής αρχικής βιομάζας) ανά δείγμα

Πίνακας 5.27. Ποσοστό πτητικών προϊόντων πυρόλυσης έως 800°C (%w/w ξηρής αρχικής βιομάζας) ανά δείγμα

ΔΕΙΓΜΑ	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	H ₂ O	Πίσσα + Λ.Π.	C ₂	C ₃
Λυματολάσπη CF	10.4	6.5	1.7	0.5	4.7	33.3	0.8	0.4
Λυματολάσπη E.E.Λ.X.	14.1	4.9	1.6	0.4	8.1	35.0	1.0	2.6

Πίνακας 5.28. Αθροιστική παραγωγή προϊόντων πυρόλυσης έως 600/800°C (Nm³/t ξηρής βιομάζας) και μέση τιμή ΑΘΔ

ΔΕΙΓΜΑ	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₃	Σύνολο μονίμων αερίων + C ₂ , C ₃ (Nm ³ /t, 600/800°C)	ΑΘΔ (600°C/800°C) (MJ/Nm ³)
Λυματολάσπη CF	11/56	47/52	20/22	43/54	6.1/6.5	2.2/2.2	130/192	16.7/15.3
Λυματολάσπη E.E.Λ.X.	8.9/49	13/38	18/22	54/72	7.1/8.0	11.2/13.4	114/204	22.5/18.8

Όπως φαίνεται και από τα δεδομένα των Πινάκων 5.27 και 5.28, τα κύρια (ως %vol) αέρια συστατικά και στην πυρόλυση των ιλύων είναι τα H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , και δευτερευόντως, ελαφριοί H/C (C_2 , C_3). Παρόμοια τάση σχετικά με τα κυρίαρχα συστατικά των αερίων πυρόλυσης έχει διαπιστωθεί σε έρευνες ποσοτικής ανάλυσης των αερίων σε διάφορες διατάξεις πυρόλυσης (Manara και Zabaniotou, 2012). Σε ό,τι αφορά συγκεκριμένα την ιλύ E.E.Λ.X, το CO_2 , το H_2O και τα συμπυκνώσιμα αέρια κυριαρχούν σε θερμοκρασίες έως $600^\circ C$, ενώ ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι οι θερμοκρασίες του μεγίστου ρυθμού παραγωγής των ενώσεων H_2O , CO και CO_2 απέχουν σημαντικά μεταξύ τους σε αντίθεση με ό,τι ισχύει για τα ξυλώδη δείγματα, επιβεβαιώνοντας και τις διαφορετικές διεργασίες προέλευσης των ενώσεων αυτών, ειδικά για την πυρόλυση της λυματολάσπης E.E.Λ.X. Είναι χαρακτηριστικό, σχετικά με το τελευταίο, το γεγονός ότι η μέγιστη κορυφή του H_2O εντοπίζεται στο αντίστοιχο μέγιστο του πρώτου ψευδοσυστατικού, όπως προσδιορίστηκε από την κινητική ανάλυση (Ενότητα 5.6), ενώ το αντίστοιχο του CO_2 προσδιορίστηκε πολύ κοντά στο μέγιστο του δεύτερου ψευδοσυστατικού. Παρόμοιο φαινόμενο απόκλισης των μεγίστων για τις ενώσεις H_2O , CO και CO_2 έχει αποτυπωθεί και για το δείγμα ιλύος της έρευνας των Nowicki και Ledakowicz, 2014.

Μέχρι τους $600^\circ C$, η παραγωγή του CO_2 δύναται να αποδοθεί στη διάσπαση οργανικών, κυρίως καρβοξυλικών ενώσεων, ενώ και του CO αποδίδεται επίσης σε αποκαρβοξυλίωση, αλλά και στη διάσπαση διαφόρων οργανικών ενώσεων με λειτουργικές ομάδες οξυγόνου. Επιπλέον, το πυρολυτικό H_2O μέχρι τους $600^\circ C$ θεωρείται ότι προέρχεται κυρίως από τη διάσπαση αλειφατικών υδροξυλιομάδων (Gao et.al., 2014). Για το δείγμα της λυματολάσπης E.E.Λ.X., μετά τους $600^\circ C$, παρατηρείται η παραγωγή τόσο του H_2O , όσο και CO και CO_2 καθώς και, εκτός του παρατηρούμενου CH_4 , μικρής ποσότητας υδρογονανθράκων C_2 , C_3 . Το γεγονός ότι: α) η διεργασία λαμβάνει χώρα υπό συνθήκες ελαχιστοποίησης των δευτερογενών αντιδράσεων και κυρίως αυτών που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση των αερίων με το εξανθράκωμα (θερμοζυγός με χαμηλό ρυθμό θέρμανσης ως χρησιμοποιούμενη διάταξη για τη διεργασία και εκδίωξη των παραγόμενων αερίων με “purging” από το αδρανές Ar, βλ. και Conesa et.al., 1998), χωρίς βέβαια να μπορεί να αποκλειστεί παντελώς η μικρή έστω συμβολή των αντιδράσεων αυτών σε θερμοκρασίες άνω των $600^\circ C$, και β) παρατηρείται η παραγωγή των ανωτέρω ενώσεων σε θερμοκρασίες άνω των $600^\circ C$, αλλά και η ασθενής παρουσία άλλων συμπυκνώσιμων ενώσεων, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι επιτελούνται i) διεργασίες μετασχηματισμού/αναδιάταξης του εξανθρακώματος (charring process), οι οποίες είναι υπεύθυνες και για την παραγωγή υδρογόνου, ενώ συνήθως επιφέρουν την απελευθέρωση του νερού και άλλων μη συμπυκνώσιμων ενώσεων (Folgueras et.al., 2013; Collard και Blin, 2014; Gao et.al., 2014), ii) πιθανές διεργασίες διάσπασης άλλων οργανικών μακρομορίων, όπως λιπίδια (βλ. και κινητική ανάλυση στην Ενότητα 5.6), αλλά και πρωτεϊνικές ενώσεις (πολυπεπτίδια, αμινοξέα βλ. Giuntoli et.al., 2009) που είναι υπεύθυνες και για την παρουσία των αζωτούχων HCN και NH_3 στις υψηλές θερμοκρασίες (Διάγραμμα 5.17α-β), τόσο για το δείγμα E.E.Λ.X όσο και για τη λυματολάσπη CF. Χαρακτηριστικό, επίσης, της απουσίας δευτερογενούς αντίδρασης τύπου “water-gas

shift” που θα μείωνε την παραγωγή υδρογόνου προς παραγωγή H_2O και CO (Bedyk et.al., 2008), αποτελεί η σταθερή μη φθίνουσα παραγωγή υδρογόνου στις υψηλές θερμοκρασίες. Πάντως, δε θα πρέπει να παραληφθεί ότι ένα τμήμα του παραγόμενου CO_2 ενδέχεται να οφείλεται στη διάσπαση των ανοργάνων ανθρακικών που υπάρχουν στα δείγματα λυματολάσπης (βλ. Ενότητα 5.1).

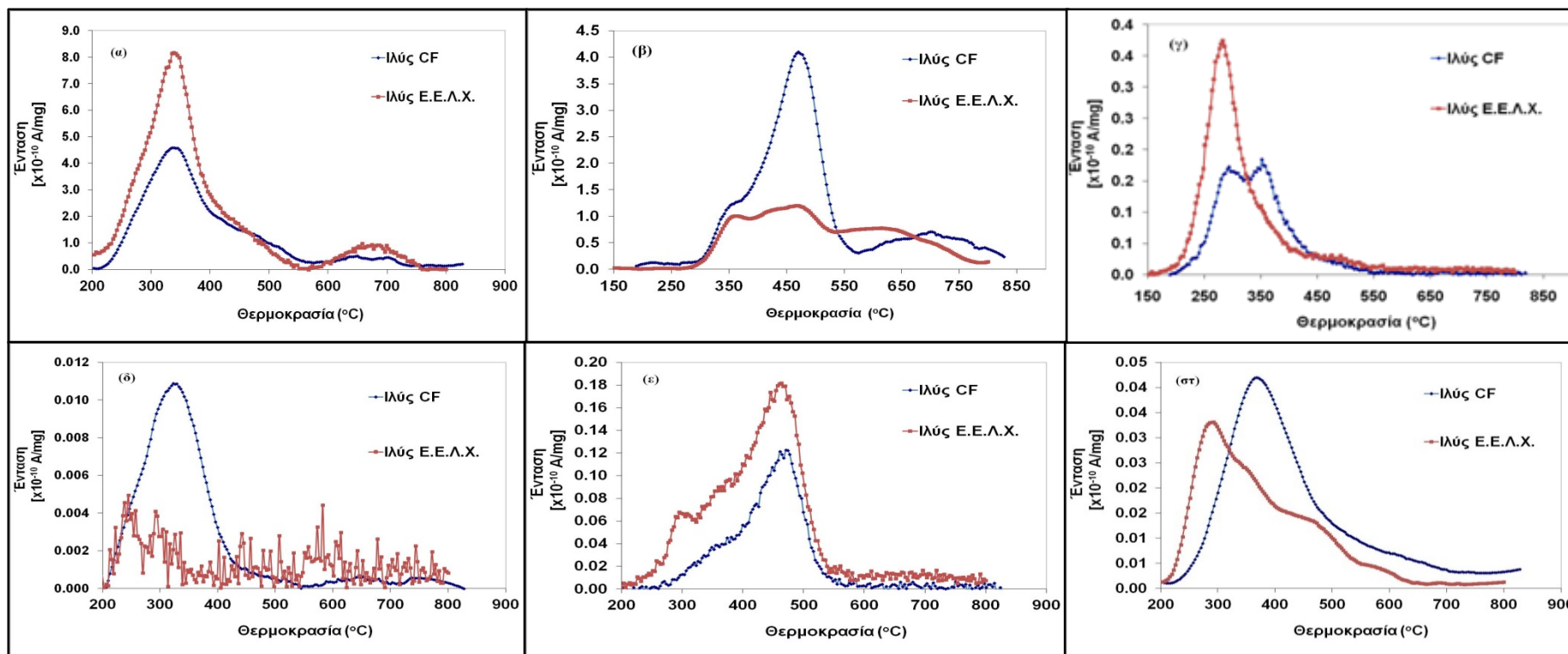
Στο δείγμα της λυματολάσπης CF, παρότι η καμπύλη DTG ομοιάζει με αυτή του δείγματος λυματολάσπης E.E.Λ.X., τα προφίλ παραγωγής των αερίων εμφανίζουν ουσιώδεις διαφορές. Οι θερμοκρασίες μέγιστης κορυφής των H_2O , CO και CO_2 είναι πολύ κοντινές (σχεδόν ταυτίζονται), ενώ το CO μεγιστοποιείται στην θερμοκρασιακή περιοχή πριν τους $600^\circ C$ και συγκεκριμένα στους $350^\circ C$, θερμοκρασία όπου περίπου εντοπίζεται και η κορυφή της συμβολής του δεύτερου ψευδοσυστατικού (βλ. κινητική ανάλυση, Ενότητα 5.6). Σε θερμοκρασίες $600-800^\circ C$, σε αντίθεση με τη λυματολάσπη E.E.Λ.X, η παραγωγή του CO είναι αμελητέα, κάτι που επιβεβαιώνει μεταξύ άλλων, και την απουσία πιθανών δευτερογενών αντιδράσεων του CO_2 με το εξανθράκωμα προς παραγωγή CO , τουλάχιστον μέχρι τους $800^\circ C$. Άλλες βασικές διαφορές των δύο ιλύων εντοπίζονται στα εξής: α) αρκετά μεγαλύτερη παραγωγή υδρογονανθράκων C_3 από τη λυματολάσπη E.E.Λ.X και β) αρκετά μεγαλύτερη παραγωγή νερού από τη λυματολάσπη E.E.Λ.X. (8.1% έναντι 4.7% w/w βιομάζας) παρά την παραπλήσια παραγωγή των λοιπών συμπυκνώσιμων ενώσεων (35% και 33.3% w/w βιομάζας αντίστοιχα). Περαιτέρω ποσοτικά δεδομένα πτητικών προϊόντων πυρόλυσης ιλύων σε διατάξεις όπου επιτυγχάνεται αργή πυρόλυση (Inguanzo et.al., 2002; Bedyk et.al., 2008; Fonts et.al., 2012; Gao et.al., 2014), δίνουν επίσης συγκρίσιμα αποτελέσματα με αυτά της εξεταζόμενης λυματολάσπης CF.

Η υπολογισμένη θερμογόνος δύναμη των αερίων της πυρόλυσης των δύο ιλύων είναι, βάσει όσων αναφέρθηκαν και στην παράγραφο για τα ξυλώδη δείγματα, πολύ ικανοποιητική και πολύ ανώτερη της αντίστοιχης από τα ξυλώδη. Εμφανίζεται δε, αυξημένη σε θερμοκρασίες πυρόλυσης $600^\circ C$ συγκριτικά με τις τιμές ΑΘΔ υψηλότερων θερμοκρασιών ($800^\circ C$). Αξιοσημείωτα υψηλή είναι η ΑΘΔ της λυματολάσπης E.E.Λ.X λόγω της υψηλής % mol συγκέντρωσης των υδρογονανθράκων C_3 . Η θερμογόνος δύναμη του αερίου πυρόλυσης των δύο ιλύων είναι πολύ ανώτερη από αυτή των αερίων συνθετικού γαιάνθρακα και των αερίων υψικαμίνων, ενώ ειδικά η τιμή για τη λυματολάσπη E.E.Λ.X αγγίζει την αντίστοιχη των παραγόμενων, ως παραπροϊόν, αερίων σε μονάδες παραγωγής κωκ (coke-oven gas) (Inguanzo et.al., 2002).

Στα Διαγράμματα 5.17α,β δίνονται τα προφίλ παραγωγής της αμμωνίας (NH_3) και του HCN αντίστοιχα. Η συμβολή των θραυσμάτων του νερού για το m/z 17 και των υδρογονανθράκων για το m/z 27 έχει ληφθεί υπόψη και έχει αφαιρεθεί. Οι ενώσεις NH_3 και HCN , καθώς και το ισοκυανικό οξύ ($HCNO$) που δίνει συμβολή στο $m/z=43$, αλλά δεν μπορεί να διαχωριστεί από συμπίπτοντα θραύσματα άλλων ενώσεων όπως τα καρβοξυλικά οξέα και το βουτάνιο, αποτελούν πρόδρομο παραγωγής NO_x σε άλλες θερμικές διεργασίες όπως η καύση (Giuntoli et.al., 2009),

ακριβώς όπως έχει αναφερθεί και ισχύει και για τα ξυλώδη δείγματα. Η προέλευση των αζωτούχων ενώσεων στις λυματολάσπες θεωρείται ότι είναι οι πρωτεΐνες και τα αμινοξέα (Giuntoli et.al., 2009; Folgueras et.al., 2013), κυρίως από τους μικροοργανισμούς (βακτηριακή ύλη). Χαρακτηριστική είναι η καθυστερημένη έναρξη έκλυσης του HCN, περίπου στους 300°C, που αποτυπώνεται και για τις δύο λυματολάσπες, καθώς και η παρουσία της μέγιστης κορυφής του HCN σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 600-650°C, τάσεις που καταγράφονται και βιβλιογραφικά αποδιδόμενες σε αντιδράσεις πρωτεϊνικών συστατικών. (Giuntoli et.al., 2009; Folgueras et.al., 2013). Επιπλέον, αξίζει να γίνει υπενθύμιση της παρόμοιας περιεκτικότητας σε άζωτο κατά τη στοιχειακή ανάλυση των δύο ιλύων (Ενότητα 5.1) και να επισημανθεί η μεταξύ των παραγόμενων κατά την πυρόλυση αζωτούχων ενώσεων HCN, NH₃ κυριαρχία της μορφής της αμμωνίας για τη λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ και του υδροκυανίου για την ιλύ CF.

Στο Διάγραμμα 5.17δ αποτυπώνονται ενώσεις του χλωρίου, που αντιστοιχούν στο $m/z=35$ (κυρίως Cl₂ και HCl). Η λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ. με το χαμηλό, σχεδόν αμελητέο περιεχόμενο χλωρίου (στοιχειακή ανάλυση, Ενότητα 5.1), όπως αναμενόταν δίνει σήμα στο $m/z=35$ που δε διακρίνεται εύκολα από το σήμα υποβάθρου, σε αντίθεση με την ιλύ CF που δίνει έκλυση ενώσεων χλωρίου καθ' όλο το κύριο στάδιο της αποπτητικοποίησης. Στο Διάγραμμα 5.17ε καταγράφεται το σήμα στο $m/z=55$ που, αν και δύναται να αντιστοιχεί σε πολλές ενώσεις όπως φουράνια και καρβονυλικές, στις λυματολάσπες καταγράφεται βιβλιογραφικά (Conesa et.al., 1998) ως αποτέλεσμα κυρίως της παραγωγής του βουτανίου. Πράγματι, το προφίλ του σήματος (και οι χαρακτηριστικές κορυφές) ομοιάζει με αυτό των υπολοίπων ελαφριών υδρογονανθράκων C₂, C₃ και για τις δύο εξεταζόμενες λυματολάσπες. Τέλος, στα Διαγράμματα 5.17γ,στ καταγράφονται τα σήματα δύο ευρέως απαντώμενων (Conesa et.al., 1998), στις λυματολάσπες ενώσεων, που είναι η μεθανόλη ($m/z=31$) και το οξικό οξύ ($m/z=60$). Σε ό,τι αφορά το οξικό οξύ, αυτό για τις εξεταζόμενες αχώνευτες λυματολάσπες, φαίνεται να παράγεται σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών από το αντίστοιχο που καταγράφεται στην έρευνα των Conesa et.al., 1998 για χωνευμένες (αερόβια ή αναερόβια) λυματολάσπες. Σε ό,τι αφορά στη μεθανόλη, το προφίλ παραγωγής τους και για τις δύο λυματολάσπες επιβεβαιώνει το γεγονός ότι η ένωση αυτή είναι ασταθής σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 450°C (Caballero et.al., 1997b), οπότε και ανευρίσκεται σε αμελητέα περιεκτικότητα και στα δύο δείγματα.



Διάγραμμα 5.17α-στ. Ποιοτικά προφίλ προϊόντων πυρόλυσης λυματολάσπης CF και Ε.Ε.Λ.Χ.: (α) m/z=17, (β) m/z=27, (γ) m/z=31, (δ) m/z=35, (ε) m/z=55, (στ) m/z=60

Πίνακας 5.29. Εμβαδό καμπύλης έντασης-χρόνου (x10⁻¹¹ A.min/mg) για κάθε ξυλώδες δείγμα.

	m/z=17	m/z=27	m/z=31	m/z=35	m/z=55	m/z=60
Λυματολάσπη CF	686	544	26.8	1.5	15.8	5.1
Λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ	1140	306	36.1	-	27.3	5.8

(*) Οι τιμές είναι συγκρίσιμες ανά εκλυόμενη ένωση/θραύσμα μεταξύ των δειγμάτων, αλλά όχι μεταξύ των ενώσεων

5.4.3. ΑΣΑ, Ζωικά απόβλητα CF και Στέμφυλα

Κατ' αναλογία με τα υπόλοιπα δείγματα, στα Διαγράμματα 5.18α-θ παρουσιάζονται τα ποσοτικοποιημένα προφίλ των διαφόρων πτητικών προϊόντων πυρόλυσης συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τα τρία υπόλοιπα μη ξυλώδη δείγματα, ΑΣΑ, ζωικά απόβλητα CF και στέμφυλα. Το αντίστοιχο ραβδόγραμμα του ποσοστού πτητικών προϊόντων πυρόλυσης έως 600°C (%w/w ξηρής αρχικής βιομάζας) για κάθε υπό εξέταση δείγμα δίνεται στο Διάγραμμα 5.19, ενώ στον Πίνακα 5.30 αποτυπώνεται αριθμητικά η σύσταση αυτή. Στον Πίνακα 5.31 δίνεται σε Nm³ η παραγόμενη ποσότητα ανά t ξηρής βιομάζας των μονίμων αερίων (συμπεριλαμβανομένων των C₂ και C₃) και ο υπολογισμός της ανώτερης θερμογόνου δύναμης του αερίου πυρόλυσης, με βάση τη σύσταση αυτή.

Όπως έχει προαναφερθεί, η μεγάλη φυσικοχημική διαφοροποίηση των βιομαζών (λόγω είδους, προέλευσης κλπ), καθιστά δύσκολη τη σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα ή/και την απόπειρα πρόβλεψης των προϊόντων πυρόλυσης, και συνεπακόλουθα αναγκαία την επιμέρους εξέταση κάθε δείγματος. Το γεγονός αυτό ισχύει ακόμα πιο έντονα για τα αστικά απορρίμματα, που αποτελούν ένα πολύ ανομοιογενές μίγμα υλικών, η σύσταση του οποίου διαφέρει εποχιακά, τοπικά αλλά και για λόγους τυχόν επιλογής συγκεκριμένου μέρους/κλάσματος προς μελέτη. Για το υπό εξέταση επιλεχθέν κλάσμα απορριμμάτων (μέρος από το σύμμεκτο πράσινων κάδων) γνωρίζουμε ότι η σύσταση κυριαρχείται από το οργανικό κλάσμα των ζυμώσιμων (υπολείμματα τροφών και κήπων), καθώς και το πάσης φύσεως χαρτί και χαρτόνι με προέλευση έντυπο υλικό, συσκευασίες προϊόντων και άλλα, ενώ σε μικρότερο ποσοστό υπάρχουν οργανικά από ξύλο, δέρμα, ύφασμα και λάστιχα (βλ. Ενότητα 3.1.1). Στο πάσης φύσεως χαρτί κυρίαρχη είναι η ύπαρξη της κυτταρίνης, ενώ τα απόβλητα κήπου όπως φύλλα, γρασίδι, κλαδιά κλπ, περιλαμβάνουν και τα τρία βασικά συστατικά της βιομάζας (ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη), και παρόμοια ισχύουν και για υλικά όπως το ύφασμα και το ξύλο. Τα υπολείμματα τροφών μπορεί να είναι δύο ειδών, φυτικά και ζωικά. Τα κύρια συστατικά τους είναι πρωτεΐνες, λίπη υδατάνθρακες και ίνες (πολυσακχαρίτες κυτταρινικής και λιγνινικής φύσεως), με τις επιμέρους αναλογίες να είναι φυσικά εξαρτώμενες από το είδος της τροφής και να διακυμαίνονται σημαντικά (Becidan, 2007). Από τα παραπάνω συνάγεται ότι στο υπό εξέταση κλάσμα απορριμμάτων είναι σημαντική η παρουσία των συστατικών ημικυτταρινικής, κυτταρινικής και λιγνινικής φύσεως, όπως ισχύει και για τις πιο «καθαρές» βιομάζες. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από την κινητική ανάλυση του δείγματος αυτού, που δίνει προφίλ αποπτητικοποίησης και κινητικές παραμέτρους ψευδοσυστατικών παρόμοιων με αυτά των τριών εν λόγω συστατικών. (Ενότητα 5.6).

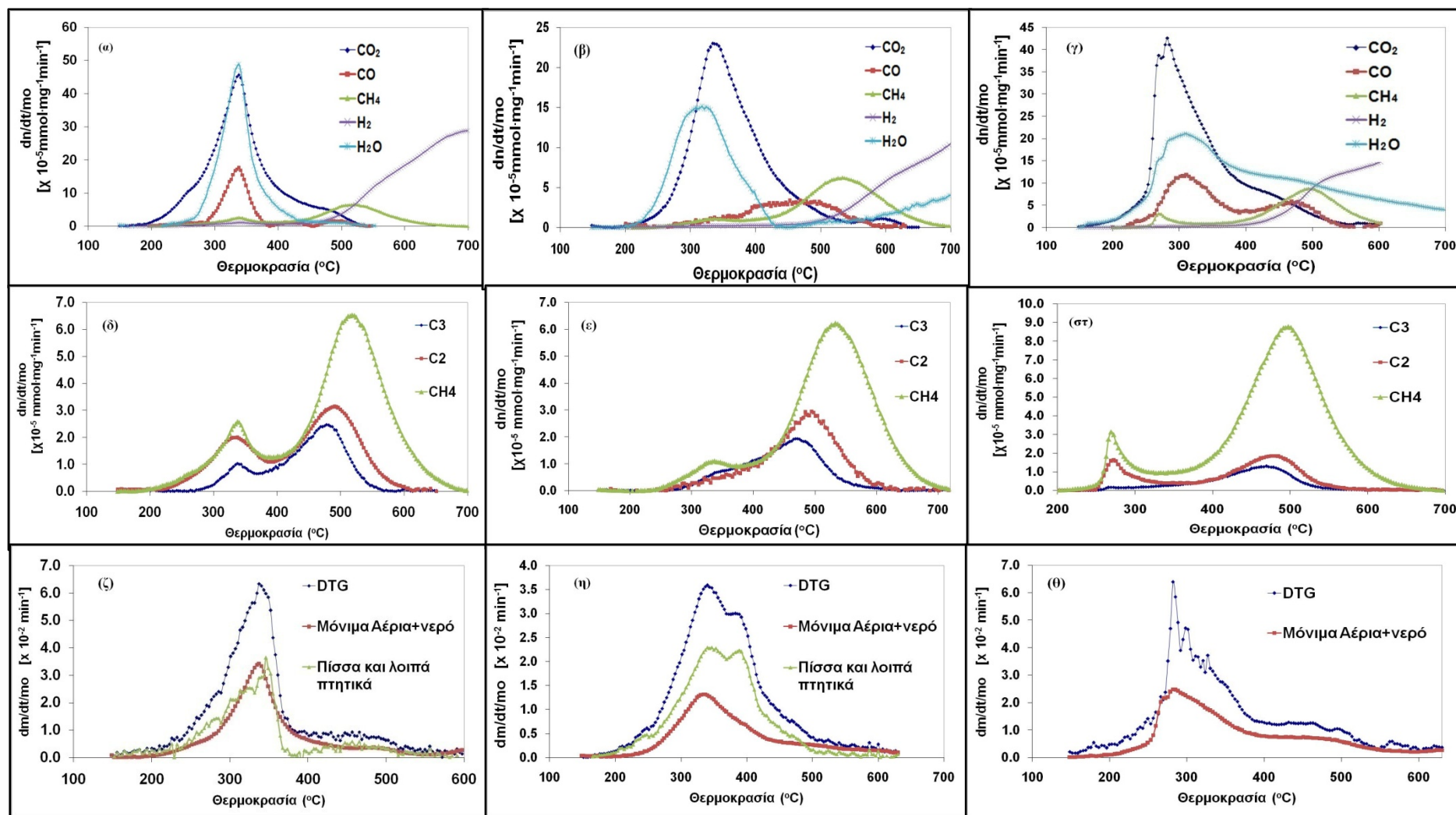
Λαμβάνοντας υπόψη τα ανωτέρω, και η σύσταση των προϊόντων πυρόλυσης των ΑΣΑ αναμένεται να κυριαρχείται από τα CO₂, CO, CH₄, H₂ και H₂O, κάτι που επιβεβαιώνεται και από τον Πίνακα 5.30. Επιπλέον, το προφίλ παραγωγής των αερίων CO₂, CO, και H₂O ομοιάζει με αυτό των ξυλωδών δειγμάτων, υπό την έννοια

της σχεδόν ταυτόσημης θερμοκρασίας καταγραφής των μεγίστων κορυφών και για τις τρεις ενώσεις, καθώς και την συμβολή και των τριών ψευδοσυστατικών στο προφίλ αυτό. Η παραγωγή των οξυγονούχων ενώσεων CO₂, CO, H₂O είναι μικρότερη από την αντίστοιχη στα ξυλώδη δείγματα, δεδομένης και της μικρότερης περιεκτικότητας σε οξυγόνο για το κλάσμα των ΑΣΑ κατά τη στοιχειακή ανάλυση (Ενότητα 5.1). Μικρότερη είναι επίσης η παραγωγή αερίων και πίσσας ανά μονάδα αρχικής ξηρής βιομάζας, ενώ αντιθέτως, σαφώς μεγαλύτερη είναι η παραγωγή υδρογονανθράκων C₂, C₃ από την πυρόλυση, κάτι που προσδίδει και μεγαλύτερη, αξιοσημείωτη τιμή για την ανώτερη θερμογόνο δύναμη (16.6MJ/Nm³) του αερίου. Δεδομένα για σύσταση προϊόντων πυρόλυσης σε διάφορες διατάξεις (όχι θερμοβαρυτομετρικές) διαφόρων κλασμάτων απορριμμάτων υπάρχουν ενδεικτικά από έρευνες των Wu et.al., 2002, για κλάσμα περιέχον διάφορα είδη χαρτιού, Luo et.al., 2010 για κλάσμα πλαστικών, υπολειμμάτων τροφών και ξύλου, He et.al., 2010 και Ates et.al., 2013 για κλάσμα αστικών απορριμμάτων με περιεχόμενα πλαστικά και Hwang et.al., 2014 για RDF. Εύκολα συνάγεται η μεγάλη διαφοροποίηση μεταξύ των συστάσεων, ενώ πιο κοντά με τα αποτελέσματα του υπό εξέταση κλάσματος ΑΣΑ είναι η περίπτωση της πυρόλυσης διαφόρων ειδών χαρτιού. Σε ό,τι αφορά σε δεδομένα πυρόλυσης σε θερμοβαρυτομετρικές διατάξεις και ιδιαίτερα για “on-line” αναλύσεις με μεθόδους TG-MS ή TG-FTIR, υπάρχουν ελάχιστα ποσοτικά αντίστοιχα στη βιβλιογραφία (Wu et.al., 2003), ενώ η σχετική βιβλιογραφία για την ποιοτική ανάλυση εστιάζει κυρίως στην αλληλεπίδραση μεταξύ των επιμέρους συστατικών κλασμάτων ΑΣΑ ή μιγμάτων τους με άλλες βιομάζες κατά την πυρόλυση (π.χ. Lu et.al., 1999; Ren et.al., 2009; Zhou et.al., 2015).

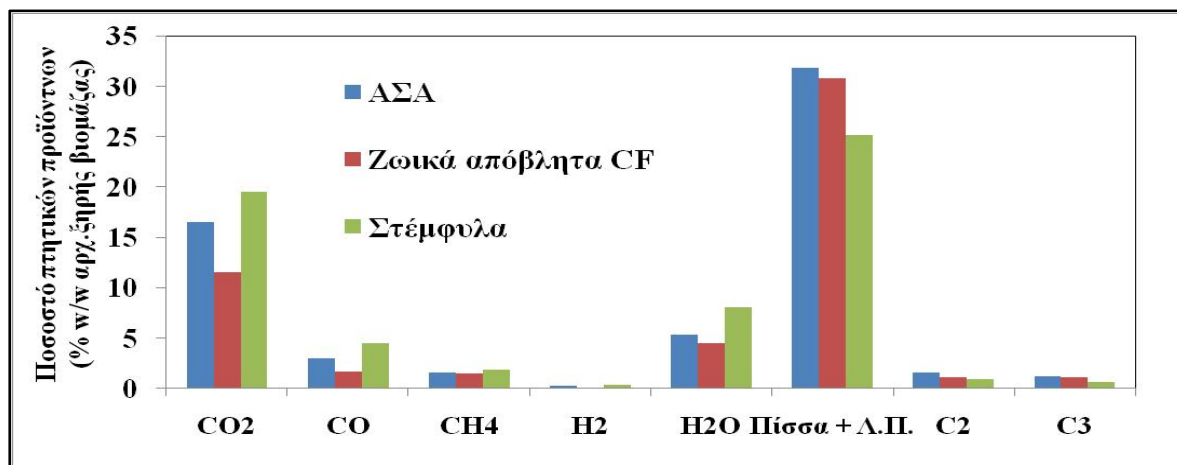
Το επιλεγθέν δείγμα των ζωικών αποβλήτων CF ανήκει στην κατηγορία του “Meat and Bone Meal” (MBM), συνεπώς τα οργανικά συστατικά του αποτελούνται κατά κύριο λόγο από πρωτεϊνικά συστατικά και λίπη (Piazza και Garcia, 2010). Πάντως, όπως και για τα υπόλοιπα είδη βιομάζας, η ετερογένεια στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ισχύει και για την περίπτωση του MBM, καθώς έχουν καταγραφεί δείγματα με σημαντικές διαφορές στα αποτελέσματα της στοιχειακής και της προσεγγιστικής ανάλυσης μεταξύ τους, αλλά και σε σχέση με το υπό εξέταση δείγμα, με τα πτητικά π.χ. να κυμαίνονται από 32.7-80.1% και την τέφρα από 10.4-34.4% (Cascarosa et.al., 2012). Από την άποψη του προφίλ παραγωγής των αερίων, ενδιαφέρον παρουσιάζει η διαφορά στη θερμοκρασιακή ζώνη αποδόμησης (και θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού παραγωγής) μεταξύ των ενώσεων CO₂, H₂O, καθώς και του CO, γεγονός που στις άλλες υπό εξέταση βιομάζες εμφανίζεται μόνο στην ιλύ E.E.Λ.X, υποδηλώνοντας διαφορετική διαδρομή παραγωγής αυτών των ενώσεων. Η ζώνη παραγωγής του νερού προέρχεται περισσότερο από την αντίδραση του πρώτου ψευδοσυστατικού (κινητική πυρόλυσης, Ενότητα 5.6), του CO₂ από όλα τα ψευδοσυστατικά με χαρακτηριστικά τοπικά μέγιστα τόσο πλησίον του αντιστοίχου του δεύτερου ψευδοσυστατικού, όσο και του τέταρτου, ενώ το CO παράγεται περισσότερο μετά τη θερμοκρασία των 400°C, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες βιομάζες πλην της λυματολάσπης E.E.Λ.X. Στις ελάχιστες βιβλιογραφικές αναφορές για ποιοτική “on-line” ανάλυση των αερίων αργής πυρόλυσης MBM, αναφέρονται

περιπτώσεις όπου η θερμοκρασία μεγίστου των CO₂, CO και H₂O είναι παρόμοια (Senneca, 2008) αλλά και περίπτωση που το μέγιστο του CO εντοπίζεται πολύ ψηλότερα (820°C, de Jong et.al., 2007). Το προφίλ παραγωγής των υπόλοιπων αερίων CH₄, C₂, C₃ είναι παρόμοιο με αυτό των άλλων δειγμάτων βιομάζας. Από ποσοτικής απόψεως, τα ζωικά απόβλητα εμφανίζουν την μικρότερη παραγωγή αερίων προϊόντων πυρόλυσης (μόνιμα+C₂, C₃) σε θερμοκρασία έως 600°C, αλλά η θερμογόνος δύναμη είναι ιδιαίτερα υψηλή (λόγω της υψηλής συγκέντρωσης σε C₂, C₃), στα επίπεδα πλησίον της θερμογόνου δύναμης των αερίων σε μονάδες παραγωγής κωκ (coke-oven gas). Η περιεκτικότητα επίσης σε H₂O είναι χαμηλή. Ποσοτικά δεδομένα παραγωγής προϊόντων πυρόλυσης MBM υπάρχουν σε διατάξεις σταθερής κλίνης και προέρχονται μόνο από τις έρευνες των Chaala και Roy, 2003 σε πυρόλυση υπό κενό και θερμοκρασία 500°C, και των Ayllon et.al., 2006 για διάφορες θερμοκρασίες πυρόλυσης. Τα δείγματα ωστόσο διαφέρουν σημαντικά ως προς την προσεγγιστική και στοιχειακή τους ανάλυση, τόσο μεταξύ τους όσο και με το υπό εξέταση δείγμα της διατριβής. Αντίστοιχες είναι και οι διαφορές τόσο στο θερμογράφημα DTG (στο Chaala και Roy, 2003) σε σχέση με το αντίστοιχο του εξεταζόμενου δείγματος, αλλά και στα ποσοτικά αποτελέσματα των προϊόντων πυρόλυσης μεταξύ τους, αλλά και με τα εξεταζόμενα ζωικά απόβλητα CF. Ακόμα μεγαλύτερη διαφορά στην αναλογία παραγόμενου αερίου/υγρού/στερεού σε σχέση τόσο με τις ανωτέρω έρευνες, όσο και με την περίπτωση του εξεταζόμενου δείγματος, παρουσιάζεται στα αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης με TG/FTIR των de Jong et.al., 2007, κατά τα οποία το εξανθράκωμα εμφανίζεται κατά πολύ μικρότερο (< 15% επί της αρχικής βιομάζας με τέφρα) και το αέριο κατά πολύ περισσότερο (περίπου 27% αντίστοιχα).

Σε ότι αφορά στα δείγματα στέμφυλων, χημική ανάλυση σε ανάλογα δείγματα (Mendes et.al., 2013) έχει δείξει ότι το οργανικό τμήμα αυτών αποτελείται κατά κύριο λόγο από ημικυτταρινικές και κυτταρινικές ενώσεις και μονοσακχαρίτες, καθώς και πρωτεΐνες, ταννίνες (συγκαταλέγονται διάφορες φαινολικές ενώσεις) και ενώσεις εκχυλίσιμες σε διγλωρομεθάνιο. Στην ίδια έρευνα, αποκλείστηκε η ύπαρξη λιγνίνης όπως αυτή π.χ. υποτίθεται ως συστατικό στην κινητική ανάλυση καύσης στέμφυλων των Valente et.al., 2015, αλλά και στην έρευνα πυρόλυσης στέμφυλων σε αυλωτό αντιδραστήρα διαλείπουσας ροής από τους Marculescu και Ciuta, 2013. Κατά συνέπεια, η προέλευση των αερίων ενώσεων που καταγράφονται στον Πίνακα 5.30 δύναται να αποδοθεί στη θερμική διάσπαση αυτών των κατηγοριών ενώσεων που περιγράφονται παραπάνω. Το προφίλ παραγωγής του CO₂ εκκινεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία από του CO (θερμοκρασιακή διαφορά περίπου 50°C), ενώ και των δύο ενώσεων τερματίζει στους 550°C περίπου. Αξιοσημείωτο είναι το προφίλ παραγωγής του νερού, που εκκινεί σχεδόν στην ίδια θερμοκρασία με το CO₂, αλλά συνεχίζεται και μετά τους 700°C. Πάντως, το προφίλ παραγωγής των κυρίων αερίων CO₂, CO και H₂O διαφέρει από το σχετικά συμμετρικό σχήμα του αντίστοιχου των ξυλωδών δειγμάτων και εμφανίζεται με έντονη δεξιά λοξότητα (right-skewed). Η παραγόμενη ποσότητα CO₂ και CH₄ είναι συγκρίσιμη με αυτή των εξεταζόμενων ξυλωδών δειγμάτων, ενώ του CO είναι σαφώς μικρότερη.



Διάγραμμα 5.18. Ποσοτικοποιημένα προφίλ προϊόντων πυρόλυσης αστικών απορριμμάτων (α,δ,ζ), ζωικών αποβλήτων CF (β,ε,η) και στέμφυλων (γ,στ,θ)



Διάγραμμα 5.19. Ποσοστό πτητικών προϊόντων πυρόλυσης (%w/w ξηρής αρχικής βιομάζας) ανά δείγμα (600°C)

Πίνακας 5.30. Ποσοστό πτητικών προϊόντων πυρόλυσης έως 800°C (%w/w ξηρής αρχικής βιομάζας) ανά δείγμα

ΔΕΙΓΜΑ	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	H ₂ O	Πίσσα + Λ.Π.	C ₂	C ₃
ΑΣΑ	16.5	3.0	1.6	0.3	5.3	31.8	1.6	1.3
Ζωικά απόβλητα CF	11.6	1.7	1.5	0.1	4.5	30.8	1.1	1.1
Στέμφυλα	19.5	4.5	1.9	0.4	8.1	25.1	0.9	0.7

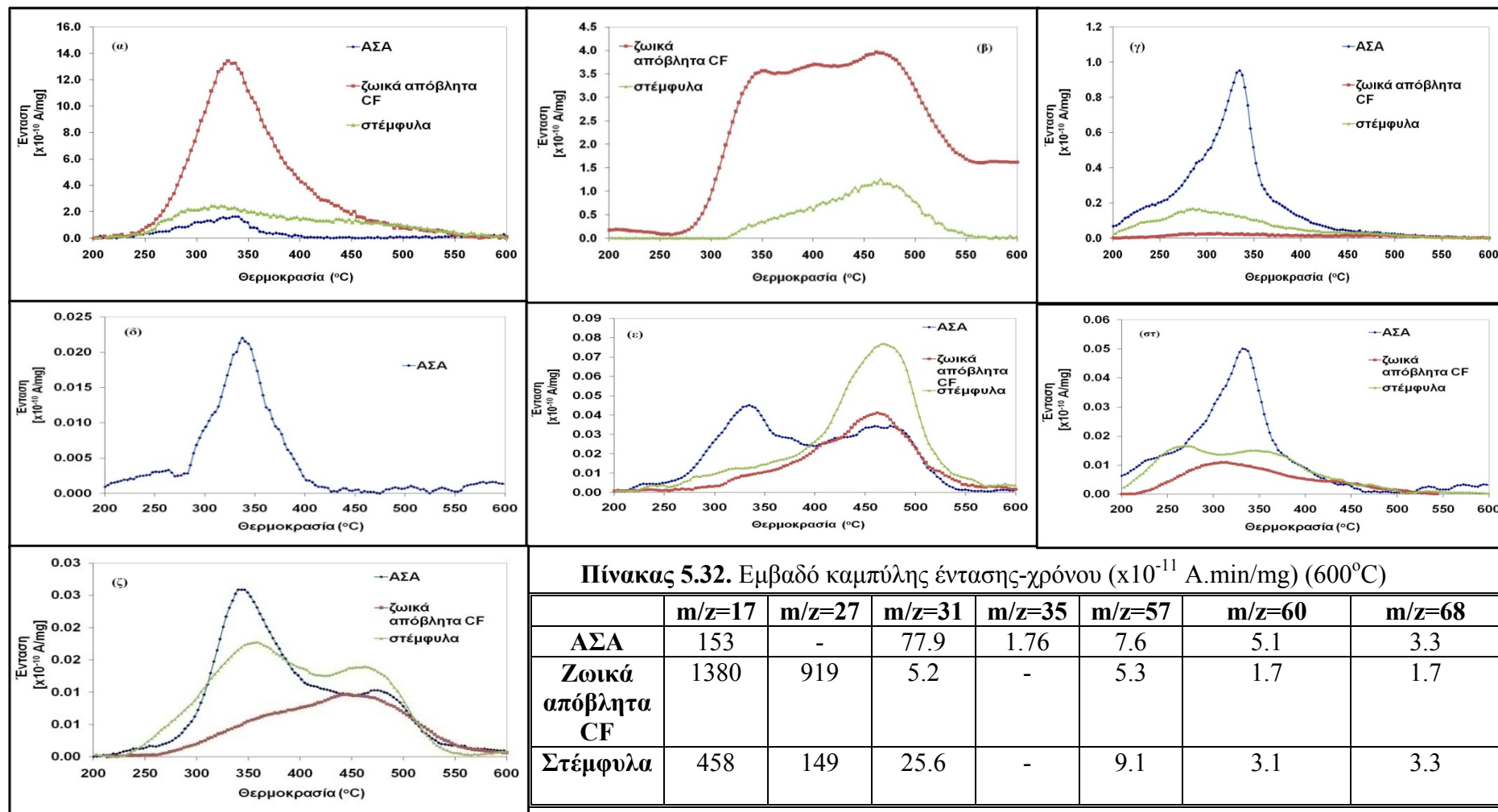
Πίνακας 5.31. Αθροιστική παραγωγή προϊόντων πυρόλυσης έως 600°C (Nm³/t ξηρής βιομάζας) και μέση τιμή ΑΘΔ

ΔΕΙΓΜΑ	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₃	Σύνολο μονίμων αερίων + C ₂ , C ₃ (Nm ³ /t, 600°C)	ΑΘΔ (600°C) (MJ/Nm ³)
ΑΣΑ	35.8	24.6	22.4	85	12.1	6.7	186	16.6
Ζωικά απόβλητα CF	11.2	13.4	20.2	58	8.3	6.0	119	19.1
Στέμφυλα	40.3	35.8	26.9	99	7.2	3.4	213	13.2

Η θερμογόνος δύναμη του αερίου πυρόλυσης είναι ικανοποιητική και συγκρίσιμη με αυτή του πυρηνόξυλου, ενώ το ίδιο ισχύει και για την ποσότητα παραγωγής των αερίων (μόνιμα+ C_2, C_3) ανά κιλό αρχικής ξηρής βιομάζας. Βιβλιογραφικά, αναφέρονται ελάχιστες έρευνες πάνω στην ποσοτική ανάλυση των προϊόντων πυρόλυσης των στέμφυλων. Ανάμεσα στα αυτές συγκαταλέγεται η έρευνα των Xu et.al., 2009, που αναφέρεται στην ταχεία πυρόλυση σε αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης, οπότε τα αποτελέσματα δεν είναι συγκρίσιμα. Στην έρευνα των Marculescu και Ciuta, 2013, πραγματοποιείται πυρόλυση σε αυλωτό αντιδραστήρα σε δείγμα στέμφυλων με παρόμοια ποσοστά C και H στη στοιχειακή ανάλυση με του εξεταζόμενου της διατριβής, αλλά με πολύ διαφορετικό ποσοστό ανοργάνων και οξυγόνου. Η ποσοστιαία (%mol) αναλογία των κυρίων αερίων πυρόλυσης $CO_2/CO/CH_4/H_2$ στους $600^\circ C$ στην έρευνα αυτή εμφανίζεται συγκρίσιμη με αυτή του υπό εξέταση δείγματος, στα πλαίσια και των αναμενόμενων διακυμάνσεων λόγω των προαναφερόμενων διαφορών στις συστάσεις των στοιχείων (περισσότερες σχετικά μη οξυγονούχες ενώσεις στο εξεταζόμενο δείγμα με το λιγότερο οξυγόνο).

Κατ' αναλογία με τα υπόλοιπα δείγματα, στο Διάγραμμα 5.20 και τον Πίνακα 5.32, δίνεται το ποιοτικό προφίλ παραγωγής διαφόρων άλλων θραυσμάτων πτητικών ενώσεων για τα τρία δείγματα των ΑΣΑ, ζωικών αποβλήτων CF και στέμφυλων και, για λόγους σύγκρισης μεταξύ ίδιων θραυσμάτων, το εμβαδόν της καμπύλης έντασης-χρόνου ($A \text{ min/mg}$), που σχετίζεται με την ποσότητα έκλυσης των ενώσεων αυτών ανά mg αρχικής ξηρής βιομάζας. Αξιοσημείωτη είναι η παραγωγή ενώσεων του αζώτου NH_3 και HCN (πρόδρομες των NO_x) για το δείγμα των ζωικών αποβλήτων CF, γεγονός που σχετίζεται με την πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο, όπως αυτή αποτυπώνεται στην στοιχειακή ανάλυση. Η παραγωγή HCN στα ζωικά απόβλητα CF, εκκινεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία και συνεχίζεται πέραν των $600^\circ C$ (παρόμοια ισχύουν και στις λυματολάσπες, όπως έχει προαναφερθεί), σε αντίθεση με τα στέμφυλα που οριοθετείται σε στενότερο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ $320^\circ C$ και $560^\circ C$. Ενώσεις του χλωρίου ($m/z=35$) πρακτικά ανιχνεύονται μόνο στα ΑΣΑ και όχι στα άλλα δύο δείγματα. Η περιεκτικότητα των ενώσεων αυτών στα ΑΣΑ είναι η μεγαλύτερη σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα εξεταζόμενα δείγματα της διατριβής, σε συσχέτιση με το αυξημένο συγκριτικά περιεχόμενο χλώριο της στοιχειακής ανάλυσης. Αξίζει πάντως να επισημανθεί η απουσία ενώσεων χλωρίου στο θερμοκρασιακό εύρος $400^\circ C - 500^\circ C$, που θα υποδήλωνε αποδόμηση περιεχόμενου πλαστικού (έχει αφαιρεθεί με χειροδιαλογή). Σημαντικά μειωμένη είναι η παραγωγή ενώσεων μεθανόλης ή/και υδροξυακεταλδεΐδης ($m/z=31$) σε σχέση με τα ξυλώδη δείγματα, ενώ ειδικά στο δείγμα των ζωικών αποβλήτων CF είναι αμελητέα. Η παραγωγή καρβονυλικών ενώσεων, παραγώγων φουρανίων από τα τρία μη ξυλώδη δείγματα ή/και λεβογλουκοζάνης (η τελευταία, από τα δείγματα των στέμφυλων και ΑΣΑ) στο $m/z=57$ είναι συγκρίσιμη με αυτή των ξυλωδών δειγμάτων και το χαρακτηριστικό θερμοκρασιακό εύρος παραγωγής σε υψηλές τιμές θερμοκρασίας ($400-550^\circ C$) υπάρχει και στα μη ξυλώδη δείγματα. Η παραγωγή οξικού οξέος ($m/z=60$) και δευτερευόντως της υδροξυακεταλδεΐδης ή της λεβογλουκοζάνης στο ίδιο

m/z , είναι συγκρίσιμη στα ΑΣΑ με αυτή των ξυλωδών δειγμάτων, αλλά χαμηλότερη για τα στέμφυλα και πολύ χαμηλότερη για τα ζωικά απόβλητα CF.



Διάγραμμα 5.20. Ποιοτικά προφίλ προϊόντων πυρόλυσης αστικών απορριμμάτων, ζωικών αποβλήτων CF και στέμφυλων (α) m/z =17, (β) m/z=27, (γ) m/z=31, (δ) m/z=35, (ε) m/z=57, (στ) m/z= 60, (ζ) m/z=68 (εμφανίζονται μόνο τα ανιχνεύσιμα με αναλογία σήματος-θορύβου >20)

5.4.4. Συγκερασμός Αποτελεσμάτων Ανάλυσης TG/MS

Παρακάτω συγκεράζονται τα ποσοτικά, κυρίως, αποτελέσματα για τα εκλυόμενα αέρια, όπως προέκυψαν από τη μελέτη πυρόλυσης των εξεταζόμενων δειγμάτων στη διάταξη TG/MS, ώστε να καταστεί ευκολότερη η εξέταση αλλά και η σύγκριση των εν λόγω στοιχείων, μεταξύ των δειγμάτων.

- Η απόδοση σε πτητικές συμπυκνώσιμες ενώσεις (πλην του νερού) είναι μεταξύ 31-39% επί της αρχικής ξηρής βιομάζας προέλευσης, για τα τρία εξεταζόμενα ξυλώδη δείγματα. Χαμηλότερη απόδοση (31%) παρουσιάζει το πυρηνόξυλο, σε συμφωνία με την ελαττωμένη συμβολή στην αποπτητικοποίηση των συστατικών ημικυτταρίνης και κυτταρίνης του δείγματος αυτού, από τα οποία αποδείχτηκε (σε συνδυασμό με τη μελέτη κινητικής πυρόλυσης) ότι κυρίως προέρχονται οι συμπυκνώσιμες ενώσεις.

Η αντίστοιχη απόδοση για τις δύο λυματολάσπες (λυματολάσπη CF, λυματολάσπη E.E.Λ.X) είναι 33.3% και 35%, εντός του εύρους διακύμανσης και των ξυλωδών δειγμάτων.

Τα υπόλοιπα εξεταζόμενα δείγματα απόβλητης/υπολειμματικής βιομάζας, δίνουν ελαφρά χαμηλότερη απόδοση στο εύρος 25-32%, με τα στέμφυλα να εμφανίζουν τη μικρότερη απόδοση (25.1%), επίσης σε συμφωνία με την ελαττωμένη συμβολή στην αποπτητικοποίηση των ημικυτταρινικών και κυτταρινικών συστατικών τους. Όλες οι τιμές των αποδόσεων είναι συμβατές με αντίστοιχες βιβλιογραφικές για πυρόλυση παρομοίων δειγμάτων βιομάζας, σε διατάξεις χαμηλών ρυθμών θέρμανσης, λαμβανομένου υπόψη και του απαντώμενου μεγάλου εύρους διακύμανσης των τιμών αυτών στη βιβλιογραφία, αναλόγως του δείγματος εξέτασης και των ακριβών συνθηκών της διεργασίας.

Λαμβάνοντας υπόψη τους χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης κατά τη μελέτη TG/MS, η απόδοση σε βιοέλαιο κατά την ενδεχόμενη αξιοποίηση των εξεταζόμενων δειγμάτων, μέσω διεργασιών υψηλών ρυθμών θέρμανσης με σκοπό τη μεγιστοποίηση ανάκτησης βιοελαίου, αναμένεται να είναι αρκετά μεγαλύτερη από τις τιμές που δίνονται στις παραπάνω παραγράφους για την απόδοση σε συμπυκνώσιμες ενώσεις από την πυρόλυση κάθε δείγματος.

- Η περιεκτικότητα του νερού στο συνολικό κλάσμα των συμπυκνώσιμων ενώσεων κυμαίνεται από 23-29% για τα ξυλώδη δείγματα, εντός ενός ιδανικού εύρους τιμών για την ελαχιστοποίηση της πιθανότητας εμφάνισης ετερογένειας και διαχωρισμού φάσεων, ενώ ταυτόχρονα η περιεκτικότητα σε νερό δεν είναι τόσο χαμηλή, ώστε να ευνοούνται προβλήματα από πιθανά συνεπαγόμενο υψηλό ιξώδες στο υγρό κλάσμα.

Από την άλλη μεριά, η αντίστοιχη περιεκτικότητα σε νερό είναι σχετικά χαμηλή στη λυματολάσπη E.E.Λ.X (18.8%) και πολύ χαμηλή στη λυματολάσπη CF

(12.3%). Τόσο χαμηλές περιεκτικότητες, όπως η τελευταία έχουν πάντως καταγραφεί και βιβλιογραφικά (Fonts et.al., 2012).

Τα υπόλοιπα εξεταζόμενα δείγματα απόβλητης βιομάζας έχουν επίσης χαμηλή περιεκτικότητα νερού στο υγρό κλάσμα, με τα ΑΣΑ και τα ζωικά απόβλητα να δίνουν τιμές 14.3% και 12.7% αντίστοιχα, ενώ η απόδοση για τα στέμφυλα (24.4%) είναι εμφανώς υψηλότερη, αλλά χαμηλότερη από ό,τι στα ξυλώδη δείγματα.

- Η εκλυόμενη ποσότητα (ανά mg αρχικής ξηρής βιομάζας προέλευσης) *μεθανόλης/υδροξυακεταλδεΐδης* ($m/z=31$) ακολουθεί τη σειρά: κλαδιά ελιάς>πυρηνόξυλο>κληματίδες και είναι πολύ μεγαλύτερη στα ξυλώδη δείγματα. Η χαμηλότερη ποσότητα εμφανίζεται στα ζωικά απόβλητα CF, 60 φορές χαμηλότερη από ό,τι στα κλαδιά ελιάς.

Η συνολική εκλυόμενη ποσότητα *φορμαλδεΐδης* είναι, μεταξύ των ξυλωδών δειγμάτων, επίσης μεγαλύτερη στα κλαδιά ελιάς.

Η παραγόμενη ποσότητα *οξικού οξέος* που κυριότερα καταγράφεται στο $m/z=60$, κατά την πυρόλυση, είναι παραπλήσια για όλα τα ξυλώδη δείγματα, τις λυματολάσπες και τα ΑΣΑ, ενώ είναι εμφανώς χαμηλότερη στα στέμφυλα και πολύ χαμηλότερη στα ζωικά απόβλητα CF.

Οι *καρβονυλικές* ενώσεις που κυριαρχούν στα $m/z=55,57$ παράγονται σε μεγαλύτερη ποσότητα, μεταξύ των ξυλωδών δειγμάτων, στο πυρηνόξυλο. Οι αντίστοιχες ποσότητες στα λοιπά δείγματα της υπολειμματικής/απόβλητης βιομάζας είναι συγκρίσιμες με αυτές των ξυλωδών δειγμάτων.

- *Χλώριο ή ενώσεις του χλωρίου* ($m/z=35,37$) δεν εμφανίζονται σε ποσότητες που να ξεπερνούν ικανοποιητικά το σήμα υποβάθρου (οπότε και θα μπορούσαν να ληφθούν ως υπολογίσιμες, παρότι δε δύναται να μετρηθούν ποσοτικά) σε κανένα δείγμα, πλην των ΑΣΑ και της λυματολάσπης CF. Είναι αξιοσημείωτη η παραπλήσια, με την περίπτωση των ΑΣΑ, παραγόμενη ποσότητα των ενώσεων αυτών στη λυματολάσπη CF, παρότι το χλώριο κατά τη στοιχειακή ανάλυση καταγράφηκε 4 φορές χαμηλότερο στη λυματολάσπη από ό,τι στα ΑΣΑ.
- Σε ό,τι αφορά στην *αμμωνία*, ένωση-πρόδρομο για το σχηματισμό NO_x σε πιθανή επακόλουθη διεργασία αεριοποίησης ή καύσης, παράγεται σε συγκρίσιμες/παραπλήσιες ποσότητες που δε διαφέρουν πάνω από 4.5% μεταξύ τους, στα τρία ξυλώδη δείγματα. Η παραγόμενη ποσότητα από την πυρόλυση στα στέμφυλα είναι σαφώς υψηλότερη (κατά περίπου 28%), ενώ η χαμηλότερη ποσότητα εμφανίζεται στα ΑΣΑ, παρότι τα τελευταία δεν εμφανίζουν το χαμηλότερο ποσοστό αζώτου στη στοιχειακή ανάλυση, ενώ επιπλέον δεν παρουσιάζουν υπολογίσιμη έκλυση HCN στο $m/z=27$. Τη μέγιστη έκλυση αμμωνίας παρουσιάζουν τα ζωικά απόβλητα CF (με τη μέγιστη περιεκτικότητα N κατά τη στοιχειακή ανάλυση), περίπου 3 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη από τα ξυλώδη δείγματα. Η λυματολάσπη E.E.Λ.X. εμφανίζει επίσης υψηλή ποσότητα εκλυόμενης αμμωνίας, πολύ μεγαλύτερη από ό,τι η λυματολάσπη CF με περίπου την ίδια περιεκτικότητα αζώτου (στοιχειακή ανάλυση), καθώς η τελευταία

εμφανίζει αντίστοιχα υψηλότερη ποσότητα έκλυσης αζώτου υπό τη μορφή του HCN.

- Το προφίλ παραγωγής του υδρογόνου κατά την πυρόλυση οποιουδήποτε εξεταζόμενου δείγματος οφείλεται στις αντιδράσεις αναδιάταξης του στερεού εξανθρακώματος, εκκινεί πάνω από τους 500°C και συνεχίζεται πέραν των 800°C, με τις δευτερογενείς αντιδράσεις να κυριαρχούν πιθανώς σε θερμοκρασίες ανώτερες από αυτήν την τιμή. Μεγαλύτερη ποσότητα έκλυσης υδρογόνου, ως Nm³/t αρχικής ξηρής βιομάζας προέλευσης, και με σύγκριση για το θερμοκρασιακό εύρος μέχρι 800°C, εμφανίζουν τα ξυλώδη δείγματα και ιδιαίτερα το πυρηνόξυλο. Παρόλα αυτά, τα ΑΣΑ και τα στέμφυλα, λόγω του ιδιαίτερου προφίλ παραγωγής, παράγουν μεγαλύτερες ποσότητες υδρογόνου έως τους 600°C αντίστοιχα, από οποιοδήποτε άλλο δείγμα.
- Η μέγιστη κορυφή έκλυσης του μεθανίου εμφανίζεται στη θερμοκρασιακή περιοχή γύρω από τους 500°C, ως αποτέλεσμα διεργασιών ενανθράκωσης, για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα. Οι ελαφριοί υδρογονάνθρακες (C₂, C₃) εμφανίζουν παρόμοιο προφίλ παραγωγής με αυτό του μεθανίου, αλλά ελαφρά μετατοπισμένο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι εκλυόμενες ποσότητες μεθανίου είναι συγκρίσιμες/παραπλήσιες μεταξύ των εξεταζόμενων δειγμάτων της διατριβής, με τη μέγιστη διακύμανση τιμών να καταγράφεται μεταξύ 20 και 27 Nm³ CH₄/t ξηρής βιομάζας. Αντιθέτως, η διακύμανση στην εκλυόμενη ποσότητα των ελαφριών υδρογονανθράκων είναι πολύ μεγαλύτερη ανάμεσα στα δείγματα: Η ποσότητα αυτή κυμαίνεται για τους υδρογονάνθρακες C₂ από 4.7Nm³/t (κλαδιά ελιάς) έως 12.1Nm³/t (ΑΣΑ) και για τους υδρογονάνθρακες C₃ από 1.3Nm³/t (κλαδιά ελιάς) έως 11.2Nm³/t (λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.).
- Ενδιαφέροντα είναι τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον υπολογισμό της ανώτερης θερμογόνου δύναμης από τη σύσταση (%mol) των αερίων έκλυσης κατά την πυρόλυση στη διάταξη TG/MS. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι η θερμαντική αξία του καθ' αυτού αερίου πυρόλυσης είναι από ικανοποιητική (ξυλώδη δείγματα κλαδοδεμάτων ελιάς 11.2 MJ/Nm³, κληματίδων 11.3 MJ/Nm³), έως πολύ ικανοποιητική (στέμφυλα 13.2 MJ/Nm³, πυρηνόξυλο 14.4 MJ/Nm³) και υψηλή, άνω των 16.6 MJ/Nm³, έως 22.5 MJ/Nm³ για τη λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ., που αγγίζει την αντίστοιχη των παραγόμενων αερίων σε μονάδες παραγωγής κωκ (coke-oven gas). Οι αντίστοιχες παραγόμενες συνολικές ποσότητες των αερίων πυρόλυσης διακυμαίνονται αρκετά μεταξύ των εξεταζόμενων δειγμάτων. Με μέτρο σύγκρισης την παραγωγή έως τη θερμοκρασία πυρόλυσης των 600°C, μεγαλύτερες ποσότητες αερίου, ανά t ξηρής βιομάζας προέλευσης, παράχθηκαν από τα ξυλώδη δείγματα ιδιαίτερα των κληματίδων (208Nm³/t) και του πυρηνόξυλου (213Nm³/t), αλλά, σε παραπλήσιες τιμές, και από τα ΑΣΑ (186Nm³/t) και τα στέμφυλα (213Nm³/t), ενώ χαμηλότερες από τις δύο λυματολάσπες CF και Ε.Ε.Λ.Χ. (130, 114Nm³/t αντίστοιχα), καθώς και τα ζωικά απόβλητα CF (119Nm³/t).

5.5. Καύση Εξανθρακωμάτων-Χαρακτηριστικές Παράμετροι και Χαρακτηρισμός Προϊόντων Καύσης

5.5.1. Χαρακτηριστικές Παράμετροι Καύσης και Αντιδραστικότητα Εξανθρακωμάτων

Στον παρακάτω Πίνακα 5.33 δίνονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των εξανθρακωμάτων, που προκύπτουν από την πυρόλυση των υπό εξέταση δειγμάτων βιομάζας στη θερμοβαρυτομετρική διάταξη σε τελική θερμοκρασία 850°C (χρόνος παραμονής 20min) και ρυθμό θέρμανσης 5°C/min. Στον ίδιο πίνακα καταγράφονται επιπλέον τα ποσοστά (% της αρχικής ξηρής παρθένας βιομάζας) του μόνιμου άνθρακα και της τέφρας, όπως προκύπτουν από τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση. Ως παράμετροι καύσης επιλέχθηκαν ρυθμός θέρμανσης 5°C/min (έως τους 850°C), ώστε να ελαχιστοποιείται κάθε πιθανότητα κυριαρχίας των φαινομένων μεταφοράς μάζας ή θερμότητας στα αποτελέσματα, ενώ η αντίστοιχη τελική θερμοκρασία πυρόλυσης επιλέχθηκε ώστε το τελικό εξανθράκωμα να είναι πλήρως απαλλαγμένο από πτητικά. Εξάλλου, όπως αναφέρθηκε και στην Ενότητα 5.3, καλύτερη συμπεριφορά καυσίμου, με λιγότερο καπνό και ενεργειακές απώλειες, επιδεικνύουν τα εξανθρακώματα που παράγονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

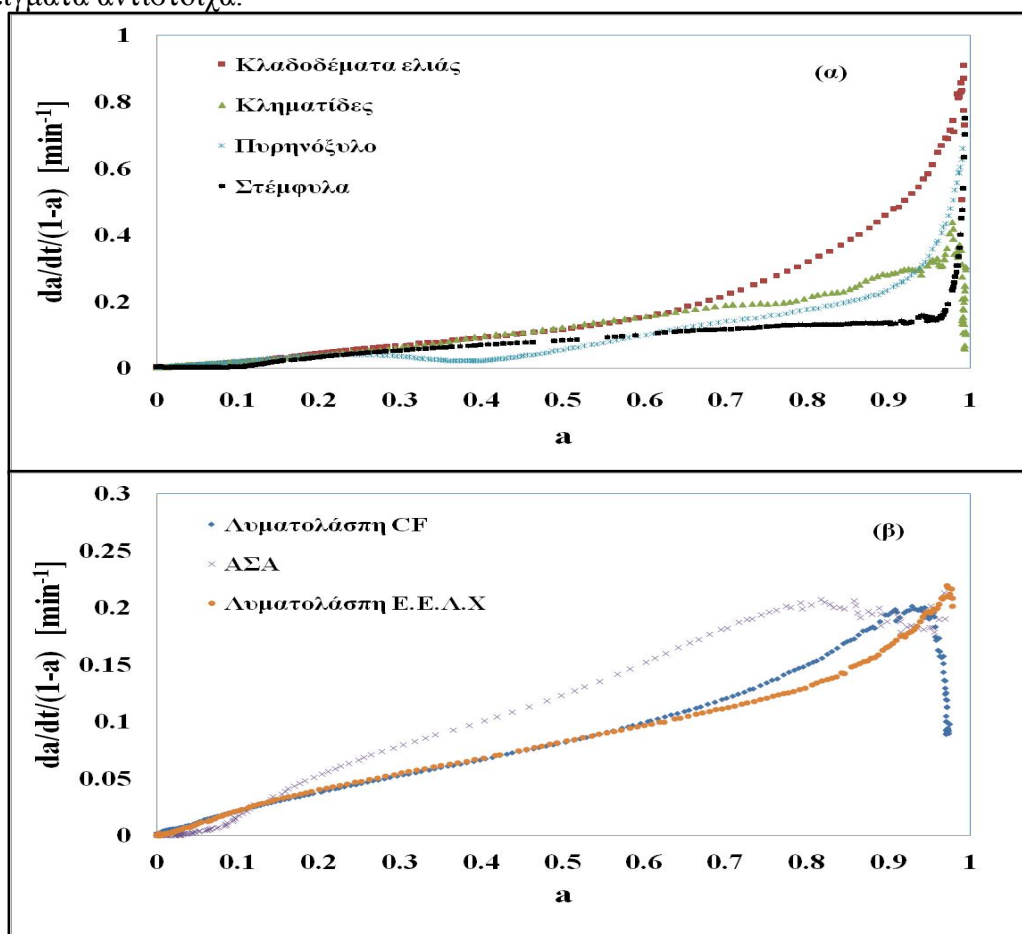
Πίνακας 5.33. Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης εξανθρακωμάτων

ΔΕΙΓΜΑ	T _{max} (°C)	R _{max} ·10 (min ⁻¹)	Μόνιμος Άνθρακας (% ξηρ. βιομ.)	Τέφρα (% ξηρ.βιομ.)
Λυμ/λάσπη CF	483	0.12	13.1	25.5
Πυρηνόξυλο	337/435	0.22/0.30	19.3	7.1
Κλαδιά Ελιάς	470	0.44	20.1	3.4
Κληματίδες	389	0.5	19.7	2.9
Στέμφυλα	490	0.17	15.9	14.2
Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	426	0.16	13.4	23.1
ΑΣΑ	376	0.09	4.5	22.3

Η γνώση των χαρακτηριστικών παραμέτρων καύσης και εν γένει της αντιδραστικότητας των εξανθρακωμάτων, είναι πολύ σημαντική για το σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση συστημάτων καύσης και αεριοποίησης (Russell et.al., 1998; Wang et.al., 2012). Για το χαρακτηρισμό της αντιδραστικότητας των εξανθρακωμάτων (μέσω μη ισόθερων θερμοκρασιακών διεργασιών) έχουν προταθεί διάφοροι δείκτες ή μέθοδοι: η θερμοκρασία έναρξης της καύσης προτάθηκε από τους Seggiani et.al., 2007, η θερμοκρασία μεγίστου ρυθμού μετατροπής από Cumming, 1989, η θερμοκρασία στο 50% της μετατροπής από Henrich et.al., 1999 ή ο μέγιστος ρυθμός μετατροπής ή το πηλίκο αυτών προτάθηκαν επίσης από τους Ghetti et.al., 1996. Σε άλλες περιπτώσεις (Russell et.al., 2008; Wang et.al., 2012), ως μέτρο της αντιδραστικότητας έχουν προταθεί δείκτες που σχετίζονται με την κατά την εξίσωση Arrhenius περιγραφή του ρυθμού αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως π.χ. ο όρος $\ln(-\ln(1-\alpha)/T^2)$, όπως αυτός προκύπτει από την αναμόρφωση της εξίσωσης

Arrhenius από τους Coats και Redfern. Ωστόσο, λόγω α) της ετερογενούς φύσης των εξανθρακωμάτων και ιδίως β) της ισχυρής εξάρτησης των παραγόντων που επιδρούν στην αντιδραστικότητα από το επίπεδο/βαθμό μετατροπής του εξανθρακώματος, ο ασφαλής χαρακτηρισμός της αντιδραστικότητας των εξανθρακωμάτων με τη χρήση μίας ή δύο παραμέτρων είναι αμφίβολος. Εξαιτίας αυτών, στη βιβλιογραφία (Di Blasi et.al., 1999; Di Blasi et.al., 2000; Branca και Blasi, 2014; Manyà et.al., 2015; Tilghman και Mitchell, 2015) είναι περισσότερο διαδεδομένη η χρήση των διαγραμμάτων του ειδικού ρυθμού αντίδρασης $R_c = (1/(1-a)) \cdot da/dt$ συναρτήσει του βαθμού μετατροπής a των εξανθρακωμάτων, ως μεθοδολογία χαρακτηρισμού και σύγκρισης της αντιδραστικότητας διαφόρων εξανθρακωμάτων κατά την καύση τους. Ο ειδικός αυτός ρυθμός αντίδρασης R_c ουσιαστικά εκφράζει/ισοδυναμεί με το πηλίκο του στιγμιαίου ρυθμού μεταβολής μάζας εξανθρακώματος προς τη μάζα του εξανθρακώματος που απομένει προς αντίδραση.

Στα παρακάτω Διαγράμματα 5.21 (α) και (β), απεικονίζεται η αντιδραστικότητα συναρτήσει του βαθμού μετατροπής για τα εξανθρακώματα που προέρχονται από τα υπό εξέταση ξυλώδη (συμπεριλαμβανομένων των στέμφυλων) και μη ξυλώδη δείγματα αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5.21 α,β. Αντιδραστικότητα (ειδικός ρυθμός αντίδρασης) των υπό εξέταση εξανθρακωμάτων

Όπως αποτυπώνεται στα ανωτέρω διαγράμματα, η αντιδραστικότητα των ξυλωδών δειγμάτων, τουλάχιστον μέχρι το 90% της συνολικής μετατροπής, ακολουθεί τη σειρά κλαδιά ελιάς > κληματίδες > πυρηνόξυλο > στέμφυλα, κατάταξη που συμβαδίζει με το μέγεθος της ειδικής επιφάνειας για τα παραγόμενα εξανθρακώματα μέχρι τους 650°C (Πίνακας 5.20). Ωστόσο, σε χαμηλούς βαθμούς μετατροπής έως 0.6, τα στέμφυλα εμφανίζονται πιο αντιδραστικά από το πυρηνόξυλο, ενώ για μεγαλύτερους βαθμούς μετατροπής η τάση αντιστρέφεται. Στα μη ξυλώδη δείγματα, μεγαλύτερη αντιδραστικότητα εμφανίζουν τα εξανθρακώματα τα προερχόμενα από τα ΑΣΑ, ενώ εκείνα που προέρχονται από τις δύο λυματολάσπες έχουν παρόμοια μεν, αλλά χαμηλότερη αντιδραστικότητα. Επιπλέον, σε όλα τα υπό εξέταση εξανθρακώματα παρατηρείται αυξητική τάση της αντιδραστικότητας με την αύξηση του βαθμού μετατροπής, τάση που αντιστρέφεται σε ορισμένα από αυτά, δίνοντας μέγιστο, μόνο σε πολύ υψηλούς βαθμούς μετατροπής. Η εν λόγω αύξηση οφείλεται πρωτίστως στην αύξηση της θερμοκρασίας, που συμβαδίζει με την αύξηση του βαθμού μετατροπής (Di Blasi, 2009). Υπάρχουν ωστόσο και άλλοι παράγοντες που σχετίζονται με την αντιδραστικότητα των εξανθρακωμάτων, οι κυριότεροι εκ' των οποίων είναι α) το πορώδες των εξανθρακωμάτων το οποίο στα πιο αρχικά στάδια μετατροπής εμφανίζει αυξητική τάση με την μετατροπή, ενώ μετέπειτα ενίοτε μειώνεται, αλλά και β) ο αριθμός των ενεργών κέντρων (active sites) που αυξάνονται κατά τη μετατροπή) και γ) η καταλυτική επίδραση των μεταλλικών ανόργανων συστατικών (Hurt et.al., 1998; Di Blasi et.al., 1999) για την οποία θα γίνει λόγος αναλυτικότερα και παρακάτω. Η παρατηρούμενη αύξηση της αντιδραστικότητας, στα εξανθρακώματα των ξυλωδών δειγμάτων σε υψηλούς ρυθμούς μετατροπής, είναι πιθανόν να οφείλεται στην ενισχυμένη καταλυτική δράση των ανόργανων συστατικών, των οποίων η συγκέντρωση αυξάνεται κατά την αποδόμηση του μόνιμου άνθρακα, ενώ η απότομη πτώση της αντιδραστικότητας σε βαθμούς μετατροπής πολύ κοντά στη μονάδα για τα κλαδιά ελιάς και τις κληματίδες δύναται να αποδοθεί στην κατανάλωση του περισσότερου αντιδραστικού οργανικού υλικού των εξανθρακωμάτων και στη δομική αναδιάρθρωση του εξανθρακώματος με μείωση των ενεργών κέντρων του (Di Blasi, 2009). Τέλος, η ύπαρξη περισσότερων μεγίστων στην καμπύλη αντιδραστικότητας του εξανθρακώματος πυρηνόξυλου αποδίδεται στην υψηλή ετερογένεια του εν λόγω εξανθρακώματος, όπως αυτή αποτυπώνεται και στην καμπύλη του ρυθμού μετατροπής συναρτήσει της θερμοκρασίας (βλ.Ενότητα 5.5.2), αλλά και κατά τη μοντελοποίηση της κινητικής της καύσης (Ενότητα 5.7)

5.5.2. Επίδραση του Ρυθμού Θέρμανσης κατά την Παραγωγή των Εξανθρακωμάτων

Βασικοί παράγοντες που επιδρούν στις χαρακτηριστικές παραμέτρους και την εν γένει συμπεριφορά καύσης των εξανθρακωμάτων, πέραν όσων σχετίζονται με αυτές καθαυτές τις πειραματικές συνθήκες καύσης (ατμόσφαιρα οξυγόνου, ρυθμός θέρμανσης κατά την καύση, ανόργανη ύλη), αποτελούν οι πειραματικές συνθήκες παραγωγής του εξανθρακώματος, ήτοι: τελική θερμοκρασία παραγωγής εξανθρακώματος και χρόνος παραμονής στη θερμοκρασία αυτή, καθώς και ο ρυθμός

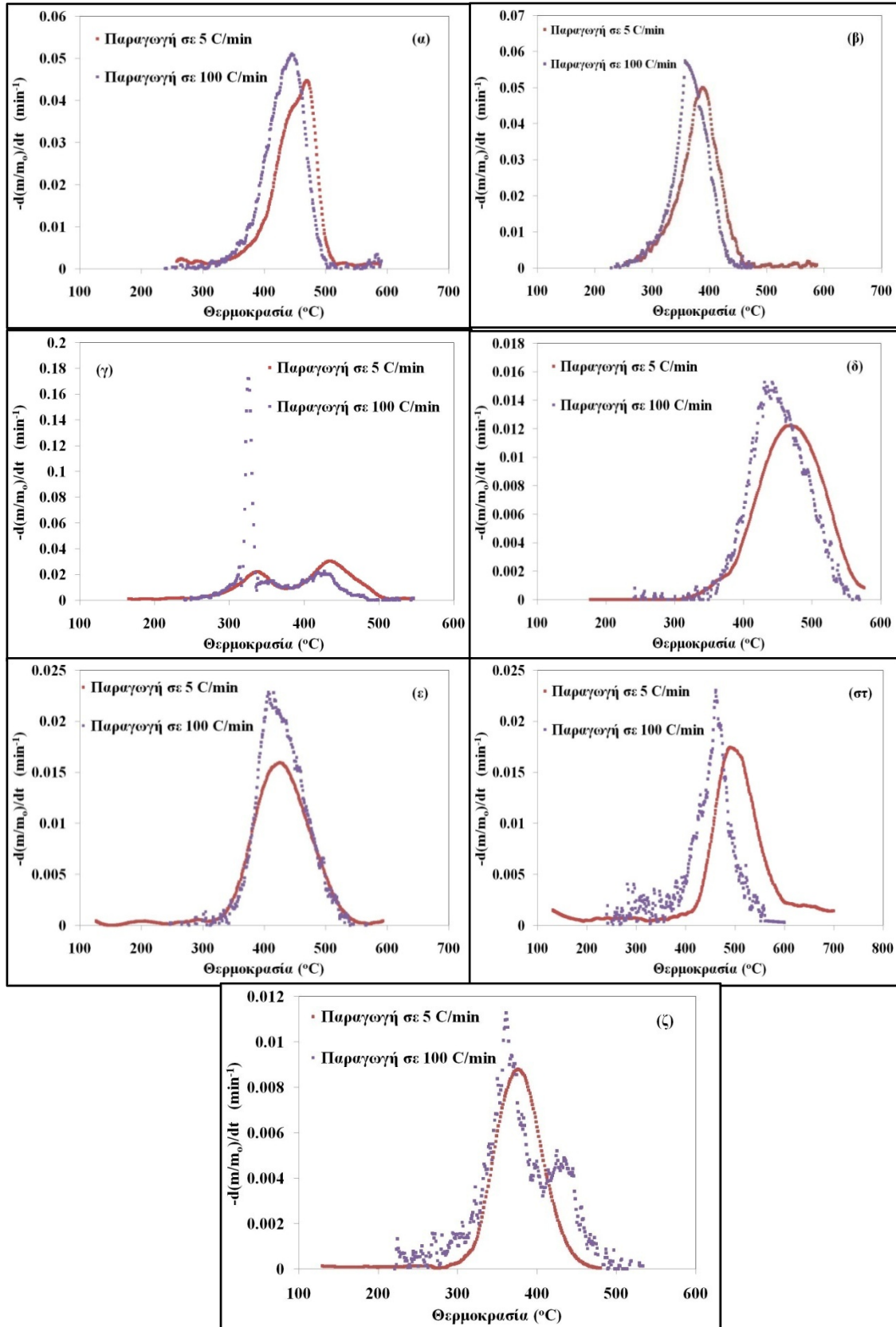
θέρμανσης κατά την πυρόλυση. Σε ό,τι αφορά στην επίδραση της ατμόσφαιρας οξυγόνου κατά την καύση, αυτή λαμβάνεται υπόψη κατά τη μοντελοποίηση στην Ενότητα 5.7. Μεταξύ των προαναφερόμενων παραμέτρων παραγωγής του εξανθρακώματος, έχει δειχθεί (Janse et.al., 1998; Guerrero et.al., 2005; Many et.al., 2015) ότι πολύ σημαντικότερο ρόλο και από την τελική θερμοκρασία πυρόλυσης (ιδιαίτερα για θερμοκρασίες έως 850°C) παίζει ο ρυθμός θέρμανσης, κατά τη διαδικασία παραγωγής τους (πυρόλυση) από τη βιομάζα.

Με βάση τα παραπάνω, τα προερχόμενα από τις υπό εξέταση βιομάζες εξανθρακώματα, παραγόμενα σε θερμοβαρυτομετρική διάταξη υπό ρυθμό θέρμανσης (πυρόλυσης) 100°C/min έως τους 850°C με χρόνο παραμονής 20min, υπόκεινται σε καύση στην ίδια διάταξη με ρυθμό θέρμανσης 5°C/min. Στον Πίνακα 5.34 καταγράφονται και συγκρίνονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των εξανθρακωμάτων που παράγονται σε διαφορετικές συνθήκες ρυθμού θέρμανσης 100°C/min και 5°C/min. Η σύγκριση της συμπεριφοράς καύσης γίνεται και με την αποτύπωση των ρυθμών καύσης των δύο διαφορετικά παραγόμενων εξανθρακωμάτων από κάθε δείγμα βιομάζας, στο Διάγραμμα 5.22.

Πίνακας 5.34. Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης εξανθρακωμάτων (5°C/min) παραγόμενων υπό ρυθμό θέρμανσης 5°C/min και 100°C/min

ΔΕΙΓΜΑ	Ρυθμός θέρμανσης παραγωγής (°C/min)	T _{max} (°C)	R _{max} ·10 (min ⁻¹)
Λυμ/λάσπη CF	5	469	0.12
	100	437	0.15
Πυρηνόξυλο	5	337/435	0.22/0.30
	100	326	1.7*
Κλαδιά Ελιάς	5	470	0.44
	100	445	0.51
Κληματίδες	5	389	0.50
	100	357	0.57
Στέμφυλα	5	490	0.17
	100	462	0.23
Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	5	426	0.16
	100	406	0.23
ΑΣΑ	5	376	0.085
	100	362	0.11

(*) κορυφή αυτανάφλεξης



Διάγραμμα 5.22. Ρυθμός καύσης εξανθρακωμάτων παραγόμενων σε ρυθμούς θέρμανσης 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ από (α) κλαδιά ελιάς, (β) κληματίδες, (γ) πυρηνόξυλο, (δ) λυματολάσπη CF, (ε) λυματολάσπη E.E.Λ.X, (στ) στέμφυλα, (ζ) ΑΣΑ

Από τα δεδομένα του Πίνακα 5.34, καθώς και τα Διαγράμματα 5.22α-ζ, προκύπτει ότι τα θερμογραφήματα του ρυθμού καύσης όλων των εξανθρακωμάτων, ανεξαρτήτως προέλευσης, που παρήχθησαν με τον υψηλό ρυθμό θέρμανσης 100°C/min κατά την πυρόλυση, εμφανίζονται λιγότερο ή περισσότερο μετατοπισμένα προς τα αριστερά υποδηλώνοντας ότι η έναρξη και η λήξη της διεργασίας καύσης πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Μικρότερη μετατόπιση εμφανίζουν τα εξανθρακώματα από τα ΑΣΑ, ενώ τη μεγαλύτερη εμφανίζουν τα αντίστοιχα από τις κληματίδες. Παράλληλα με την εν λόγω μετατόπιση των θερμογραφημάτων, εμφανίζεται αύξηση του μέγιστου ρυθμού θέρμανσης για τα εξανθρακώματα τα προερχόμενα από τους υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης και αυτό ισχύει για όλα τα δείγματα ανεξαιρέτως προέλευσης. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα θερμογραφήματα των εξανθρακωμάτων πυρηνόξυλου, στέμφυλων και ΑΣΑ. Σε ό,τι αφορά το εξανθράκωμα πυρηνόξυλου, φαίνεται ότι το αντίστοιχο παραγόμενο στον υψηλό ρυθμό θέρμανσης καθίσταται τόσο αντιδραστικό, που για την ίδια αρχική μάζα προς καύση (καίτοι πολύ χαμηλή <3 mg) εμφανίζονται φαινόμενα αυτανάφλεξης (self-ignition, βλ.Ενότητα 2.3.3). Τα εξανθρακώματα από τα στέμφυλα τα παραγόμενα στους 100°C/min, εμφανίζουν σημαντική ελάττωση του θερμοκρασιακού εύρους καύσης συγκριτικά με τα αντίστοιχα των 5°C/min, ενώ τα εξανθρακώματα από τα ΑΣΑ καθίστανται αντίστοιχα περισσότερο ετερογενή σε ό,τι αφορά την αντιδραστικότητά τους, με την κυριαρχία δύο κορυφών (peaks) στο θερμογράφημα, αντί μίας που είχε το αρχικό εξανθράκωμα των 5°C/min. Όλα τα εξανθρακώματα που παρήχθησαν σε ρυθμό 100°C/min, συμπεριλαμβανομένων των ΑΣΑ, χαρακτηρίζονται από υψηλότερη αντιδραστικότητα για όλο το εύρος των βαθμών μετατροπής.

Τα παραπάνω είναι σε συμφωνία με όσα αντίστοιχα παρατηρούνται σχετικά με την επίδραση του ρυθμού θέρμανσης, σε έρευνες για εξανθρακώματα από βιομάζες και καταγράφονται βιβλιογραφικά (ενδεικτικά: Janse et.al., 1998; Guerrero et.al., 2005; Manya et.al., 2015). Η αύξηση της αντιδραστικότητας των εξανθρακωμάτων που παράγονται υπό υψηλότερους ρυθμούς θέρμανσης έχει αποδοθεί: α) στη διαφορετική μορφολογία των εξανθρακωμάτων που παράγονται σε χαμηλούς και υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης. Για την περίπτωση των υψηλών ρυθμών θέρμανσης, η ταχεία απελευθέρωση των πτητικών προκαλεί σημαντική εσωτερική (εντός των σωματιδίων) υπερπίεση με τη συνένωση των μικρών πόρων και τη δημιουργία μεγάλων εσωτερικών πόρων και μιας περισσότερο ανοιχτής και ανοργάνωτης εν γένει δομής (Guerrero et.al., 2005; Manya et.al., 2015). Αντιθέτως, τα εξανθρακώματα που έχουν παραχθεί υπό χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης έχουν περισσότερο συμπαγή δομή, αλλά και τάξη/οργάνωση (από δομικής απόψεως), γεγονός που συνδέεται με την απενεργοποίηση (από απόψεως αντιδραστικότητας) των εξανθρακωμάτων αυτών μέσω της μείωσης της ειδικής επιφάνειας ή/και των ενεργών κέντρων (Kumar και Gupta, 1994; Guerrero et.al., 2005). Οι Manya et.al., 2015 συνέδεσαν την αυξημένη, παρά τη σχετικά χαμηλή ειδική επιφάνεια, αντιδραστικότητα εξανθρακωμάτων από RDF, παραγόμενων σε υψηλότερους ρυθμούς θέρμανσης με την αυξημένη, λόγω ακριβώς αυτού του τρόπου παραγωγής, διασπορά του άνθρακα πάνω στη μήτρα των

μεταλλικών οξειδίων της τέφρας, που περιέχει πολλά ενεργά κέντρα. Επιπλέον, η ελάττωση του μικροπορώδους και η κυριαρχία του μακροπορώδους στα εξανθρακώματα που παράγονται υπό υψηλούς θέρμανσης (Reccari et.al., 2014), δύναται να εξηγήσει τη μεγαλύτερη αντιδραστικότητα των τελευταίων, αν επιπρόσθετα ληφθεί υπόψη και το γεγονός ότι από σύνοψη ερευνών σε εξανθρακώματα γαιανθράκων έχει προκύψει ότι το μεσοπορώδες και το μακροπορώδες αποτελεί πολύ ασφαλέστερο δείκτη για την αντιδραστικότητα από ό,τι το μικροπορώδες, που ενδέχεται να μη συνεισφέρει σε αυτήν (Di Blasi, 2009), β) στη μεταβολή της αρωματικότητας όπως αυτή αποτυπώνεται και από την αναλογία H/C ή O/C. Σε αντίστοιχες έρευνες σε εξανθρακώματα γαιανθράκων (McDonald, 1992; Zygourakis, 1993), αλλά και σε εξανθρακώματα βιομαζών (Antal και Gronli, 2003; Guerrero et.al., 2005), έχειδειχθεί ότι οι υψηλοί ρυθμοί θέρμανσης, σε κάποιες περιπτώσεις, επηρεάζουν ελάχιστα το πορώδες και την επιφάνεια, ωστόσο παρατηρείται πάντα ελάττωση του ποσοστού άνθρακα σε παραλληλία με αύξηση του ποσοστού υδρογόνου και οξυγόνου. Το αυξημένο περιεχόμενο των τελευταίων συνδέεται με την αυξημένη διαθεσιμότητα σε ενεργά κέντρα και άρα την μεγαλύτερη αντιδραστικότητα, γ) στην ελάττωση του χρόνου παραμονής των υγρών παραγόμενων προϊόντων (λόγω του υψηλότερου ρυθμού θέρμανσης) και τη συνεπακόλουθη απουσία δευτερογενών αντιδράσεων δημιουργίας κλασμάτων συσσωμάτωσης και συμπύκνωσης στην επιφάνεια του εξανθρακώματος, που διαφορετικά θα μείωνε τον αριθμό των ενεργών κέντρων και την αντιδραστικότητα (Kumar και Gupta, 1994). Η αιτιολογία αυτή ωστόσο σχετίζεται με φαινόμενα μεταφοράς μάζας για τα οποία, υπό τις συνθήκες πραγματοποίησης της πυρόλυσης στη θερμοβαρυτομετρική διάταξη (Ενότητα 3), έχει ληφθεί μέριμνα να ελαχιστοποιηθούν.

5.5.3. Επίδραση της Ανόργανης Ύλης

Δεδομένης της υψηλής περιεκτικότητας σε τέφρα των υπό εξέταση εξανθρακωμάτων, γεγονός που θέτει τεχνικές δυσκολίες (επικαθίσεις/επισκωριώσεις) στην ενεργειακή αξιοποίησή τους (Ενότητα 5.3), εξετάστηκε η συμπεριφορά καύσης των αντίστοιχων εξανθρακωμάτων που προέκυψαν από την πυρόλυση των εκχυλισμένων δειγμάτων βιομάζας σε συνθήκες ρυθμού θέρμανσης 5°C/min και τελικής θερμοκρασίας 850°C σε θερμοζυγό. Στον Πίνακα 5.35 δίνονται, παράλληλα με τα αντίστοιχα δεδομένα των μη εκχυλισμένων δειγμάτων, οι χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των εξανθρακωμάτων από τα εκχυλισμένα δείγματα. Επιπλέον, στον Πίνακα 5.36 καταγράφονται τα ποσοστά της τέφρας καθώς και τα ποσοστά για κάποια βασικά ανόργανα συστατικά (K, Ca, Na), που σχετίζονται με την κινητική καύσης, όλα υπολογισμένα επί του εξανθρακώματος.

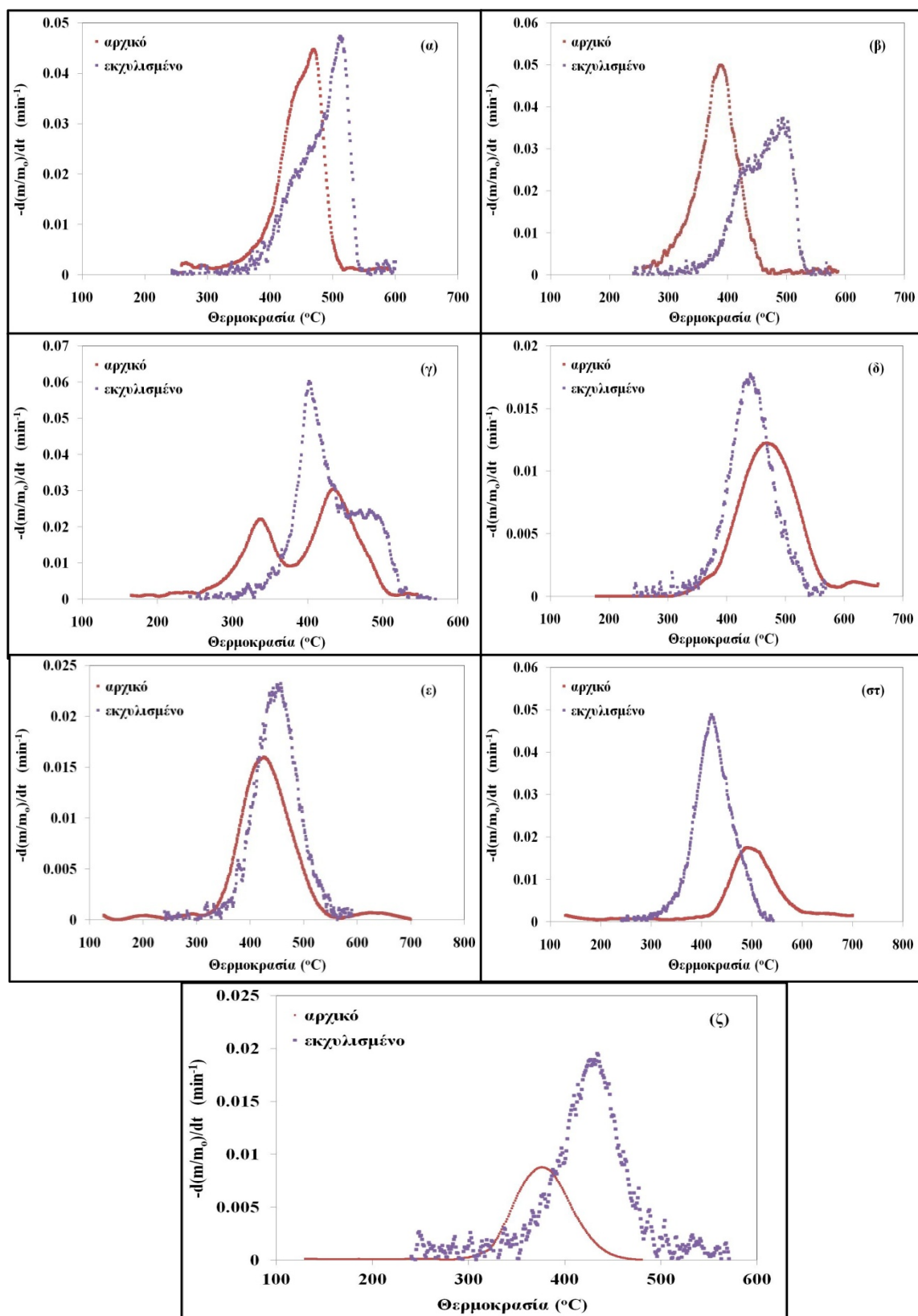
Πίνακας 5.35. Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης εξανθρακωμάτων (πριν και μετά την έκπλυση της αρχικής βιομάζας προέλευσης)

ΔΕΙΓΜΑ		T _{max} (°C)	R _{max} ·10 (min ⁻¹)
Λυμ/λάσπη CF	αρχικό	469	0.12±0.01
	εκχυλισμένο	440	0.18±0.01
Πυρηνόξυλο	αρχικό	337/435	0.22/0.30 ±0.01
	εκχυλισμένο	402	0.60±0.02
Κλαδιά Ελιάς	αρχικό	470	0.44±0.01
	εκχυλισμένο	513	0.47±0.01
Κληματίδες	αρχικό	389	0.50±0.01
	εκχυλισμένο	494	0.37±0.01
Στέμφυλα	αρχικό	490	0.17±0.01
	εκχυλισμένο	420	0.49±0.01
Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	αρχικό	426	0.16±0.01
	εκχυλισμένο	457	0.23±0.01
ΑΣΑ	αρχικό	376	0.09±0.01
	εκχυλισμένο	434	0.19±0.01

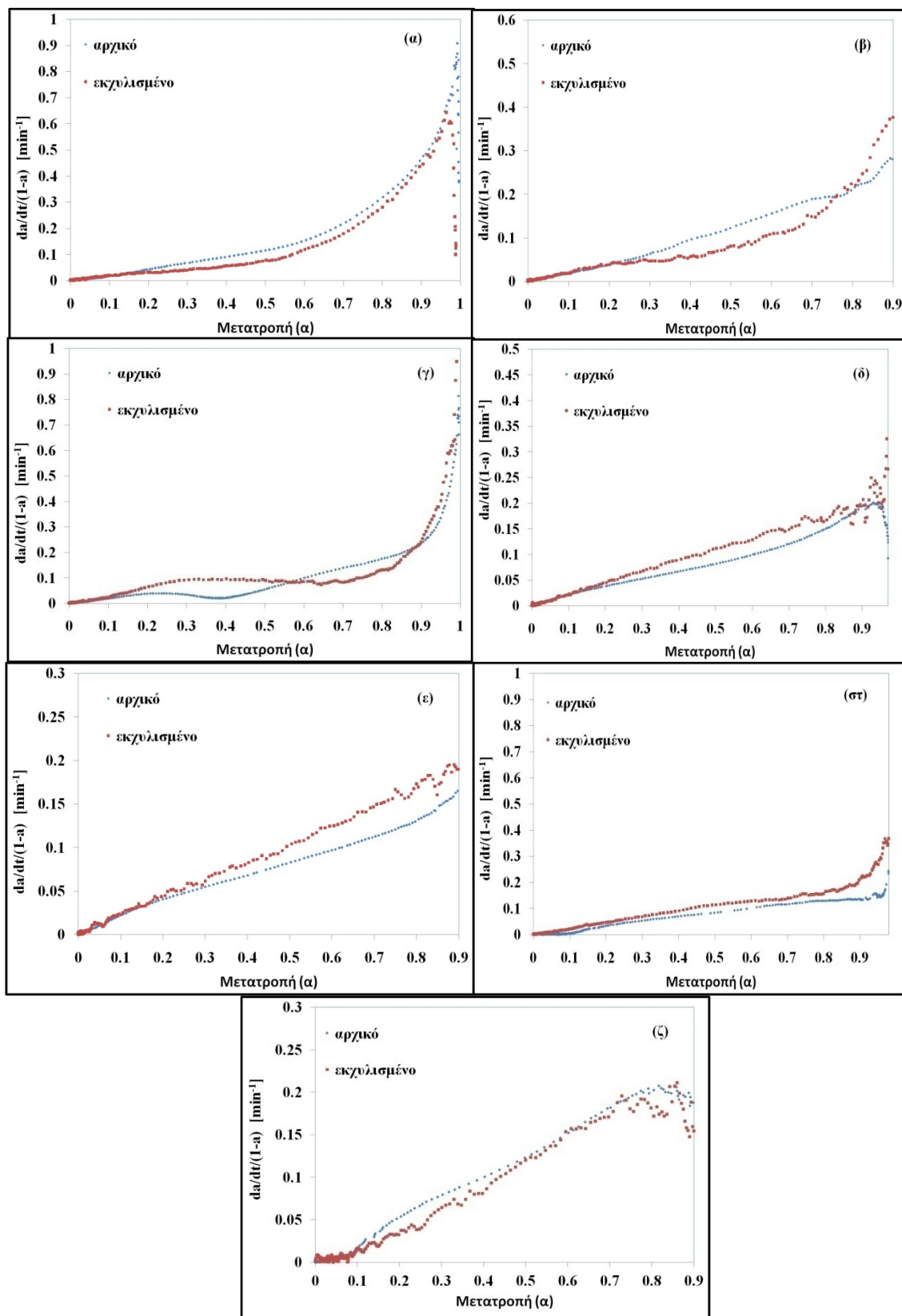
Πίνακας 5.36. Ποσοστό τέφρας και οξειδίων καλίου, νατρίου και ασβεστίου επί του εξανθρακώματος

ΔΕΙΓΜΑ		Τέφρα (%εξανθ.)	K ₂ O (%εξανθ.)	Na ₂ O (% εξανθ.)	CaO (% εξανθρ.)
Λυμ/λάσπη CF	αρχικό	60.0	2.7	0.6	15.6
	εκχυλισμένο	50.7	0.14	0.12	16.2
Πυρηνόξυλο	αρχικό	26.9	3.8	0.78	7.4
	εκχυλισμένο	7.5	0.22	0.0	2.3
Κλαδιά Ελιάς	αρχικό	14.5	1.2	0.20	4.1
	εκχυλισμένο	10.4	0.05	0.01	4.2
Κληματίδες	αρχικό	12.8	0.69	0.35	3.6
	εκχυλισμένο	13.5	0.53	0.04	4.9
Στέμφυλα	αρχικό	40.0	10.6	0.88	9.4
	εκχυλισμένο	9.9	0.49	0.07	3.8
Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	αρχικό	57.0	5.4	0.6	12.3
	εκχυλισμένο	53.2	0.32	0.06	7.6
ΑΣΑ	αρχικό	70.0	0.91	0.70	25.1
	εκχυλισμένο	56.7	0.10	0.17	15.6

Για μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα της συμπεριφοράς καύσης των εξανθρακωμάτων που προέκυψαν από την πυρόλυση της εκχυλισμένης βιομάζας αλλά και για τη σύγκριση με τη συμπεριφορά των αντίστοιχων εξανθρακωμάτων προερχόμενων από τη μη εκχυλισμένη βιομάζα, δίνονται στα παρακάτω Διαγράμματα 5.23 και 5.24 τα σχετικά γραφήματα του ρυθμού μετατροπής καύσης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, καθώς και της αντιδραστικότητας ως συνάρτηση του βαθμού μετατροπής αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5.23. Ρυθμός καύσης εξανθρακωμάτων προερχόμενων από εκχυλισμένα και μη: (α) κλαδιά ελιάς, (β) κληματίδες, (γ) πυρηνόξυλο, (δ) λυματολάσπη CF, (ε) λυματολάσπη E.E.Λ.X, (στ) στέμφυλα, (ζ) ΑΣΑ



Διάγραμμα 5.24. Αντιδραστικότητα εξανθρακωμάτων προερχόμενων από εκχυλισμένα και μη: (α) κλαδιά ελιάς, (β) κληματίδες, (γ) πυρηνόξυλο, (δ) λυματολάσπη CF, (ε) λυματολάσπη E.E.Λ.X, (στ) στέμφυλα, (ζ) ΑΣΑ

Σε ό,τι αφορά στα δύο ξυλώδη δείγματα κλαδιά ελιάς και κληματίδες, παρατηρείται με την έκπλυση θερμοκρασιακή μετατόπιση προς τα δεξιά όλων των σημείων της καμπύλης του ρυθμού καύσης. Ο μέγιστος ρυθμός καύσης παραμένει στα ίδια περίπου επίπεδα για την περίπτωση των κλαδοδεμάτων ελιάς, ενώ για τις κληματίδες εμφανίζεται σημαντική πτώση. Τα παραπάνω αντανακλώνονται και στα διαγράμματα της αντιδραστικότητας των εν λόγω εξανθρακωμάτων, η οποία εμφανίζεται μειωμένη στα εξανθρακώματα από τα εκχυλισμένα δείγματα, με εξαίρεση τους υψηλούς βαθμούς μετατροπής (>80%) στα κλαδιά ελιάς. Η εν λόγω μεταβολή της συμπεριφοράς καύσης με την αφαίρεση ανόργανης ύλης, είναι τυπική για τα εξανθρακώματα βιομάζας και αποδίδεται στην καταλυτική δράση των ανοργάνων συστατικών στην καύση με κυριότερη αυτή του καλίου και δευτερευόντως του νατρίου (Raveendran και Ganesh, 1998; Di Blasi et.al., 2000; Zolin et.al., 2001; Vamvuka et.al., 2006; Seggiani et.al., 2007; Zhang et.al., 2010; Vamvuka et.al., 2011; Vamvuka et.al., 2012; Liu et.al., 2013; Manya et.al., 2015). Η αντιστροφή της τάσης (μεγαλύτερη αντιδραστικότητα για το εκχυλισμένο) για το εξανθράκωμα από τις κληματίδες σε υψηλούς βαθμούς μετατροπής, πιθανόν να οφείλεται στον καταλυτικό ρόλο του ασβεστίου (Zhang et.al., 2010; Manya et.al., 2015), του οποίου η περιεκτικότητα στο εξανθράκωμα αυξάνει μετά την έκπλυση.

Σε ό,τι αφορά στο πυρηνόξυλο, παρατηρείται ριζική μεταβολή στο προφίλ του θερμογράφηματος καύσης των εξανθρακωμάτων από το εκχυλισμένο δείγμα. Η υψηλή ετερογένεια του εξανθρακώματος εξακολουθεί να υπάρχει, ενώ οι δύο θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στα εμφανιζόμενα τοπικά μέγιστα του ρυθμού καύσης μετατοπίζονται και εδώ δεξιά, ένεκα της καταλυτικής δράσης του καλίου (μειώνεται σημαντικά με την έκπλυση). Επιπλέον μεταβάλλεται σημαντικά ο ρυθμός καύσης και η αναλογία των μεγίστων ρυθμών, με το αποτέλεσμα (μεγάλη αύξηση ρυθμού μετά την έκπλυση) να αντανακλάται στην αύξηση της αντιδραστικότητας στο εξανθράκωμα από το εκχυλισμένο δείγμα (λόγω πιθανόν αυξημένης ειδικής επιφάνειας με την έκπλυση, βλ. και παρακάτω), τουλάχιστον σε χαμηλούς βαθμούς μετατροπής (έως 50%).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά του εξανθρακώματος των στέμφυλων προερχόμενου από το εκχυλισμένο δείγμα. Τόσο ο ρυθμός καύσης που αυξάνει σημαντικά με την έκπλυση, όσο και η καμπύλη του ρυθμού αυτού στο θερμογράφημα που μετατοπίζεται αριστερά, συνιστούν μη τυπική συμπεριφορά. Το γεγονός αυτό σημαίνει πρακτικά παρεμπόδιση της καύσης λόγω της τέφρας και αντανακλάται και στη μείωση της αντιδραστικότητας σε όλους τους βαθμούς μετατροπής στην αντίστοιχη καμπύλη αντιδραστικότητας. Η παρεμποδιστική επίδραση της τέφρας στην καύση εξανθρακωμάτων έχει επισημανθεί πάντως βιβλιογραφικά και έγκειται είτε στη μείωση του πορώδους του εξανθρακώματος και κατ' επέκταση της ενεργού επιφάνειας (Raveendran και Ganesh, 1998; Branca et.al., 2007; Tilghman και Mitchell, 2015; Vamvuka και Sfakiotakis, 2015), είτε στην τήξη των ανοργάνων αλκαλικών συστατικών της (Liu et.al., 2013). Το σχετικά αυξημένο ποσοστό τέφρας του αρχικού εξανθρακώματος των στέμφυλων, αλλά και η

επακόλουθη μεγάλη μείωση του ποσοστού αυτού με την έκπλυση (Πίνακα 5.36), συνάδουν με τα παραπάνω για την εξήγηση της συμπεριφοράς καύσης. Έρευνες (Varhegyi et.al., 2006; Vamvuka et.al., 2011), έχουν αποδείξει άλλωστε, ότι η ειδική επιφάνεια των εξανθρακωμάτων (που συνδέεται ευθέως με την αντιδραστικότητα) είναι πολύ μεγαλύτερη στα εξανθρακώματα που προέρχονται από τις εκχυλισμένες βιομάζες. Η ίδια εξήγηση με αυτή που αφορά στα στέμφυλα πρέπει να αποδοθεί και για την περίπτωση της λυματολάσπης CF που παρουσιάζει αύξηση του μέγιστου ρυθμού καύσης αλλά και της αντιδραστικότητας με την έκπλυση, δεδομένης της υψηλής περιεκτικότητας σε τέφρα των μη εκχυλισμένων εξανθρακωμάτων. Η άλλη υπό εξέταση λυματολάσπη E.E.Λ.X διέπεται από την ίδια συμπεριφορά, με μόνη διαφορά την προς τα δεξιά μετατόπιση του θερμογραφήματος με την έκπλυση. Τέλος, η συμπεριφορά καύσης του εξανθρακώματος από τα ΑΣΑ, μετά από έκπλυση, χαρακτηρίζεται από δεξιά μετατόπιση του θερμογραφήματος αλλά και σημαντική αύξηση του μέγιστου ρυθμού καύσης και μείωση της αντιδραστικότητας. Η ελάττωση της αντιδραστικότητας συνάδει με την τυπική προαναφερόμενη για τα ξυλώδη δείγματα εξήγηση των τάσεων μέσω της ποσοστιαίας ελάττωσης των αλκαλικών στοιχείων K, Na αλλά και του Ca όπως αποτυπώνονται στον Πίνακα 5.36, ενώ η αύξηση του ρυθμού οφείλεται πιθανόν στην παρεμποδιστική δράση του συνόλου της τέφρας η οποία ελαττώνεται ως ποσοστό στο εξανθράκωμα, με την έκπλυση.

5.5.4 Χαρακτηρισμός Στερεών Προϊόντων Καύσης των Εξανθρακωμάτων-Επίδραση της Θερμοκρασίας

Κύρια οξείδια

Στον Πίνακα 5.37 αποτυπώνεται η σύσταση (κύρια οξείδια) της τέφρας από την καύση των εξανθρακωμάτων των υπό εξέταση δειγμάτων βιομάζας σε κλίβανο, σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες: 450, 550, 650 και 850°C. Για την καλύτερη εποπτική εικόνα της επίδρασης της θερμοκρασίας στη σύσταση των κυρίων οξειδίων, αποτυπώνονται επιπλέον οι συγκεντρώσεις στα σημαντικότερα κύρια οξείδια των τεφρών K₂O, CaO, P₂O₅, SiO₂, SO₃, Na₂O σε ραβδογράμματα για κάθε δείγμα, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Πίνακας 5.37. Χημική ανάλυση τέφρας δειγμάτων βιομάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας καύσης (%κ.β.)

ΔΕΙΓΜΑ	Θ/σία (°C)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃	Α.Π. ^(*)
Λυμ/λάσπη CF	450	14.5	2.5	1.9	0.2	0.1	24.8	2.5	12.5	21.9	0.7	9.5	11.4
	550	10.4	3.0	2.0	0.1	0.04	26.2	3.1	12.3	22.8	3.3	9.6	8.2
	650	20.8	3.5	1.7	0.2	0.1	25.2	4.5	11.5	24.0	0.8	5.2	5.2
	850	22.9	3.4	1.4	0.2	0.1	26.0	4.4	11.4	26.1	1.0	2.6	3.5
Ζωϊκά Απόβλητα CF	450	2.7	1.6	0.2	-	0.1	43.8	1.8	8.2	31.4	2.8	0.5	8.6
	550	2.6	2.5	0.3	-	-	44.3	1.7	9.7	31.6	4.1	0.9	4.3
	650	3.4	1.7	0.2	-	0.1	49.0	1.4	9.3	29.5	3.1	0.2	3.8
	850	8.4	2.0	0.1	-	0.1	48.1	0.8	8.2	28.6	2.7	0.1	2.3

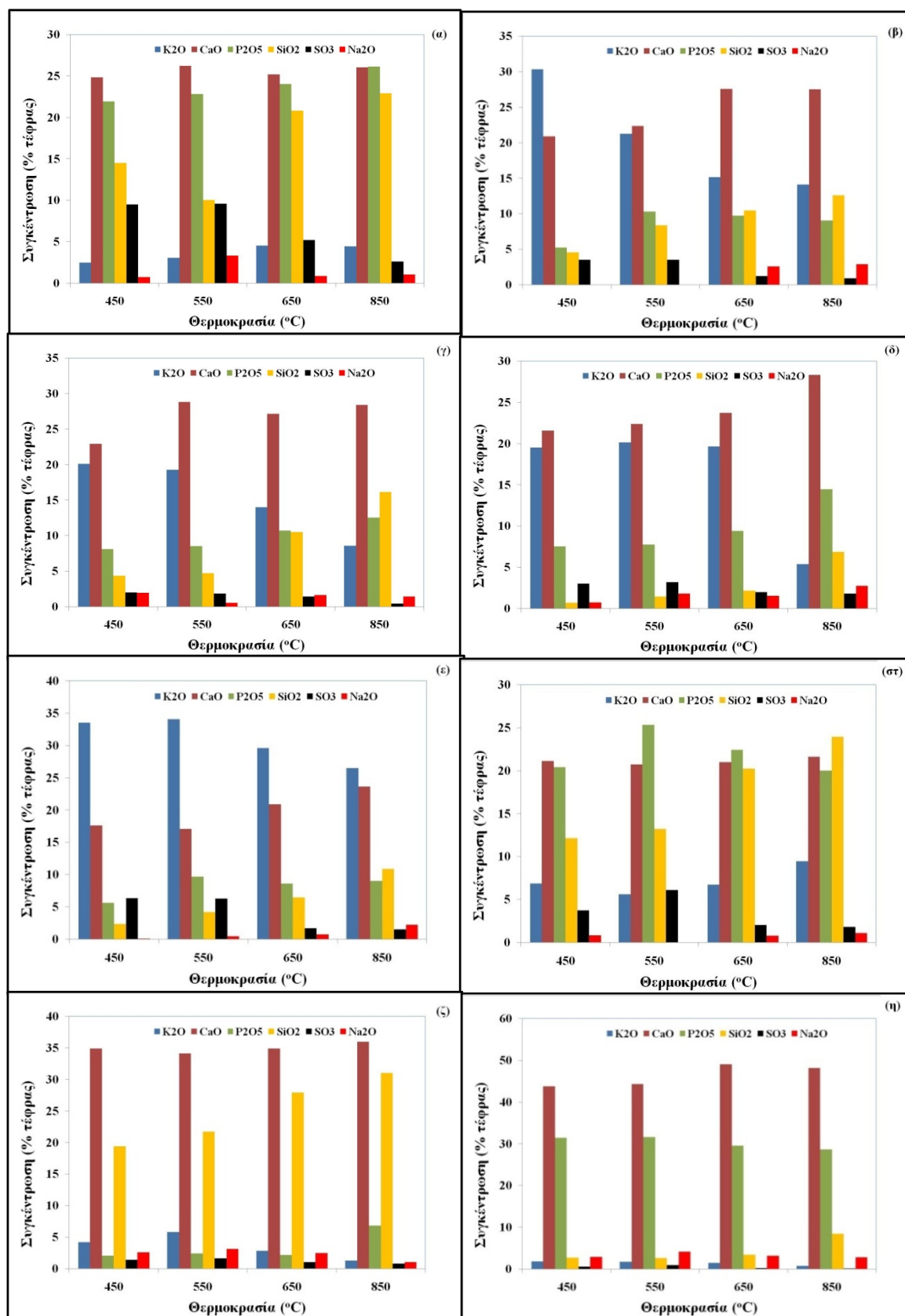
(*) απώλεια πύρωσης έως 1050°C

Πίνακας 5.37 (συνέχεια)

ΔΕΙΓΜΑ	Θ/σία (°C)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃	A.Π.
Πορηνόξυλο	450	4.6	0.9	1.8	0.1	0.04	20.9	30.3	3.7	5.2	0.03	3.5	29.7
	550	8.5	2.8	1.5	0.01	-	23.3	21.3	6.6	10.1	-	3.5	26.0
	650	10.5	1.6	2.2	0.1	0.1	27.5	15.2	5.8	9.7	2.6	1.2	25.2
	850	12.6	1.8	2.2	0.1	0.1	27.5	14.1	5.6	9.0	2.9	0.9	25.0
Κλαδιά Ελιάς	450	4.3	2.3	0.5	0.04	0.02	22.9	20.1	3.8	8.1	1.9	2.0	34.9
	550	4.7	3.4	1.0	0.1	0.02	28.8	19.3	2.7	8.7	0.8	1.8	31.3
	650	10.5	2.8	0.9	0.04	0.04	27.1	14.0	2.9	10.7	1.6	1.4	30.6
	850	16.1	2.8	1.0	0.04	0.1	28.4	8.5	2.5	12.5	1.4	0.4	29.0
Κληματίδες	450	0.7	0.1	0.2	0.2	0.02	21.6	19.5	6.5	7.5	0.7	3.0	43.4
	550	1.5	0.2	0.2	0.2	0.01	22.6	20.3	9.2	7.8	1.9	3.5	36.2
	650	2.2	0.2	0.2	0.2	0.03	23.7	19.6	7.4	9.4	1.5	2.0	36.1
	850	6.9	0.5	0.3	0.2	0.03	28.3	5.4	7.0	14.5	2.7	1.8	34.2

Πίνακας 5.37 (συνέχεια)

ΔΕΙΓΜΑ	Θ/σία (°C)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃	Α.Π.
Στέμφυλα	450	2.3	1.8	0.5	0.04	0.04	17.6	33.5	3.2	5.6	0.1	6.3	29.5
	550	4.5	3.3	0.8	0.1	0.03	17.3	35.1	3.3	9.9	0.5	5.3	22.5
	650	8.4	3.2	0.7	0.1	0.1	20.8	29.6	4.0	8.6	0.7	2.2	22.3
	850	10.9	3.9	0.7	0.1	0.1	23.6	26.5	3.6	9.0	2.2	1.5	18.9
Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	450	12.1	8.6	13.9	0.1	0.1	21.1	6.8	6.9	20.4	0.8	3.7	6.2
	550	14.2	6.9	12.8	0.1	-	20.7	6.2	5.7	25.3	-	3.1	5.1
	650	20.2	7.2	10.8	0.1	0.2	21.0	6.7	5.8	22.4	0.8	2.0	4.0
	850	23.9	7.8	6.3	0.1	0.3	21.6	9.4	6.1	20.0	1.1	1.8	3.5
ΑΣΑ	450	19.4	3.0	2.1	0.03	0.1	34.9	4.2	2.4	2.0	2.6	1.4	30.1
	550	23.7	3.3	2.1	0.03	0.1	34.4	3.8	3.1	2.0	2.5	1.3	25.8
	650	27.9	3.6	1.9	0.03	0.1	34.9	2.8	2.5	2.2	2.5	1.0	22.3
	850	31.0	3.8	1.7	0.04	0.2	36.0	1.3	2.5	6.8	1.0	0.8	15.9



Διάγραμμα 5.25α-η. Συγκέντρωση οξειδίων στις τέφρες των δειγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας: (α) λυματολάσπη CF, (β) πυρηνόξυλο, (γ) κλαδιά ελιάς, (δ) κληματίδες, (ε) στέμφυλα, (στ) λυματολάσπη E.E.Λ.X, (ζ) ΑΣΑ, (η) ζωικά απόβλητα CF

Από τα δεδομένα του Πίνακα 5.37, καθώς και τις τάσεις μεταβολής όπως αυτές αποτυπώνονται στα ραβδογράμματα (Διάγραμμα 5.25), προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

α) Υπάρχει τάση ελάττωσης της περιεκτικότητας τέφρας σε K_2O με την αύξηση της θερμοκρασίας καύσης και ιδιαίτερα κατά τη μετάβαση στους $850^{\circ}C$. Το γεγονός αυτό ισχύει για τις τέφρες από όλα τα υπό εξέταση δείγματα, με εξαίρεση τις δύο λυματολάσπες. Η εν λόγω ελάττωση σε K_2O αποδίδεται στην αποπτητικοποίηση ανοργάνων ενώσεων του καλίου (με την αποπτητικοποίηση του συλβίτη, που δεν ανευρίσκεται στις δύο λυματολάσπες, να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο) και έχει επισημανθεί βιβλιογραφικά και για τέφρες άλλων δειγμάτων βιομάζας (Misra et.al., 1993; Thy et.al., 2006; Du et.al., 2014). Αξίζει επίσης να επισημανθεί ότι ιδιαίτερα για το K_2O , στις προαναφερόμενες έρευνες επισημαίνεται η αυξημένη ελάττωσή του σε θερμοκρασίες άνω των $900^{\circ}C$, για τις οποίες δεν έχει γίνει διερεύνηση στα υπό εξέταση δείγματα.

Παρόμοια με το K_2O , παρατηρείται ελάττωση του SO_3 , αλλά σε όλα ανεξαιρέτως τα δείγματα, γεγονός που αποδίδεται στην πτητικότητα των θεικών ενώσεων. Η πτητική συμπεριφορά των θεικών έχει επισημανθεί βιβλιογραφικά (Vassilev et.al., 2013)

β) Η περιεκτικότητα σε Na_2O δεν εμφανίζει σαφή τάση μεταβολής με την αύξηση της θερμοκρασίας καύσης, παραμένοντας περίπου σταθερή, σε συμφωνία με αντίστοιχες έρευνες (Thy et.al., 2006; Du et.al., 2014), υποδηλώνοντας την υψηλότερη θερμική σταθερότητα του νατρίου έναντι των ενώσεων του έτερου αλκαλίου (κάλιο) που συμβάλλει στις επικαθίσεις.

γ) Οι υπόλοιπες ενώσεις Si, Al, Ca, Mn και P εκφρασμένες υπό μορφή οξειδίων SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MnO και P_2O_5 , εμφανίζουν παρόμοια με τις ενώσεις του Na, ή και μεγαλύτερη συγκριτικά θερμική σταθερότητα, δεδομένου ότι η συγκέντρωσή τους συναρτější της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα παραμένει περίπου σταθερή ή σαφώς αυξητική. Τα παραπάνω είναι σε συμφωνία με έρευνες για την τάση μεταβολής των οξειδίων αυτών με τη θερμοκρασία καύσης (Thy et.al., 2008; Vassilev et.al., 2014; Du et.al., 2014). Τη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα εμφανίζει το SiO_2 δεδομένης και της υψηλής θερμικής σταθερότητας, τουλάχιστον μέχρι τους $900^{\circ}C$ (Vassilev et.al., 2014), της φάσης του χαλαζία στην οποία ανευρίσκεται το πυρίτιο στα δείγματα (Ενότητα 5.1). Η αυξητική τάση συγκέντρωσης των οξειδίων με τη θερμοκρασία καύσης είναι ασφαλώς σχετική και ερμηνεύεται ως το αποτέλεσμα της ελάττωσης των υπολοίπων πτητικών στοιχείων εκ' των ανοργάνων της τέφρας (π.χ. K_2O), ερμηνεία που βιβλιογραφικά (Thy et.al., 2008) αποκαλείται και ως η «επίδραση του συνόλου» (αγγλ. total sum effect).

Ιχνοστοιχεία

Στον Πίνακα 5.38 αποτυπώνεται η σύσταση των τεφρών σε ιχνοστοιχεία, συναρτήσει των τεσσάρων θερμοκρασιών καύσης των υπό εξέταση δειγμάτων βιομάζας

Πίνακας 5.38. Ανάλυση ιχνοστοιχείων τέφρας δειγμάτων βιομάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας καύσης (mg/kg)

ΔΕΙΓΜΑ	Θ/σία (°C)	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb	Co
Λυμ/λάσπη CF	450	18	50	352	4458	-	-	-	-	6.8
	550	21	50	342	4320	-	-	-	-	6.7
	650	26	50	332	4237	-	-	-	0.7	6.7
	850	30	50	333	4274	-	-	-	1.9	6.6
Ζωϊκά Απόβλ. CF	450	5	-	5	242	-	-	-	-	0.9
	550	8	1	13	257	-	-	-	-	0.8
	650	12	-	21	272	-	-	-	-	1
	850	10	0.3	27	247	-	-	-	-	0.9
Πυρηνό-ξυλο	450	81	75	264	332	-	-	-	-	5.6
	550	122	85	300	406	-	-	-	-	6.2
	650	127	96	247	487	-	-	-	-	8.5
	850	147	101	316	517	-	-	-	64	8.6
Κλαδιά Ελιάς	450	16	23	286	433	-	7.6	-	-	6.9
	550	17	23	310	350	-	7.4	-	3.5	7.1
	650	17	22	351	315	-	7.4	-	-	9
	850	23	28	426	308	-	-	-	3.6	11.2
Κλημα-τίδες	450	8	6	167	1762	-	-	-	-	1.6
	550	13	11	170	1580	-	-	-	2.7	1.7
	650	11	15	174	1718	-	-	3.2	2.5	1.7
	850	19	29	181	1390	-	-	-	12	2.3

Πίνακας 5.38 (συνέχεια)

ΔΕΙΓΜΑ	Θ/σία (°C)	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb	Co
Στέμφυλα	450	18	340	800	252	-	-	-	1.1	2.1
	550	35	395	1030	239	-	-	-	8.2	-
	650	41	507	1090	270	-	-	-	8.9	2.9
	850	43	405	942	245	-	-	-	16	2.6
Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	450	84	82	773	2697	3.6	-	-	548	14.4
	550	80	68	667	2472	3.5	-	-	509	-
	650	76	63	653	2412	3.4	-	-	465	12.2
	850	47	39	574	2391	2.9	1	-	475	11.6
ΑΣΑ	450	221	144	120	574	0.2	-	-	307	9.9
	550	245	192	147	421	1.6	3.2	0.3	321	10.1
	650	333	185	150	599	1.9	-	-	405	11.9
	850	476	180	404	302	3.3	-	-	76	13.3

Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στις υπό εξέταση τέφρες παραμένουν σταθερές, ή με αυξητική τάση, με λίγες εξαιρέσεις, μία εικόνα που, στη γενική περίπτωση, θεωρείται τυπική βιβλιογραφικά, δεδομένου ότι τα βαρέα μέταλλα επιδεικνύουν συγκριτικά μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα, με αποτέλεσμα οι τέφρες να εμπλουτίζονται σε αυτά με την αύξηση της τελικής θερμοκρασίας παραγωγής τους (Thy et.al., 2008). Ωστόσο, αναφερόμενοι στις παρατηρούμενες εξαιρέσεις, για τα ιχνοστοιχεία Cr, Cu, Zn και Pb παρατηρείται πτώση της συγκέντρωσής τους, κυρίως στην υψηλότερη θερμοκρασία καύσης (850°C) και σε ορισμένα δείγματα. Ελάττωση του Cr παρατηρείται μόνο στην λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ, παρότι βιβλιογραφικά το Cr έχει καταγραφεί ως στοιχείο με σχετικά υψηλή πτητικότητα (Vassilev et.al., 2013). Επίσης, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος καταγράφονται με πτωτική τάση κατά τη μετάβαση στη θερμοκρασία των 850°C, ενώ και η συγκέντρωση του μολύβδου μειώνεται κατά την ίδια μετάβαση για την περίπτωση των ΑΣΑ. Η αυξημένη μεταξύ των μετάλλων πτητικότητα των Zn, Cr, Pb σε ορισμένα δείγματα βιομάζας, αλλά και εύρη θερμοκρασιών έχει επισημανθεί σε διάφορες έρευνες (Thy et.al., 2006; Vassilev et.al., 2014b; Tan et.al., 2014). Πάντως η καταγεγραμμένη στις ίδιες έρευνες υψηλή πτητικότητα των Hg, Cd, και As, που αποτελούν και τα πιο τοξικά και επικίνδυνα ιχνοστοιχεία, δεν επιβεβαιώνεται στις μετρήσεις των υπό εξέταση δειγμάτων, αν και εξ αρχής η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων αυτών στα δείγματα ήταν πάρα πολύ μικρή.

5.5.5. Διερεύνηση της Προσθετικότητας ή Συνέργειας κατά την Καύση Εξανθρακωμάτων Διαφόρων Μιγμάτων των υπό εξέταση Δειγμάτων

Τα πορίσματα της παρούσας Ενότητας λειτουργούν συμπληρωματικά με αυτά της Ενότητας 5.2.3 για την πυρόλυση των μιγμάτων, και αφορούν στο κατά πόσον υπάρχει η δυνατότητα για πρόβλεψη της θερμικής συμπεριφοράς (καύσης) των εξανθρακωμάτων που προέρχονται από την πυρόλυση μιγμάτων των υπό εξέταση βιομαζών σε συγκεκριμένη μεταξύ τους αναλογία, μέσω της γνώσης της θερμικής συμπεριφοράς (καύσης) των μεμονωμένων εξανθρακωμάτων. Πρόκειται για το ίδιο ερώτημα της προσθετικότητας ή της συνέργειας όπως τέθηκε και για την περίπτωση της πυρόλυσης, και με την απάντηση σε αυτό, συμπληρώνεται η συνολική εικόνα της συμπεριφοράς των μιγμάτων βιομάζας κατά την καύση. Επιλέχθηκε ενδεικτικά να εξεταστούν τα μίγματα του πυρηνόξυλου με τα τρία είδη των αστικών αποβλήτων (οι δύο λυματολάσπες και τα απορρίμματα), καθώς το πυρηνόξυλο είναι σε αφθονία στον Ελλαδικό χώρο και ιδιαίτερα στην Κρήτη (Ενότητα 2.2). Επιλέχθηκαν επίσης το μίγμα των κλαδιών ελιάς με τη λυματολάσπη CF, και το μίγμα των δύο παραπροϊόντων των αμπελώνων, καθώς υπάρχει άμεση σύνδεση μεταξύ τους σε ότι αφορά τη διαθεσιμότητα. Η αναλογία ανάμιξης των βιομαζών είναι 7/3 και η επιλογή των δειγμάτων, καθώς και της αναλογίας μίξης τους, έγινε με γνώμονα τη βελτίωση της διαθεσιμότητας της βιομάζας σε τοπικό επίπεδο γενικά, καθώς και το γεγονός ότι η μελέτη καύσης των μιγμάτων σε αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων έδειξε ότι οι εκπομπές των τριών βασικών ρύπων SO₂, CO και NO_x ήταν σε επιτρεπτά επίπεδα, τουλάχιστον έως την αναλογία μίξης 7/3 (βλ. Ενότητα 5.1). Εν συνεχεία, η προσθετικότητα μελετήθηκε και για την καύση των εξανθρακωμάτων που προέρχονται από τα αντίστοιχα εκχυλισμένα δείγματα βιομάζας, τα οποία εμφανίζουν πολύ βελτιωμένη συμπεριφορά ως προς τις επικαθίσεις/επισκωριώσεις (Ενότητα 5.1).

Η εξίσωση προσθετικότητας των μιγμάτων είναι η:

$$\frac{dm^{mix}/dt}{m_o^{mix}} = \sum_{i=1}^2 x_i \frac{dm_i/dt}{m_{oi}} \quad (5.7)$$

όπου x_i είναι το κλάσμα μάζας των εξανθρακωμάτων που μετέχουν στο μίγμα προς καύση, όπως αυτή προκύπτει με υπολογισμό της απόδοσης σε εξανθράκωμα από κάθε αρχικό συστατικό βιομάζας (Πίνακας 5.13) που μετέχει στο μίγμα της πυρόλυσης με την καθορισμένη αναλογία 7/3. Κατ' επέκταση, τυχόν επιβεβαίωση της εξίσωσης (5.7) κατά τη θερμική συμπεριφορά καύσης των εξανθρακωμάτων από τα μίγματα, δε συνεπάγεται μόνο την προσθετικότητα των εξανθρακωμάτων κατά την καύση καθαυτή, αλλά και την προσθετικότητα στην πυρόλυση των αρχικών βιομαζών, διότι η απόδοση σε εξανθράκωμα προκύπτει τότε ως απλό αθροιστικό αποτέλεσμα της συνεισφοράς των επιμέρους δειγμάτων.

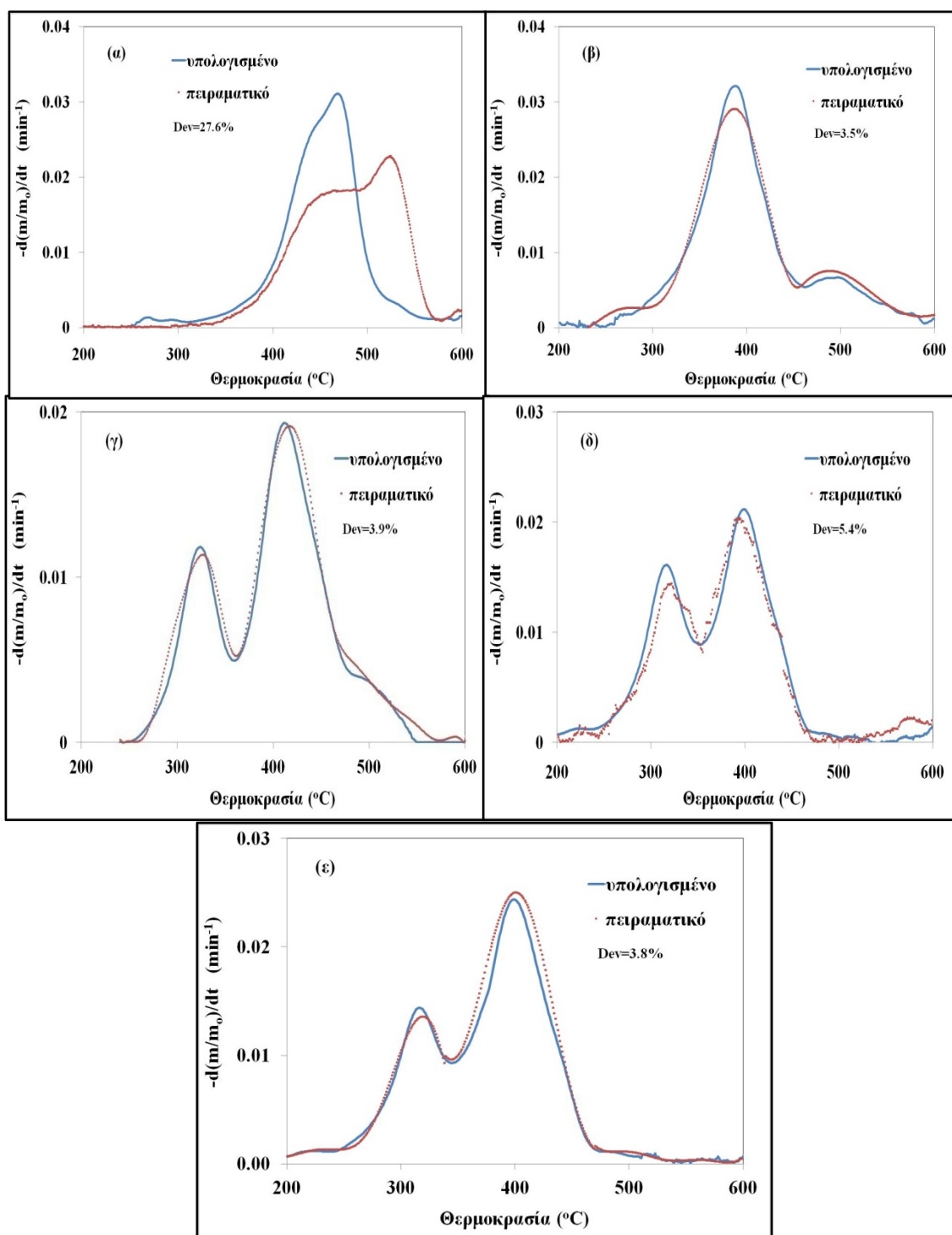
Στο Διάγραμμα 5.26 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα (DTG) καύσης εξανθρακωμάτων διαφόρων μιγμάτων βιομάζας όπως προέκυψαν πειραματικά (και

έπειτα από διαδικασία εξομάλυνσης/smoothing των πειραματικών σημείων). Ο ρυθμός θέρμανσης σε όλα τα σχετικά πειράματα ήταν $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, τόσο κατά τη διαδικασία παραγωγής του εξανθρακώματος με πυρόλυση των μιγμάτων βιομάζας, όσο και κατά την καύση του προκύπτοντος εξανθρακώματος. Στο ίδιο διάγραμμα αποτυπώνεται για σύγκριση και το θεωρητικό θερμογράφημα που προκύπτει από την εξίσωση (5.7) για προσθετικότητα των συστατικών στα μίγματα. Η απόκλιση των πειραματικών από τα υπολογισμένα, βάσει προσθετικών ιδιοτήτων, σημεία, δίνεται από την αντίστοιχη σχέση, όπως στην περίπτωση της πυρόλυσης (Ενότητα 5.2.3) και το μέγεθός της εκφράζει την απόκλιση από τον κανόνα της προσθετικότητας.

Από τη σύγκριση των καμπυλών (θεωρητικής και πειραματικής) και την τιμή της απόκλισης, προκύπτουν τα εξής:

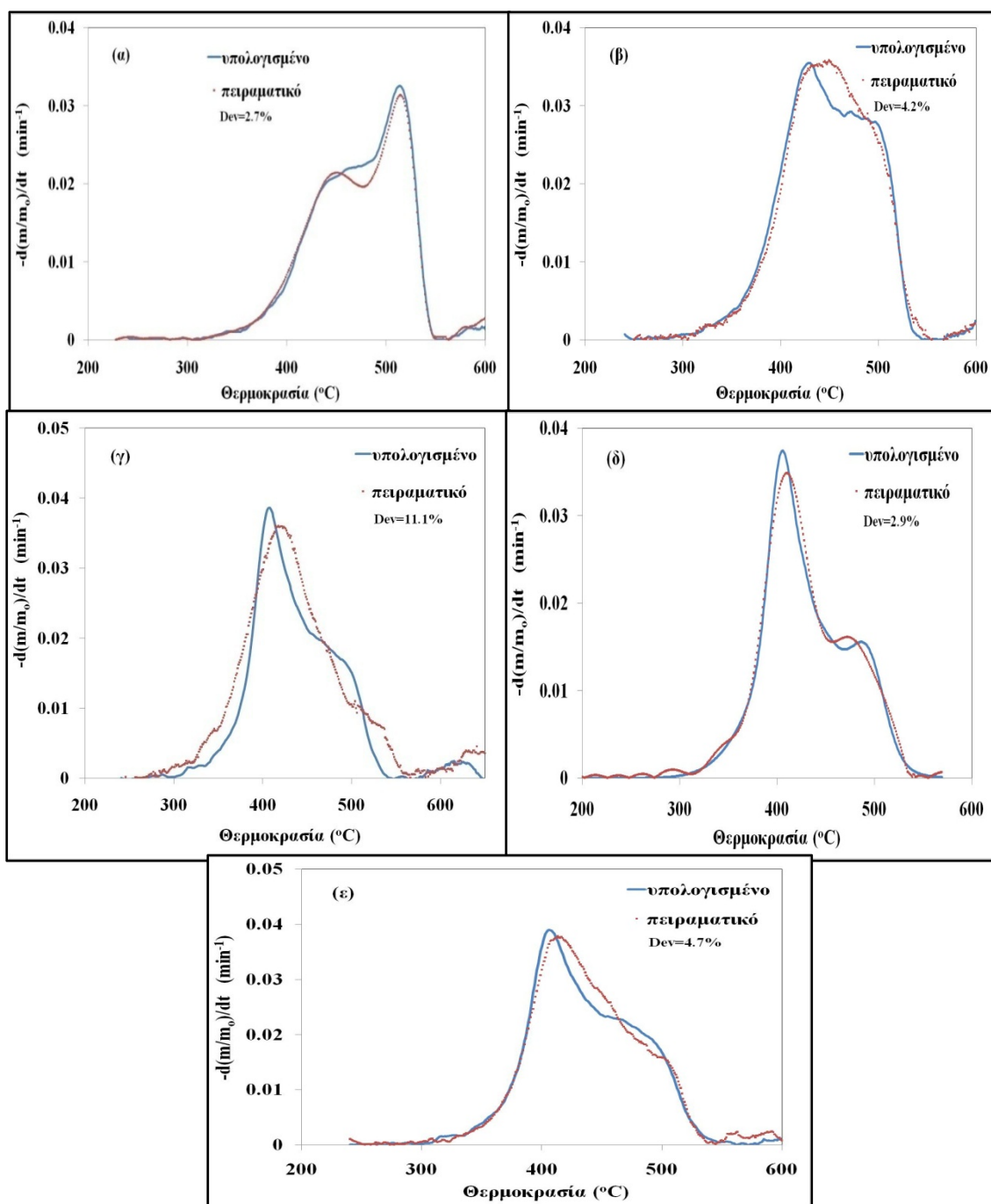
α) Υπάρχουν σημαντικές αλληλεπιδράσεις κατά την καύση των εξανθρακωμάτων των κλαδοδεμάτων ελιάς με την ιλύ CF. Δεδομένου ότι η θερμική συμπεριφορά του ίδιου μίγματος κατά την πυρόλυση των αρχικών βιομαζών παρουσιάζει αρκετά μεγάλη προσθετικότητα (Ενότητα 5.2.3), η παρουσία συνέργειας θα πρέπει να αποδοθεί κυρίως στην αλληλεπίδραση των εξανθρακωμάτων κατά την καύση καθαυτή. Ο χρόνος έναρξης και λήξης της καύσης του εξανθρακώματος κατά την πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται αυξημένος, σε σχέση με αυτό που προκύπτει με θεωρητικό υπολογισμό υποθέτοντας προσθετικότητα. Επιπλέον, ο μέγιστος ρυθμός καύσης είναι ελαττωμένος και η αντίστοιχη θερμοκρασία μεγίστου είναι μετατοπισμένη σε υψηλότερες τιμές (μετατόπιση κατά 55°C), κατά συνέπεια η αντιδραστικότητα στο πείραμα εμφανίζεται σαφώς ελαττωμένη, σε σχέση με αυτό που προκύπτει από θεωρητικό υπολογισμό.

β) Σε ό,τι αφορά στα υπόλοιπα δείγματα, οι αποκλίσεις κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα έως το 4%, εκτός από το μίγμα του πυρηνόξυλου με τα αστικά απορρίμματα που παρουσιάζει χαμηλότερη προσθετικότητα (απόκλιση 5.4%). Κατά συνέπεια η πρόβλεψη της θερμικής συμπεριφοράς των μιγμάτων από την αντίστοιχη των μεμονωμένων συστατικών που απαρτίζουν το μίγμα, χρησιμοποιώντας ενδεχομένως και ένα μοντέλο καύσης, είναι εφικτή για αυτές τις περιπτώσεις καυσίμων, με μικρό σφάλμα.



Διάγραμμα 5.26: Σύγκριση θερμογραφημάτων καύσης εξανθρακωμάτων (πειραματικού και υπολογισμένου) προερχόμενων από την πυρόλυση μίγμάτων για τα μίγματα σε αναλογία 7:3 των (α) κλαδιά ελιάς-λυματολάσπη CF, (β) κληματίδες-στέμφυλα, (γ) πυρηνόξυλο- λυματολάσπη CF, (δ) πυρηνόξυλο-αστικά απορρίμματα (ε) πυρηνόξυλο- λυματολάσπη E.E.Λ.X

Τα αντίστοιχα αποτελέσματα για την καύση των εξανθρακωμάτων από την πυρόλυση των εκχυλισμένων δειγμάτων, παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5.27.



Διάγραμμα 5.27α-ε. Σύγκριση θερμογραφημάτων καύσης εξανθρακωμάτων (πειραματικού και υπολογισμένου) προερχόμενων από την πυρόλυση των ακόλουθων μιγμάτων των εκχυλισμένων βιομαζών σε αναλογία 7:3: (α) κλαδιά ελιάς-λυματολάσπη CF, (β) κληματίδες-στέμφυλα, (γ) πυρηνόξυλο-λυματολάσπη CF, (δ) πυρηνόξυλο-αστικά απορρίμματα (ε) πυρηνόξυλο-λυματολάσπη E.E.Λ.X

Και για τα εξανθρακώματα από την πυρόλυση των μιγμάτων των εκχυλισμένων δειγμάτων, ισχύει, ως επί το πλείστον δηλαδή για τα 4 από τα 5 δείγματα, ο κανόνας της προσθετικότητας, με τις τιμές των αποκλίσεων να κυμαίνονται από 2.7% έως 4.7%. Εξαίρεση αποτελεί το μίγμα πυρηνόξυλου-λυματολάσπης CF, για το οποίο η απόκλιση εμφανίζεται σχετικά υψηλή (11.1%) και κατά συνέπεια τα φαινόμενα συνέργειας δεν μπορούν να αγνοηθούν. Πάντως, η μεταβολή του μέγιστου ρυθμού καύσης, καθώς και η θερμοκρασιακή μετατόπιση του μέγιστου ρυθμού κατά τη μετάβαση από το πειραματικό στο θεωρητικά υπολογισμένο (για την περίπτωση πλήρους προσθετικότητας), ανέρχονται σε 5.3% και 12°C αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη επίσης το προφίλ των θερμογραφημάτων (Εικόνα 5.27γ) και την τιμή της απόκλισης, συμπεραίνεται ότι τα φαινόμενα συνέργειας δεν είναι τόσο έντονα όσο στην περίπτωση του μίγματος ελιάς-λυματολάσπης CF (χωρίς προκατεργασία έκπλυσης) που αναφέρθηκε παραπάνω.

5.6. Κινητική Ανάλυση Πυρόλυσης Δειγμάτων

5.6.1. Μοντελοποίηση και Κινητικές Παράμετροι των Δειγμάτων με το Μαθηματικό Μοντέλο Ανεξάρτητων Παράλληλων Αντιδράσεων (IPR)

Ξυλώδης βιομάζα

Στον Πίνακα 5.39 παρουσιάζεται εκτενής βιβλιογραφική σύνοψη για τις τιμές των κινητικών παραμέτρων πυρόλυσης ήτοι, των ενεργειών ενεργοποίησης (E) και του προεκθετικού παράγοντα (A) των τριών βασικών επιμέρους ψευδοσυστατικών δειγμάτων ξυλώδους βιομάζας: ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη. Όλες οι τιμές έχουν εξαχθεί με το μοντέλο IPR, με προσαρμογή σε έναν ή περισσότερους ρυθμούς θέρμανσης για διάφορα λιγνοκυτταρικά είδη βιομάζας. Σε λίγες περιπτώσεις έχει υιοθετηθεί παραμετροποίηση της τάξης αντίδρασης αποπτητικοποίησης της λιγνίνης και, λιγότερο, των άλλων δύο ψευδοσυστατικών. Όπως μπορεί κανείς εύκολα να παρατηρήσει, υπάρχει μεγάλη διασπορά μεταξύ των τιμών για κάθε συστατικό, παρά το γεγονός ότι χρησιμοποιείται η ίδια μεθοδολογία των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων. Οι διαφορές στις τιμές εξακολουθούν επίσης να υφίστανται ακόμα και για τις περιπτώσεις κατά τις οποίες η παραμετροποίηση της τάξης αντίδρασης των ψευδοσυστατικών είναι ίδια (συνήθως μονάδα).

Πέραν των παραγόντων (Fisher, 2002) όπως το μέγεθος σωματιδίων, ο ρυθμός θέρμανσης, το αντισταθμιστικό φαινόμενο, οι δευτερογενείς αντιδράσεις που σχετίζονται με τη διασφάλιση ή μη πειραματικών συνθηκών, βάσει των οποίων η συνεισφορά φαινομένων μεταφοράς μάζας και θερμότητας θα είναι αμελητέα στα τελικά αποτελέσματα, η εξήγηση για το παρατηρούμενο μεγάλο εύρος τιμών των κινητικών παραμέτρων κάθε ψευδοσυστατικού μπορεί να αναζητηθεί: α) σε διαφορές στη χημική σύνθεση και δομή της ημικυτταρίνης, της κυτταρίνης και της λιγνίνης, ανάλογα με το είδος, αλλά και την προέλευση της λιγνοκυτταρικής βιομάζας. Η κυτταρίνη δεν παρουσιάζει διαφορές μεταξύ των διαφόρων ειδών βιομάζας στη χημική δομή, αλλά στο βαθμό πολυμερισμού που μπορεί να κυμανθεί από 500-10.000. Αντιθέτως, η λιγνίνη και η ημικυτταρίνη μπορούν να παρουσιάσουν ετερογένεια στη χημική τους δομή, ακόμα και κατά τη σύγκριση μεταξύ ίδιων ειδών βιομάζας (White et.al., 2011), β) στην αλληλεπίδραση μέσω ομοιοπολικών δεσμών και δεσμών υδρογόνου μεταξύ των τριών συστατικών της βιομάζας, που ενδέχεται να επηρεάζει τη θερμική σταθερότητα των πολυμερικών συστατικών (Sulova et.al., 2001; Peng et.al., 2011). Σχετικά με το θέμα αυτό, άλλοι ερευνητές (Liu et.al., 2011) βρήκαν επίσης σημαντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών, με κυριαρχία της επίδρασης της λιγνίνης στην ημικυτταρίνη και της ημικυτταρίνης στην κυτταρίνη, γ) στην καταλυτική επίδραση των ανοργάνων συστατικών της βιομάζας (Patwardhan et.al., 2010; Carpenter et.al., 2014), δ) στην υιοθέτηση διαφορετικών μοντέλων ή διαφορετικών μεθόδων εξαγωγής για ένα συγκεκριμένο μοντέλο εξαγωγής των κινητικών παραμέτρων, όπως π.χ. η προσαρμογή σε έναν ή σε πολλαπλούς ρυθμούς

θέρμανσης για τη συνάρτηση ελαχιστοποίησης στα μοντέλα IPR (Maciejewski, 2000; Shen, 2013).

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την επιλογή του αριθμού των ψευδοσυστατικών και την εξαγωγή των βέλτιστων παραμέτρων για τον κινητικό χαρακτηρισμό της πυρόλυσης των δειγμάτων της παρούσας διατριβής, βάσει του κατασκευασθέντος τροποποιημένου μοντέλου IPR, περιγράφεται διεξοδικά στο Κεφάλαιο 4. Για τα δύο ξυλώδη δείγματα της διατριβής, κλαδιά ελιάς και κληματίδες, απεδείχθη ότι απαιτούνται τρία ψευδοσυστατικά για την ακριβή περιγραφή του πειραματικού προφίλ αποπτητικοποίησης, ενώ για το πυρηνόξυλο υπήρξε αναγκαία και η προσθήκη τέταρτου ψευδοσυστατικού, που μπορεί να αποδοθεί στη συμβολή της ομάδας (lump) των εκχυλίσμων συστατικών της βιομάζας (Sharma, 2015). Στα Διαγράμματα 5.28α-γ αποτυπώνεται, συναρτήσει της θερμοκρασίας, το προφίλ του πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισμένου από το μοντέλο ρυθμού αποπτητικοποίησης, βάσει των παραμέτρων που προέκυψαν από ταυτόχρονη προσαρμογή στους πέντε ρυθμούς θέρμανσης 5, 10, 20, 30, 40K/min. Ειδικότερα, αποτυπώνεται το προφίλ αποπτητικοποίησης για ενδεικτικό ρυθμό θέρμανσης 10K/min, ενώ περιλαμβάνονται επιπλέον τα προφίλ ρυθμών αποπτητικοποίησης των επιμέρους ψευδοσυστατικών, όπως προέκυψαν από την επεξεργασία του μοντέλου. Το σχήμα (ύψος, πλάτος, εύρος αποδόμησης) του ρυθμού αποπτητικοποίησης για τα επιμέρους ψευδοσυστατικά συνάδει με το απαντώμενο στη βιβλιογραφία (αναφορές Πίνακα 5.39) για την ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη, επιβεβαιώνοντας τη λιγνοκυτταρική σύσταση των ξυλωδών βιομαζών της παρούσας διατριβής. Ενδεικτικά, για τα κλαδιά ελιάς το εύρος αποδόμησης της ημικυτταρίνης είναι 170-360°C, για την κυτταρίνη είναι, όπως αναμενόταν, στενότερο (270-410°C), ενώ η λιγνίνη, ως πιο σταθερή συγκριτικά δομή, αποδομείται αργά στο μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος 160-660°C. Ειδικά για το δείγμα του πυρηνόξυλου πάντως, αξίζει να επισημανθεί η ασυνήθιστα παρατηρούμενη υψηλότερη συμβολή της λιγνίνης στη συνολική αποδόμηση του δείγματος, σε βάρος της κυτταρίνης και πιθανόν και της ημικυτταρίνης.

Οι τελικές βέλτιστες παράμετροι και οι τιμές της απόκλισης για την κινητική της πυρόλυσης κατά τα ανωτέρω, συνοψίζονται στον Πίνακα 5.40 και 5.41 αντίστοιχα. Τόσο από τη σύγκριση του προφίλ των πειραματικών και θεωρητικά υπολογιζόμενων καμπυλών για τα δείγματα (Διαγράμματα 5.28), όσο και από τα αποτελέσματα της απόκλισης (Πίνακας 5.41), συμπεραίνεται ότι η ταυτόχρονη προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα των πέντε ρυθμών θέρμανσης, είναι πολύ ικανοποιητική. Οι κινητικές παράμετροι των δειγμάτων ξυλώδους βιομάζας, ενέργεια ενεργοποίησης E , προεκθετικός παράγοντας A και ο συντελεστής c_i για τη συμβολή του i ψευδοσυστατικού στη συνολική αποπτητικοποίηση, είναι εντός του αριθμητικού εύρους τιμών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τα ψευδοσυστατικά των ξυλωδών βιομαζών, δηλαδή την ημικυτταρίνη, την κυτταρίνη και λιγνίνη (Πίνακα 5.39). Πιο συγκεκριμένα, για κάθε ψευδοσυστατικό οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης δε διέφεραν ουσιωδώς, ιδιαίτερα ανάμεσα στις δύο ξυλώδεις βιομάζες

κληματίδες και κλαδιά ελιάς, η περιγραφή της πυρόλυσης των οποίων, είναι άμεσα και με ασφάλεια συγκρίσιμη αφού απαιτήσε την υιοθέτηση 3 ψευδοσυστατικών. Για την ημικυτταρίνη οι τιμές διακυμάνθηκαν μεταξύ 94.5 και 106.5kJ/mol, για την κυτταρίνη μεταξύ 149.6 και 168.6kJ/mol και για τη λιγνίνη μεταξύ 38.1 και 41.1kJ/mol. Για τις υπόλοιπες παραμέτρους (A_i , a_i) βγαίνει επίσης παρόμοιο συμπέρασμα, αφού οι τιμές του προ-εκθετικού παράγοντα είναι της ίδιας τάξης μεγέθους, ενώ του συντελεστή a_i διακυμαίνονται σε πολύ μικρό εύρος. Η εγγύτητα των κινητικών παραμέτρων των υπό εξέταση ξυλωδών βιομαζών, κληματίδες και κλαδιά ελιάς, επιτρέπει την ταξινόμησή τους από κινητικής απόψεως σε κοινή ομάδα βιομάζας, κάτι που θα μπορούσε να οδηγήσει στη δημιουργία ενός ενιαίου ζεύγους τιμών (E_i , A_i), έστω και θυσιάζοντας ένα μέρος της ακρίβειας προσέγγισης του ρυθμού αποπτητικοποίησης, για τον κινητικό χαρακτηρισμό της πυρόλυσης των δειγμάτων αυτών ή των μεταξύ τους μειγμάτων με τη χρήση του κατάλληλου συντελεστή c_i (Varhegyi, 2011). Προς επίτευξη αυτού του σκοπού, βέβαια, θα απαιτηθεί απαραίτητα η περαιτέρω διερεύνηση για ύπαρξη φαινομένων συνέργειας μεταξύ αυτών των δειγμάτων βιομάζας.

Σε ό,τι αφορά στην τιμή του συντελεστή a_i που σχετίζεται με την εξάρτηση του προεκθετικού παράγοντα από το ρυθμό θέρμανσης για το εύρος των θερμοκρασιακών συνθηκών της παρούσας διατριβής, αξίζει να επισημανθούν τα ακόλουθα: α) σε όλες τις περιπτώσεις (ακόμα και των μη ξυλωδών βιομαζών όπως θα περιγραφεί διεξοδικότερα και παρακάτω) και για κάθε ψευδοσυστατικό, η τιμή του a_i είναι θετική, κάτι που συνεπάγεται την αυξητική τάση του προ-εκθετικού παράγοντα ως προς το ρυθμό θέρμανσης, σε συμφωνία και με βιβλιογραφικές αναφορές (Kumar, 2008; Quek, 2009), β) συγκεκριμένα για τα ξυλώδη δείγματα, η τιμή του συντελεστή a_i για την ημικυτταρίνη και την κυτταρίνη κυμαίνεται στο εύρος 0.31-0.46, 0.19-0.22, αντίστοιχα, ενώ για τη λιγνίνη είναι σαφώς ψηλότερος και με μικρό εύρος διακύμανσης από βιομάζα σε βιομάζα: 0.87-0.90. Η τιμή αυτή είναι συμβατή με την τιμή του a_i που υπολογίστηκε κατά τη μοντελοποίηση κινητικής πυρόλυσης «καθαρής» λιγνίνης (Ενότητα 4.1.1.4) για το κύριο ψευδοσυστατικό της. Επιπλέον, η υψηλότερη σε σχέση με τα δύο άλλα ψευδοσυστατικά τιμή του a_i δεικνύει τη μεγαλύτερη εξάρτηση του προ-εκθετικού παράγοντα από το ρυθμό θέρμανσης για τη λιγνίνη.

Σε συμφωνία με τα παραπάνω, έχει αναφερθεί αυξητική τάση του προεκθετικού παράγοντα από το ρυθμό θέρμανσης, *ceteris paribus* των τιμών των ενεργειών ενεργοποίησης, για τα τρία ψευδοσυστατικά (Branca, 2005). Σύμφωνα με τους Quek and Balasubramanian, 2009, η αυξητική αυτή τάση του προεκθετικού παράγοντα σε συνάρτηση με το ρυθμό θέρμανσης «μπορεί θεωρητικά να αποδοθεί στα υψηλότερης ενέργειας μόρια, που συγκρούονται και αντιδρούν συχνότερα, συγκριτικά με τα χαμηλότερης ενέργειας». Εναλλακτικά, έχοντας υπόψη και το νόημα των ψευδοσυστατικών, κατά τη θεμελίωση της μοντελοποίησης πυρόλυσης των βιομαζών, σύμφωνα με τα μοντέλα IPR, καθώς και την αναφερθείσα στην Ενότητα 4.1.1.2. επιθυμία για κατά το δυνατόν ελάχιστο αριθμό ψευδοσυστατικών για την

περιγραφή της πυρόλυσης, μπορεί να επισημανθεί ότι: οι τιμές των κινητικών παραμέτρων στα μοντέλα IPR, που αντιστοιχούν στα ψευδοσυστατικά, δύναται να θεωρηθούν ως (συν)ολικές (global) τιμές παραμέτρων ομάδων συστατικών (lumped components) που συγκροτούν τα ψευδοσυστατικά, προκύπτοντας δηλαδή ουσιαστικά, ως συνισταμένες του φαινομένου κατά το οποίο δύο ή πολύ περισσότερες απλές αντιδράσεις κάθε συστατικού συγκροτούν την (ψευδο)-αντίδραση του ψευδοσυστατικού. Οι καμπύλες μετατροπής (ή ρυθμού μετατροπής) συναρτήσει θερμοκρασίας αυτών των απλών αντιδράσεων δύναται να μεταβάλλονται επηρεαζόμενες από το ρυθμό θέρμανσης (Biagini et al., 2008). Το αποτέλεσμα τότε εμφανίζεται να είναι ότι τα ψευδοσυστατικά (ως ομάδα απλών συστατικών) έχουν μεταβαλλόμενο προεκθετικό παράγοντα, ως προς το ρυθμό θέρμανσης. Ενισχυτικό της προαναφερθείσης αιτιολογίας είναι το γεγονός ότι η υιοθέτηση στο μη τροποποιημένο μοντέλο IPR μεγαλύτερου από 4 αριθμού ψευδοσυστατικών, σε συνδυασμό με την υπόθεση της διαφορετικής από τη μονάδα τάξης αντίδρασης για τη λιγνίνη ή/και οποιοδήποτε άλλο ψευδοσυστατικό, βελτιώνει αισθητά την ικανότητα προσαρμογής των θεωρητικά υπολογισμένων στα πειραματικά δεδομένα, προφανώς αποκαλύπτοντας και περιγράφοντας τη μεγαλύτερη χημική ανομοιογένεια των συστατικών της βιομάζας.

Στα Διαγράμματα 5.30-5.33 αποτυπώνονται τα προφίλ του πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος από το μοντέλο ρυθμού αποπτητικοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας, για την πρόβλεψη σε πειραματικές συνθήκες διαφορετικές από αυτές της προσαρμογής: ένα βηματικό (stepwise) θερμοκρασιακό πρόγραμμα όπως περιγράφεται στην Ενότητα 4.1.1.3 και ένα θερμοκρασιακό πρόγραμμα σταθερού ρυθμού θέρμανσης 60K/min. Για την πρόβλεψη αυτή χρησιμοποιήθηκαν οι κινητικές παράμετροι, που εξήχθησαν κατά την προσαρμογή στους πολλαπλούς ρυθμούς θέρμανσης. Επιπρόσθετα, στον Πίνακα 5.41 καταγράφονται οι τιμές της απόκλισης (εξίσωση 4.6) των θεωρητικά υπολογισμένων και των πειραματικών σημείων κατά την πρόβλεψη του μοντέλου σε διαφορετικές, από της προσαρμογής, πειραματικές συνθήκες. Όπως διαπιστώνεται από τα αποτελέσματα τόσο του Πίνακα 5.41, όσο και από τα Διαγράμματα 5.30-5.33, η πρόβλεψη του προτεινόμενου τροποποιημένου μοντέλου IPR σε πειραματικές συνθήκες εκτός αυτών της προσαρμογής, είναι πολύ καλή (μέγιστη απόκλιση 4.0%).

Ιδιαίτερη σημασία έχει η αναβάθμιση του μοντέλου IPR για την ακριβή περιγραφή της πυρόλυσης σε συνθήκες βηματικού (stepwise) θερμοκρασιακού προγράμματος, κατά τις οποίες η πρόβλεψη του απλού μοντέλου δεν ήταν ικανοποιητική. Ενδεικτικά, στο Διάγραμμα 5.31θ παρουσιάζεται, σε ότι αφορά το ρυθμό αποπτητικοποίησης των κληματίδων, μια σύγκριση για τα αποτελέσματα της εφαρμογής του απλού μοντέλου IPR με τα πειραματικά δεδομένα σε συνθήκες βηματικού θερμοκρασιακού προγράμματος, χρησιμοποιώντας για την πρόβλεψη τις κινητικές παραμέτρους που έχουν προκύψει κατά την ταυτόχρονη προσαρμογή (με σταθερά τα A_i , E_i , c_i , n_i) των παραμέτρων του απλού μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα των πέντε ρυθμών θέρμανσης (5-40K/min). Ο αριθμός των συστατικών επιλέχτηκε σε τέσσερα (4), (από

τρία που ήταν) για αύξηση της ακρίβειας, ενώ για την τάξη αντίδρασης της λιγνίνης, προέκυψε κατά τη μοντελοποίηση της ταυτόχρονης προσαρμογής, ο αριθμός 3. Με τα δεδομένα αυτά, η πρόβλεψη του μοντέλου είναι σαφώς μη ικανοποιητική, κάτι που αντικατοπτρίζεται τόσο στην ποιοτική εικόνα του προβλεπόμενου ρυθμού αποπτητικοποίησης ιδιαίτερα σε υψηλότερες θερμοκρασίες > 350°C, όσο και στην τιμή της απόκλισης (7.9%). Η αντίστοιχη πρόβλεψη του τροποποιημένου μοντέλου IPR είναι σαφώς ανώτερη (ποιοτικά αντικατοπτρίζεται στο Διάγραμμα 5.31γ), με τυπική απόκλιση 4.0%.

Πίνακας 5.39. Τιμές κινητικών παραμέτρων (E σε kJ/mol, A σε s⁻¹) για διάφορα είδη λιγνοκυτταρικής βιομάζας στη βιβλιογραφία.

Συγγραφέας/εις	Είδος Βιομάζας	Ημικυτταρίνη	Κυτταρίνη	Λιγνίνη
Varhegyi et.al (1997)	Κυτταρίνη Avicel PH-105, Μέση τιμή 50 δειγμάτων βιομηχανικής κυτταρίνης Λιγνίνη από ξυλώδη δείγματα Φυτική βιομάζα	 E=105-111	E= 238±10 logA=18.1-18.5 E _{av} =221±16 E=195-213	 E=34-65 logA=0.3-3
Antal et.al, 1998	Κυτταρίνη Avicel PH-105 Κυτταρίνη CF11 Κυτταρίνη Whatman filter paper Κυτταρίνη Millipore filter pulp		E=234-244 logA=17.6-18.9 E=209-249 logA=14.5-18.5 E=243-253 logA=17.0-18.5 E=191-198 logA=13.4-14.2	
Gronli et.al,1999	Κυτταρίνη Avicel PH-105,		E _{av} =244	
Orfao et.al, 1999	Ξύλο, φλοιός πεύκου, Ευκάλυπτος	E=48.5-88.4 logA=1.6-5.7	E=201±7 logA=15.05	E=18.1-20.4 logA=-1.9 έως -1.6
Helsen et.al, 2000	Ξύλο πεύκου	E=116.5 logA=7.9	E=285.7 logA=21.3	E=44.1 logA=0.75
Gronli et.al, 2002	Εννέα ξυλώδη δείγματα (μέση τιμή)	E=100 logA=6.51	E=236 logA=17.56	E=46 logA=0.59
Manya et.al, 2003	Κυτταρίνη Avicel PH-105 Υπολειμματική ξυλώδης βιομάζα (από πάρκα και κήπους)	 E=196.9 logA=15.7±0.1	E=243 logA=18.0 E=245.7 logA=18±0.1	 E=51.4-57.5 logA=2.1-10.1 (n=1 ή n≠1)
Branca et.al, 2005	Ξύλο οξιιάς	E=147 logA=11.4	E=193 logA=14.1	E=181 logA=12.3

Πίνακας 5.39. (συνέχεια)

Συγγραφέας/εις	Είδος Βιομάζας	Ημικυτταρίνη	Κυτταρίνη	Λιγνίνη
Radmanesh et.al, 2006	Κυτταρίνη Avicel PH-105		E=270 logA=21.5	
	Ξύλο οξιάς	E=133 logA=10.2	E=192 logA=13.9	E=87 logA=3.1
	Φλοιός ρυζιού	E=129 logA=9.9	E=184 logA=13.4	E=64 logA=1.8
Skodras et.al, 2006	Πυρηνόξυλο	E=108.9 A=2.8·10 ⁸	E=130.8 A=2.7·10 ⁹	E=46.1 A=9.7
Lapuerta et.al, 2007	Κλαδοδέματα ελιάς Κλαδοδέματα πεύκου	E=65.8-67.5 logA=4.4 E=65.4-67.0 logA=4.4		E=39.2-41.4 logA=4.4 E=39.2-41.4 logA=4.4
Grammelis et.al, 2008	Αγριαγγινάρα	E=73.2-115.1 logA=4.95-9.2	E=95.2-135.7 logA=6.2-9.9	E=54.5-72.8 logA=1.6-3.0
Vamvuka et.al, 2009	Χαρτοπολτός	E=107.1 logA=7.3	E=228.5 logA=16.9	E=28.1 logA=-0.86
Pantoleonos et.al, 2009	Πυρηνόξυλο	E=115.8 logA=8.9	E=142.8 logA=10.4	E=41.2 logA=0.3
Vamvuka et.al, 2010	Switchgrass	E=121.6-161.0 logA=9.0-12.3	E=109-216 logA=7.9-15.4	E=37-54 logA=0.03-1.4
Skreiberg et.al, 2011	Πελέτες ξύλου	E=90.6 logA=5.53	E=287.9 logA=22.04	E=21.6 logA=-2.05
	Ξύλο κατεδα- φίσεως (chips)	E=83.2 logA=4.88	E=239.7 logA=18.02	E=29.1 logA=-1.55
	Χαρτί πολυτελείας	E=108.1 logA=6.93	E=314.2 logA=24.63	E=34.2 logA=-0.871
Conesa et.al, 2011	Υπολείμματα αστικών και αγροτικών κλαδοδεμάτων	E=130.5 logA=10.4 n=1.15	E=295.9 logA=7.7 n=2.90	E=102.5 logA=11.0 n=9.48
	Δασικά υπολείμματα/ κλαδοδέματα	E=103.2 logA=2.7 n=1.27	E=199.3 logA=14.8 n=1.17	E=125.86 logA=10.4 n=4.66
Amutio et.al, 2013	Δασικά υπολείμματα	E=95-99 logA=7.3-7.6	E=153-161 logA=11.3-11.9	E=24-32 logA=-0.6-0.02
Couce et.al, 2014	Ξύλο οξιάς	E=122.5-179.3 logA=9.0-14.4 n=1-3.7	E=177.4-190.2 logA=11.82-13.39 n=0.7-1	E=70.8-211.4 logA=1.74-15.09 n=1-3.46
	Πεύκο	E=116-149.8 logA=8.07-11.21 n=1	E=146-174.9 logA=9.71-12.26 n=0.59-1	E=34.3-186.6 logA=-0.03-11.5 n=1-2.78
Garcia et.al, 2014	Ελαιοπυρήνας	E=198.7 logA=14.3 n=6.3	E=129.2 logA=9.6 n=0.5	E=65.7 logA=4.8 n=1

*όπου δεν αναφέρεται, η τιμή της τάξης αντίδρασης είναι μονάδα. Η εξαγωγή των τιμών βασίζεται στο μοντέλο IPR

Μη ξυλώδης βιομάζα

Περιορισμένος αριθμός δεδομένων υπάρχει στη βιβλιογραφία σχετικά με τη μοντελοποίηση της κινητικής της πυρόλυσης για τα ζωικά απόβλητα τύπου MBM (αγγλ. “meat and bone meal”) με την όποια βιβλιογραφία να επικεντρώνεται χρονικά κατά την προηγούμενη δεκαετία (Conesa et.al., 2003; Ayllon et.al., 2005; Skodras et.al., 2007), ενώ ο αριθμός είναι λίγο μεγαλύτερος για την περίπτωση ιλύος βιολογικού καθαρισμού, αγγλ. “sewage sludge” (Calvo et.al, 2004; Font et.al., 2005; Scott et.al., 2006; Thipkhunthod et.al., 2007; Barneto et.al., 2009). Υπάρχει επίσης ένας αριθμός αναφορών για μοντελοποίηση κινητικής πυρόλυσης (με μεθόδους που χρησιμοποιούν ελαχιστοποίηση αντικειμενικής συνάρτησης που εμπεριέχει συμβολή ψευδοσυστατικών) σε διαφορετικά κλάσματα αστικών στερεών απορριμμάτων (MSW) ή/και μίγματα με διάφορες βιομάζες (Garcia et.al., 1995; Sorum et.al., 2001; Becidan et.al., 2007; Grammelis et.al., 2009; Lai et.al., 2011), ενώ δεν υπάρχουν καθόλου δεδομένα κινητικής πυρόλυσης για την ιλύ που προέρχεται από ζώα, καθώς και για τα στέμφυλα.

Για τα δείγματα των ζωικών αποβλήτων CF, της λυματολάσπης CF και της λυματολάσπης E.E.Λ.Χ. της διατριβής απαιτήθηκε η υιοθέτηση έως και τεσσάρων ψευδοσυστατικών για την ακριβή περιγραφή της πυρόλυσης, κάτι που θεωρείται λογικό, λαμβάνοντας υπόψη τη μεγαλύτερη χημική πολυπλοκότητα των δειγμάτων αυτών (βλ. και Ενότητα 4.1.1.2). Η υιοθέτηση αυτού του αριθμού ψευδοσυστατικών (ή ακόμα και 5 σε λίγες περιπτώσεις) απαντάται επιπλέον στη βιβλιογραφία (ενδεικτικά: Ayllon et al., 2005; Skodras et al., 2007; Thipkhunthod et al., 2007; Barneto et al., 2009).

Στα Διαγράμματα 5.28.δ-η αποτυπώνεται, συναρτήσει της θερμοκρασίας, το προφίλ του πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισμένου από το τροποποιημένο μοντέλο ρυθμού αποπτητικοποίησης για τα μη ξυλώδη δείγματα της διατριβής, βάσει των παραμέτρων που προέκυψαν από ταυτόχρονη προσαρμογή στους πέντε ρυθμούς θέρμανσης 5, 10, 20, 30, 40K/min. Το προφίλ αποπτητικοποίησης των επιμέρους ψευδοσυστατικών, όπως προέκυψε από την επεξεργασία του μοντέλου για ενδεικτικό ρυθμό θέρμανσης 10K/min, αποτυπώνεται στα ίδια Διαγράμματα. Οι τιμές των κινητικών παραμέτρων, σε συνδυασμό με αυτές της απόκλισης πειραματικών και θεωρητικών, από το μοντέλο, δεδομένων δίνονται στους Πίνακες 5.40 και 5.41 αντίστοιχα. Ομοίως με τα ξυλώδη δείγματα, στα Διαγράμματα 5.31δ-η, και 5.32δ-η, καθώς και στον Πίνακα 5.41, παρουσιάζονται οι προβλέψεις του μοντέλου για συνθήκες ενός βηματικού (stepwise) θερμοκρασιακού προγράμματος και ενός προγράμματος με ρυθμό θέρμανσης 60K/min. Τόσο τα αποτελέσματα της προσαρμογής, όσο και τα αποτελέσματα της πρόβλεψης βάσει του τροποποιημένου μοντέλου IPR, είναι πολύ ικανοποιητικά και για τα μη ξυλώδη δείγματα με μέγιστη απόκλιση 4.5%, (στα αποτελέσματα προσαρμογής) και 4.6% (στα αποτελέσματα πρόβλεψης). Οι μέγιστες αποκλίσεις σε κάθε περίπτωση καταγράφηκαν για το δείγμα

των στέμφυλων, ενώ για όλα τα υπόλοιπα δείγματα, και σχεδόν για όλες τις περιπτώσεις είτε προσαρμογής, είτε πρόβλεψης, η απόκλιση δεν ξεπέρασε το 3.8%.

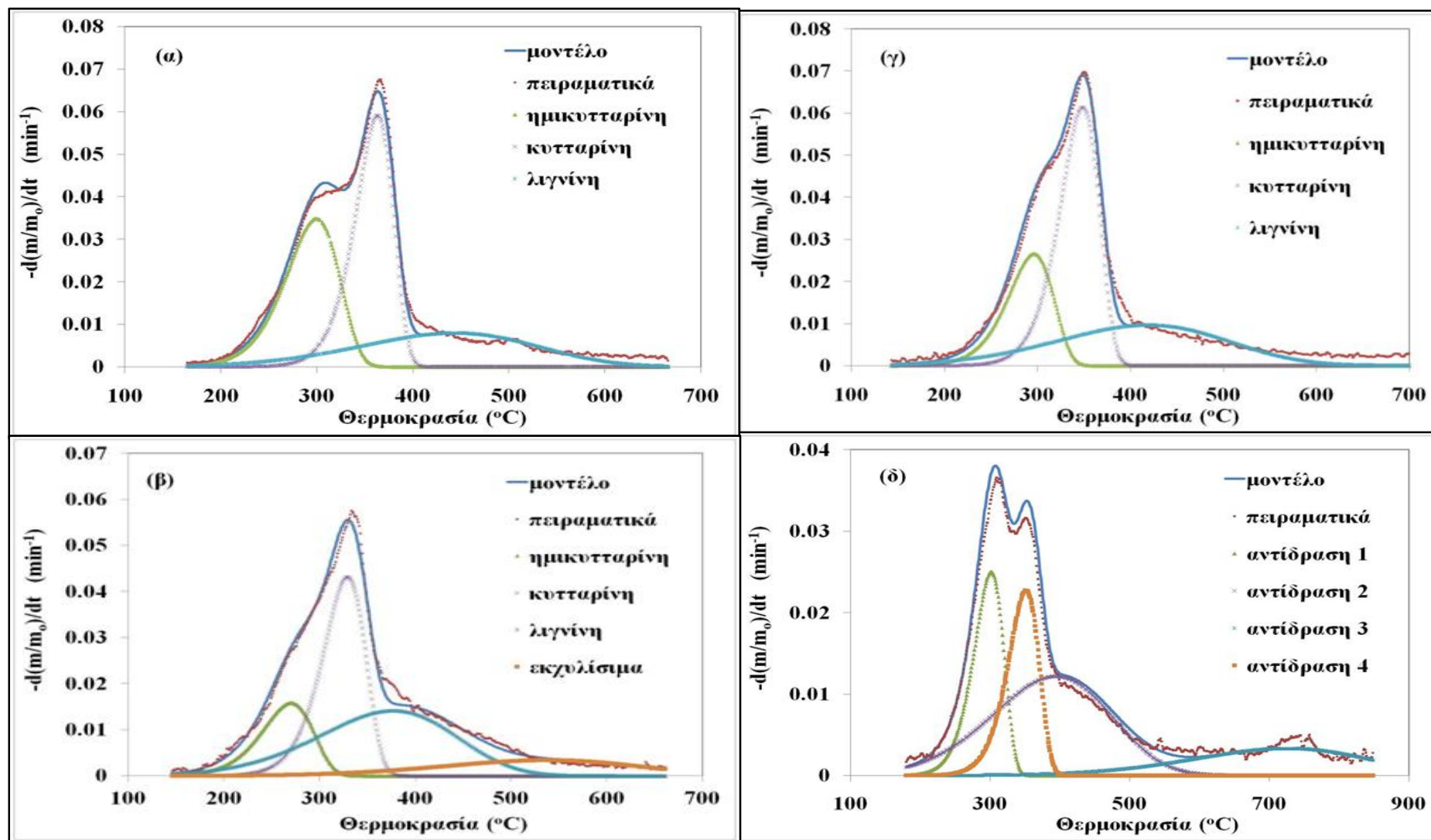
Πιο συγκεκριμένα, σε ότι αφορά το δείγμα των ζωικών αποβλήτων MBM, τα κύρια στάδια της αποπτητικοποίησης καταγράφηκαν, όπως παρατηρείται στο Διάγραμμα 5.29στ, στις θερμοκρασιακές ζώνες 180-400°C και 270-440°C, φαινόμενο που έχει επίσης παρατηρηθεί από άλλο ερευνητή (Skodras, 2007), ενώ η τέταρτη ζώνη αποδόμησης που διακρίνεται κυρίως μετά τους 500°C (έως περίπου τους 750°C) αποδίδεται στην πυρόλυση του κλάσματος των περιεχόμενων στο δείγμα οστών των ζώων (Chaalal, 2003; Purevsuren et al., 2004) με τη συμβολή και διαφόρων πρωτεϊνικών ομάδων στους συνδετικούς ιστούς των ζώων ή φωσφολιπιδίων που εντοπίζονται στο κλάσμα αυτό (Becidan, 2007).

Σε ότι αφορά στα δύο δείγματα λυματολάσπης, E.E.Λ.X και CF (Διάγραμμα 5.29δ,ε) μπορούν να παρατηρηθούν κατά τη μοντελοποίηση σαφείς ομοιότητες μεταξύ τους, τόσο σε ό,τι αφορά τις κινητικές παραμέτρους, όσο και στο προφίλ αποπτητικοποίησης των επιμέρους ψευδοσυστατικών. Η ενέργεια ενεργοποίησης ανά ψευδοσυστατικό δε διαφέρει μεταξύ των δύο δειγμάτων περισσότερο από 14kJ/mol, ενώ και ο προεκθετικός παράγοντας είναι της ίδιας τάξης μεγέθους. Παρόμοια ισχύουν για το συντελεστή a_i ανά ψευδοσυστατικό μεταξύ των δύο δειγμάτων ιλύος, ενώ και η συμβολή κάθε ζώνης αποδόμησης στη συνολική αποπτητικοποίηση, όπως αυτή εκφράζεται από το c_i , κυμαίνεται σε παρόμοια επίπεδα. Σε ότι αφορά στο προφίλ αποπτητικοποίησης των επιμέρους ψευδοσυστατικών, τόσο το εύρος των τριών πρώτων ζωνών αποπτητικοποίησης, όσο και αυτό των αντίστοιχων τιμών των κινητικών παραμέτρων, παραπέμπουν στη λιγνοκυτταρική φύση των ψευδοσυστατικών που συνιστούν τα δύο δείγματα, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από άλλους δύο ερευνητές (Thipkhunthod et.al., 2007; Barneto et.al., 2009). Οι Thipkhunthod et.al., 2007, εξήγησαν επίσης τη διασύνδεση του πρώτου ημικυτταρινικής φύσης ψευδοσυστατικού με την ύπαρξη πρωτεϊνών πολύπλοκης δομής, που είναι παρούσες στα βακτήρια τέτοιων δειγμάτων ιλύος. Συνέδεσαν, επιπλέον, την ύπαρξη των υδατανθράκων και των λιπών σε τέτοιου είδους δείγματα με τη δεύτερη ζώνη αποδόμησης, που αντιστοιχεί στο ψευδοσυστατικό κυτταρινικής φύσης. Η τέταρτη ζώνη αποδόμησης μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη διαφόρων εκχυλίσμων συστατικών όπως είναι τα λιπίδια (Thipkhunthod et.al., 2007; Marcilla et.al., 2009, Kebelmann et.al., 2013), οι υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους (κηροί) αλλά και πρωτεϊνικά συστατικά όπως πολυπεπίδια και αμινοξέα (Giuntoli et.al., 2009) καθώς και άλλα μη αναγνωρίσιμα συστατικά. Οι Barnetto et.al., 2009, εξήγησαν τη θερμική αποδόμηση, τόσο της φρέσκιας, όσο και της κομποστοποιημένης ιλύος, χρησιμοποιώντας τέσσερα κύρια κλάσματα αποδόμησης με παρόμοια σύσταση με αυτή της λιγνοκυτταρικής βιομάζας: χαμηλής σταθερότητας οργανικό, ημικυτταρινικό, κυτταρινικό και λιγνινικό-πλαστικό κλάσμα. Τέλος, οι Conesa et.al., 1997 και Font et.al., 2005 εξηγούν την πυρόλυση της ιλύος ως άθροισμα τριών ανεξάρτητων ζωνών αποδόμησης, που αντιστοιχούν στο βιοαποδομήσιμο οργανικό κλάσμα (το οποίο και συσχετίζουν με την ημικυτταρινική

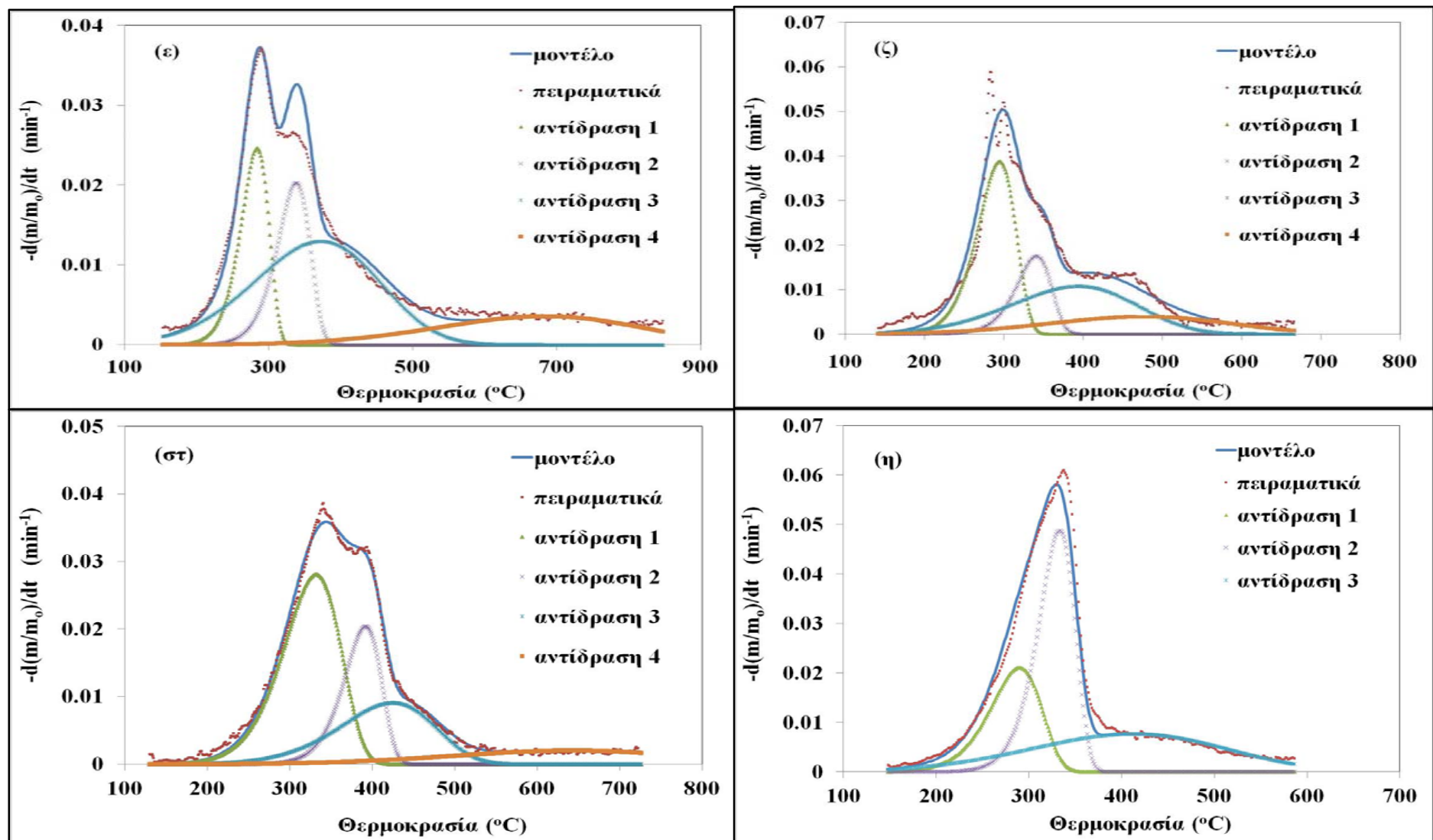
φύση του πρώτου ψευδοσυστατικού), σε συστατικά που περιλαμβάνουν νεκρά βακτήρια-κύτταρα και κάποια κυτταρινικά συστατικά και στο μη βιοαποικοδομήσιμο-πολυμερικό κλάσμα ενώσεων. Η τάξη αντίδρασης για την αποδόμηση των ψευδοσυστατικών, υπολογίστηκε σε αρκετές περιπτώσεις, πολύ πάνω από τη μονάδα, ακόμα και εκτός φυσικά αποδεκτών ορίων (π.χ. 10.23) γεγονός που, κατά τους Font et.al., 2005 καταδεικνύει ότι ένα κλάσμα-ψευδοσυστατικό αποτελείται/εμπεριέχει πολλά περισσότερα από ένα απλούστερα συστατικά.

Σε ό,τι αφορά στο δείγμα των στέμφυλων, η κινητική ανάλυση της πυρόλυσής τους αναδεικνύει την ύπαρξη ψευδοσυστατικών με κινητικές σταθερές (Πίνακας 5.40) και αντίστοιχα εύρη θερμοκρασιών αποπτητικοποίησης (Διάγραμμα 5.29), κοντά σε αυτά της ημικυτταρίνης, κυτταρίνης και λιγνίνης. Κατά συνέπεια, τα στέμφυλα θα πρέπει να θεωρηθεί ότι περιέχουν ομάδες ενώσεων λιγνοκυτταρικής φύσης. Η ύπαρξη, άλλωστε, ημικυτταρινικών και κυτταρινικών ενώσεων καθώς και άλλων υδατοδιαλυτών, όπως μονοσακχαρίτες, πρωτεΐνες, ταννίνες (συγκραταλέγονται διάφορες φαινολικές ενώσεις), αλλά και εκχυλίσμων σε διχλωρομεθάνιο, έχει καταγραφεί σε χημική ανάλυση στην έρευνα των Mendes et.al., 2013, όπως έχει ήδη αναφερθεί και στην Ενότητα 5.2.2.

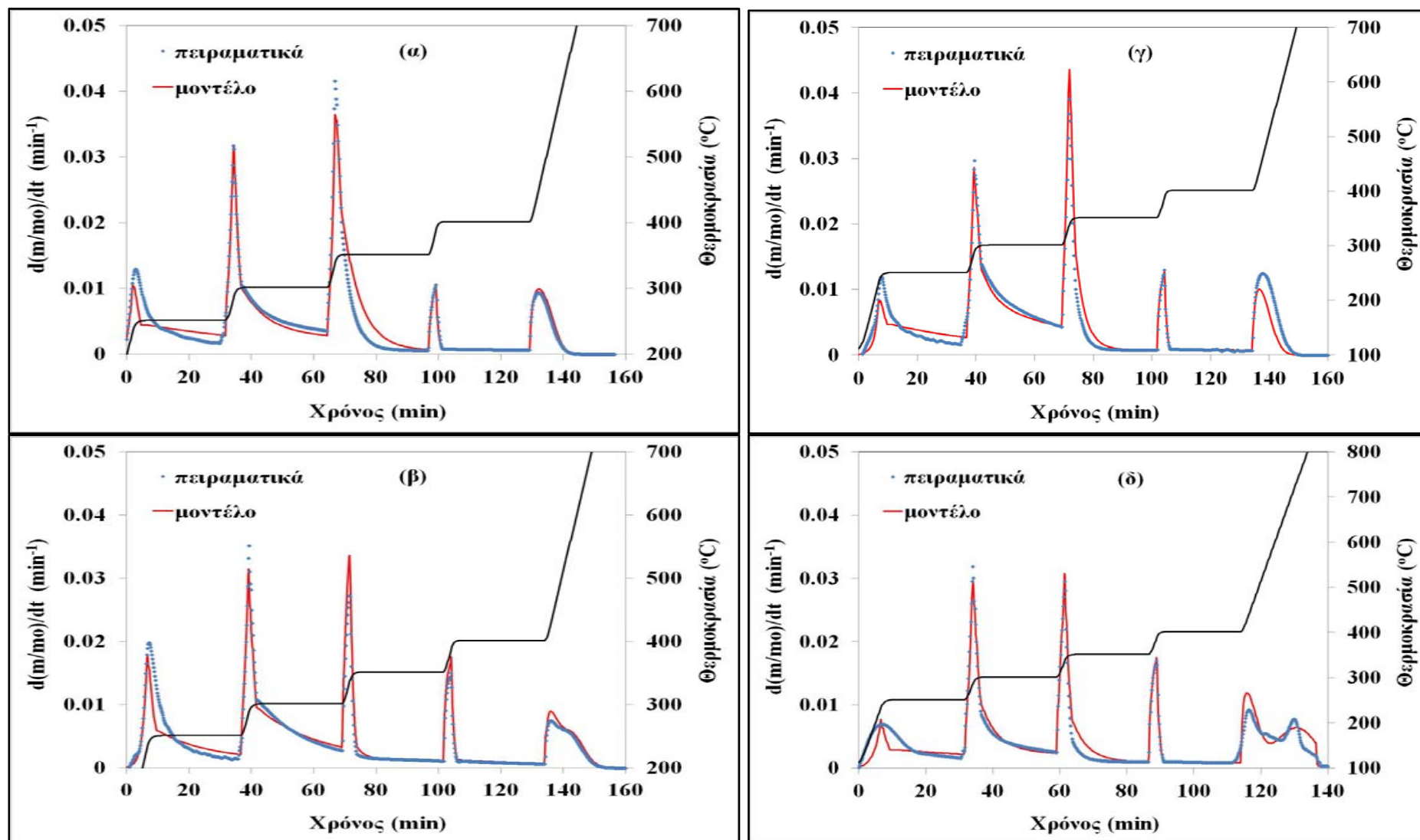
Σε ό,τι αφορά στο εξεταζόμενο κλάσμα των ΑΣΑ, μπορεί να παρατηρηθεί ότι το προφίλ αποπτητικοποίησης των τριών ψευδοσυστατικών, που απαιτήθηκαν για τη μοντελοποίηση της κινητικής πυρόλυσης, προσομοιάζει, ως προς το θερμοκρασιακό εύρος, αυτό της ημικυτταρίνης, κυτταρίνης και λιγνίνης των ξυλωδών δειγμάτων. Οι αντίστοιχες τιμές των κινητικών παραμέτρων των τριών ψευδοσυστατικών (συμπεριλαμβανομένου και του a_i για την εξάρτηση από το ρυθμό θέρμανσης) είναι επίσης συγκρίσιμες με αυτών των συστατικών. Το γεγονός αυτό είναι εξηγήσιμο με βάση τη σύσταση του εξεταζόμενου κλάσματος των ΑΣΑ, που κυριαρχείται από υλικά περιέχοντα ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη (Ενότητα 3.1, Ενότητα 5.4.3). Η χαρακτηριστική έντονη ύπαρξη ζώνης αποδόμησης μεταξύ 400°C και 500°C των περιεχόμενων πλαστικών (διαφόρων ειδών πολυαιθυλενίου) σε κλάσματα ΑΣΑ άλλων ερευνών (Sorum et.al., 2001; Grammelis et.al., 2009) δεν εντοπίζεται στο υπό εξέταση κλάσμα των ΑΣΑ από το οποίο έχουν αφαιρεθεί με χειροδιαλογή τα πλαστικά, ενώ και η ανάλυση TG/MS (Ενότητα 5.4) δεν υποδεικνύει την έκλυση ενώσεων χλωρίου στη θερμοκρασιακή αυτή ζώνη.



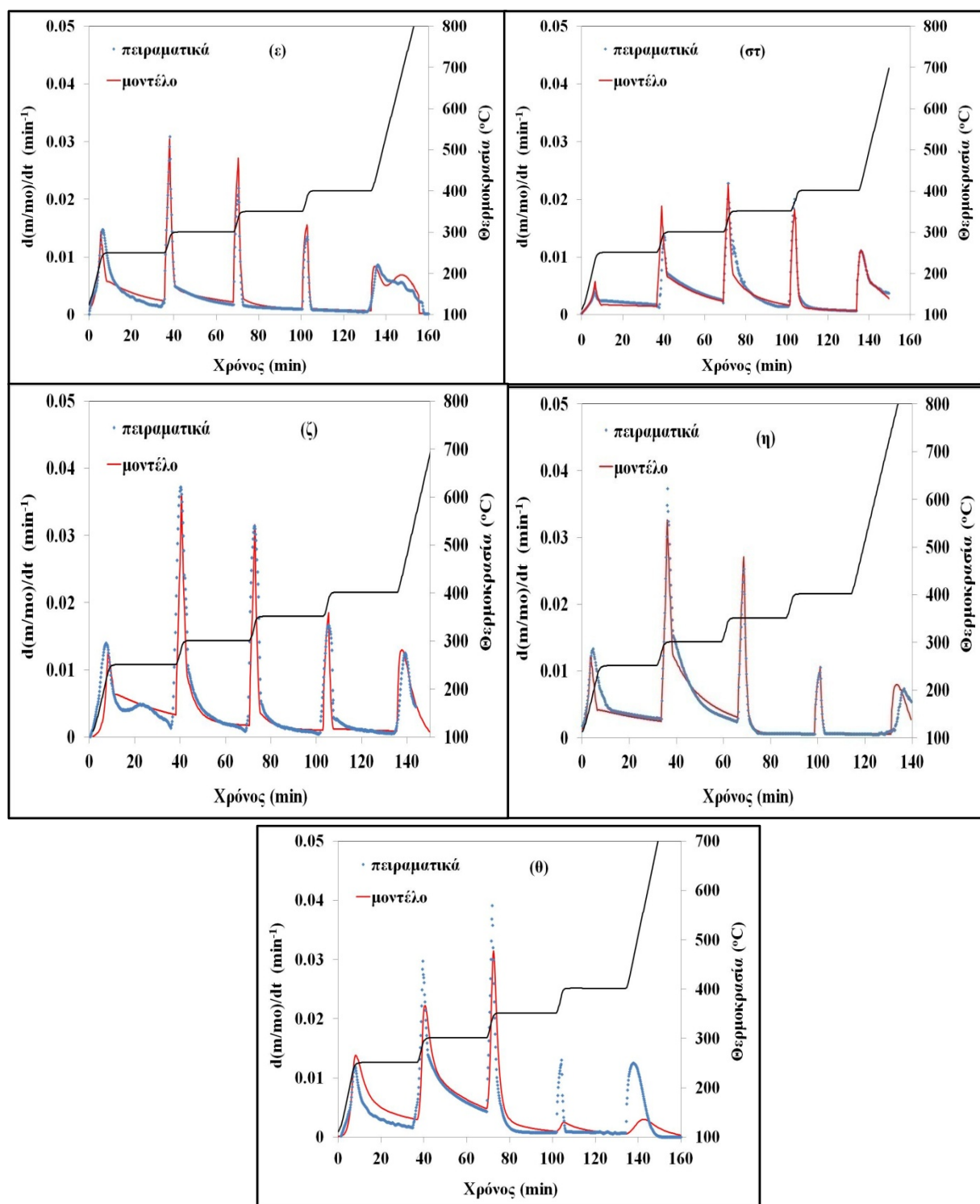
Διάγραμμα 5.28. Θεωρητικός και πειραματικός ρυθμός αποπτητικοποίησης στους 10K/min για τα δείγματα (α) κλαδιά ελιάς, (β) πυρηνόξυλο, (γ) κληματίδες, (δ) λυματολάσπη CF



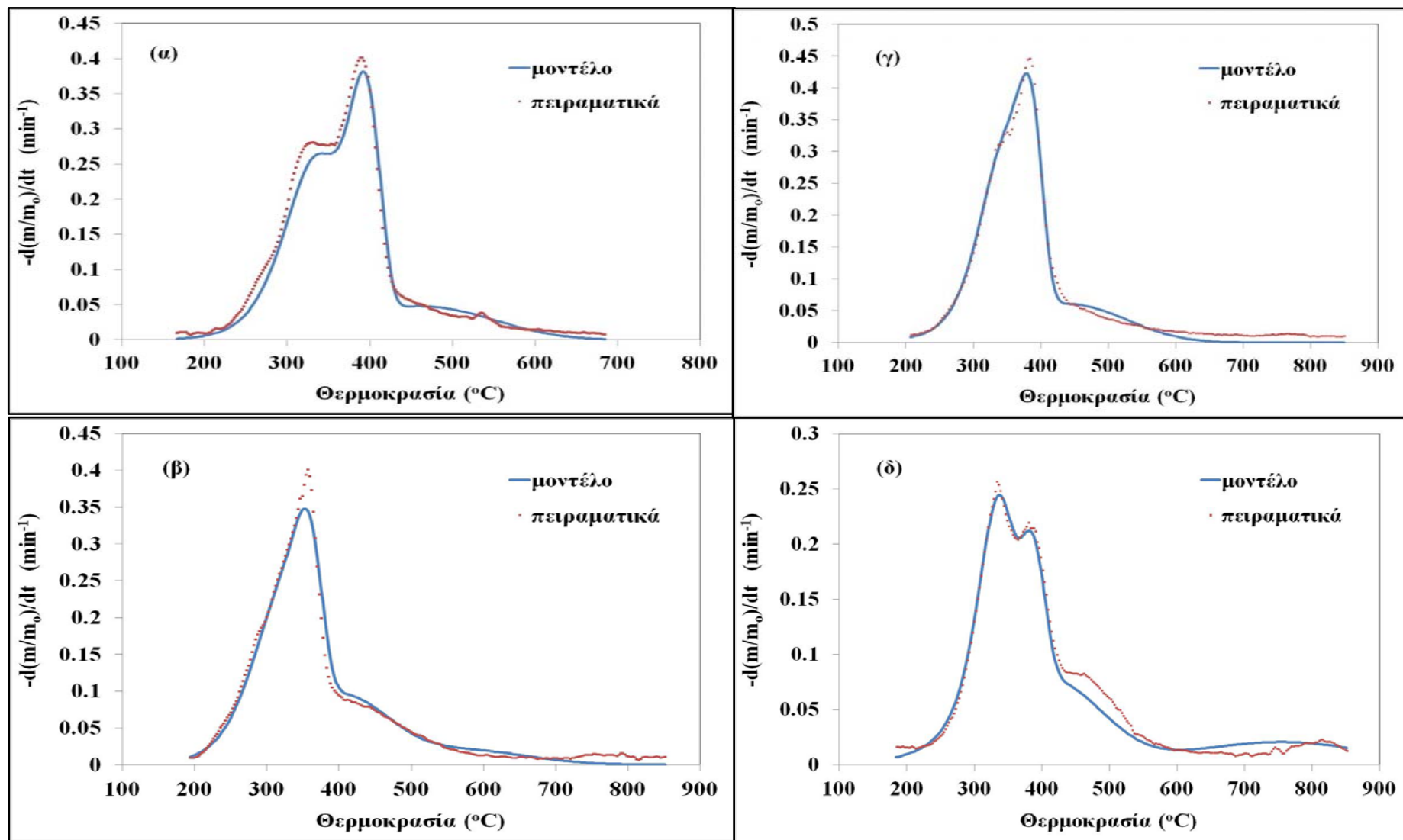
Διάγραμμα 5.29. Θεωρητικός (τροποποιημένο μοντέλο IPR) και πειραματικός ρυθμός αποπτητικοποίησης στους 10K/min για τα δείγματα (ε) λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ., (στ) ζωικά απόβλητα CF, (ζ) κληματίδες, (η) ΑΣΑ [260]



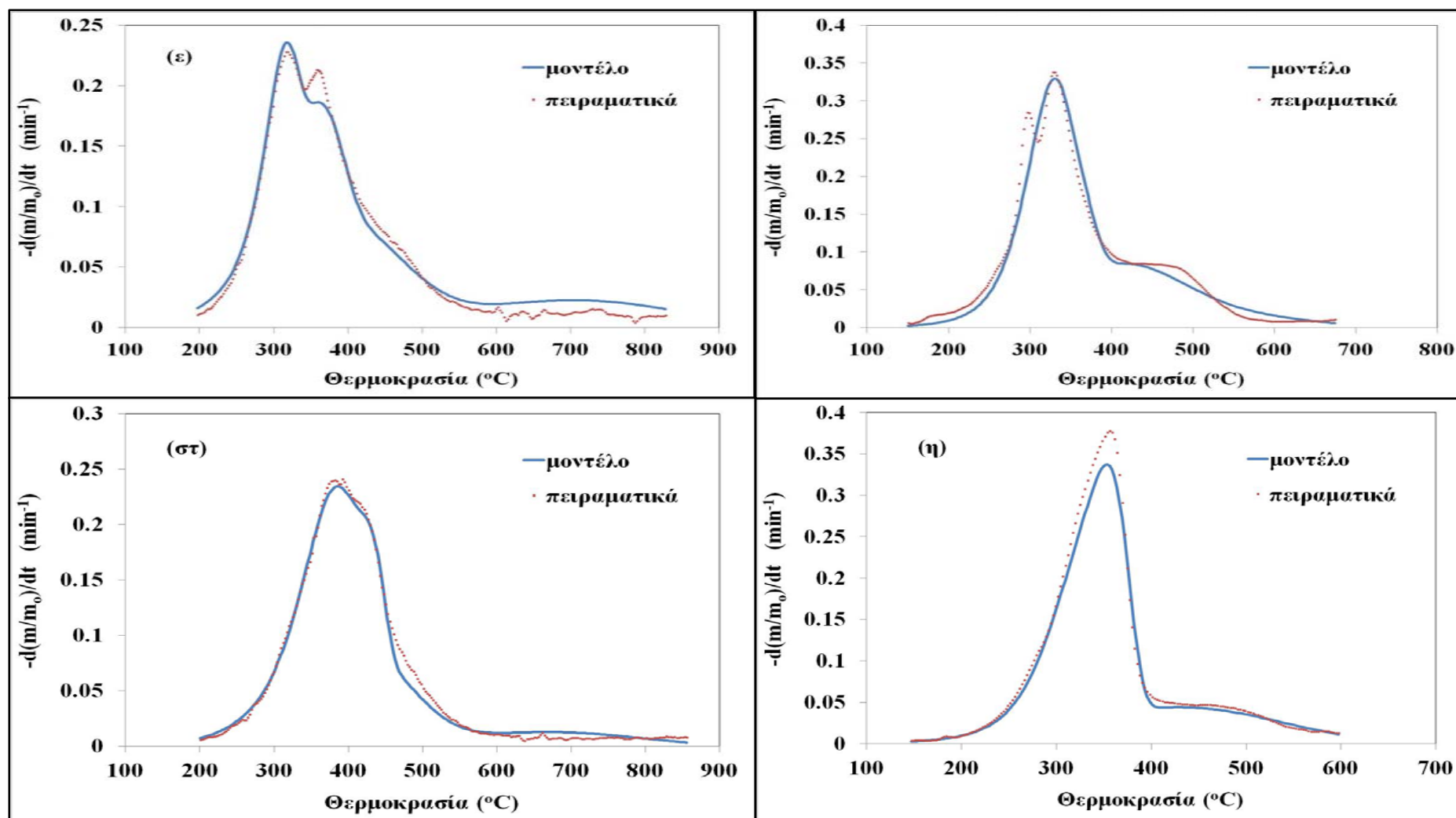
Διάγραμμα 5.30. Θεωρητικός και πειραματικός ρυθμός αποπτητικοποίησης σε θερμοκρασιακές συνθήκες βηματικού (stepwise) προγράμματος για τα δείγματα (α) κλαδιά ελιάς, (β) πυρηνόξυλο, (γ) κληματίδες, (δ) λυματολάσπη CF



Διάγραμμα 5.31. Θεωρητικός (τροποποιημένο IPR) και πειραματικός ρυθμός αποπτητικοποίησης σε θερμοκρασιακές συνθήκες βηματικού (stepwise) προγράμματος για τα δείγματα (ε) λυματολάσπη E.E.Λ.X., (στ) ζωικά απόβλητα CF, (ζ) στέμφυλα, (η) ΑΣΑ, (θ) κληματίδες με χρήση του απλού μοντέλου IPR



Διάγραμμα 5.32. Θεωρητικός (τροποποιημένο μοντέλο IPR) και πειραματικός ρυθμός αποπτητικοποίησης σε ρυθμό θέρμανσης 60K/min για τα δείγματα (α) κλαδιά ελιάς, (β) πυρηνόξυλο, (γ) κληματίδες, (δ) λυματολάσπη CF



Διάγραμμα 5.33: Θεωρητικός (τροποποιημένο μοντέλο IPR) και πειραματικός ρυθμός αποπτητικοποίησης σε ρυθμό θέρμανσης 60K/min για τα δείγματα (ε) λυματολάσπη E.E.Λ.X, (στ) ζωικά απόβλητα CF, (ζ) στέμφυλα, (η) ΑΣΑ

Πίνακας 5.40. Κινητικές παράμετροι για τα δείγματα των βιομαζών σύμφωνα με το τροποποιημένο μοντέλο IPR.

Κινητικές Παράμετροι	Κλαδιά ελιάς	Πυρηνόξυλο	Κληματίδες	Λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ	Λυματολάσπη CF	Ζωικά Απόβλητα CF	Στέμφυλα	ΑΣΑ
$E_1(\text{kJ/mol})$	94.5	87.5	106.5	130.0	125.8	83.9	108.9	92.1
$A_{01}(\text{min}^{-1})$	$5.00 \cdot 10^7$	$3.39 \cdot 10^7$	$1.13 \cdot 10^9$	$4.8 \cdot 10^{11}$	$6.26 \cdot 10^{10}$	$1.77 \cdot 10^6$	$2.07 \cdot 10^9$	$4.1 \cdot 10^7$
a_1	0.46	0.44	0.31	0.22	0.30	0.44	0.32	0.48
C_1	0.25	0.11	0.17	0.12	0.14	0.25	0.24	0.15
$E_2(\text{kJ/mol})$	168.3	132.1	149.6	133.2	143.5	159.6	140.0	152.5
$A_{02}(\text{min}^{-1})$	$2.09 \cdot 10^{13}$	$4.91 \cdot 10^{10}$	$1.02 \cdot 10^{12}$	$4.7 \cdot 10^{10}$	$2.27 \cdot 10^{11}$	$1.02 \cdot 10^{12}$	$1.02 \cdot 10^{11}$	$3.5 \cdot 10^{12}$
a_2	0.19	0.42	0.22	0.34	0.28	0.17	0.56	0.30
C_2	0.30	0.25	0.34	0.12	0.13	0.12	0.10	0.25
$E_3(\text{kJ/mol})$	41.1	44.1	38.1	34.7	38.4	65.2	41.7	31.8
$A_{03}(\text{min}^{-1})$	$1.21 \cdot 10^1$	$5.99 \cdot 10^1$	$9.03 \cdot 10^0$	$8.16 \cdot 10^0$	$1.22 \cdot 10^1$	$1.96 \cdot 10^3$	$2.5 \cdot 10^1$	$2.7 \cdot 10^0$
a_3	0.90	0.87	0.90	0.90	0.94	0.80	0.92	0.90
C_3	0.18	0.25	0.22	0.28	0.25	0.13	0.21	0.20
$E_4(\text{kJ/mol})$	-	47.4	-	46.6	59.1	43.0	35.6	-
$A_{04}(\text{min}^{-1})$	-	$1.20 \cdot 10^1$	-	$2.72 \cdot 10^0$	$1.20 \cdot 10^1$	$2.22 \cdot 10^0$	$2.7 \cdot 10^0$	-
a_4	-	0.91	-	0.90	0.86	0.90	0.92	-
C_4	-	0.09	-	0.13	0.10	0.07	0.11	-

(*) για τα ξυλώδη δείγματα οι δείκτες των κινητικών παραμέτρων αντιστοιχούν ως εξής: 1. ημικυτταρίνη, 2.κυτταρίνη, 3.λιγνίνη, 4.εκχυλίσμα

Πίνακας 5.41. Απόκλιση (%) κατά την ταυτόχρονη προσαρμογή του τροποποιημένου μοντέλου IPR στα πειραματικά σημεία πέντε ρυθμών θέρμανσης και κατά την πρόβλεψη σε δύο διαφορετικά θερμοκρασιακά προγράμματα εκτός των συνθηκών προσαρμογής

	ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΒΙΟΜΑΖΩΝ							
Θερμοκρασιακό Πρόγραμμα (K/min)	Κλαδιά ελιάς	Πυρηνόξυλο	Κληματίδες	Λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ	Λυματολάσπη CF	Ζωικά Απόβλητα CF	Στέμφυλα	ΑΣΑ
5	3.3	3.4	3.2	4.2	2.4	2.6	4.5	3.3
10	2.3	2.2	2.8	4.0	3.1	1.8	3.9	3.3
20	2.3	3.7	3.0	2.9	1.4	2.2	3.5	1.8
30	2.6	2.5	2.3	3.9	2.7	2.7	4.2	2.8
40	2.7	3.7	3.3	3.1	3.4	2.3	3.3	1.9
(Πρόβλεψη) 60K/min	3.8	3.3	2.4	4.1	3.3	2.5	4.6	3.6
(Πρόβλεψη) Βηματικό	3.8	3.8	4.0	3.6	4.0	4.1	4.3	3.9

5.6.2. Μοντελοποίηση και Κινητικές Παράμετροι των Δειγμάτων με το Μαθηματικό Μοντέλο των Κατανεμημένων Ενεργειών Ενεργοποίησης (DAEM)

Στον Πίνακα 5.42 δίνεται μια βιβλιογραφική σύνοψη για τις τιμές των κινητικών παραμέτρων πυρόλυσης (μέση τιμή ενέργειας ενεργοποίησης E_0 , προεκθετικός παράγοντας A και απόκλιση σ των επιμέρους ψευδοσυστατικών) διαφόρων δειγμάτων βιομάζας, όπως αυτές προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου DAEM. Η εξαγωγή των κινητικών παραμέτρων του Πίνακα 5.42 έγινε σε όλες τις περιπτώσεις με τη μεθοδολογία της βέλτιστης ρύθμισης των παραμέτρων του μοντέλου για την προσαρμογή των θεωρητικών, βάσει μοντέλου, στα πειραματικά δεδομένα, σε ένα συγκεκριμένο, ή ταυτόχρονα, σε πολλαπλούς ρυθμούς θέρμανσης. Στη συντριπτική πλειοψηφία των βιβλιογραφικών αναφορών, έγινε χρήση της κατανομής Gauss για τις ενέργειες ενεργοποίησης των κλασμάτων των επιμέρους ψευδοσυστατικών, ενώ υπάρχουν και λίγες περιπτώσεις χρήσης της λογιστικής κατανομής (βλ. Πίνακα 5.42) ή της κατανομής Weibull (Lakshmanan et.al., 1994), για την περιγραφή τυχόν ασυμμετρίας στην κατανομή της αντιδραστικότητας των ψευδοσυστατικών (σκοπός που επιτυγχάνεται εν μέρει και με την παραμετροποίηση της τάξης αντίδρασης). Στη βιβλιογραφία απαντώνται, επίσης, περιπτώσεις παραλλαγής της βασικής κινητικής εξίσωσης του μοντέλου, με την ενσωμάτωση της εξάρτησης του προεκθετικού παράγοντα από τη θερμοκρασία (Mani et.al., 2009), ή/και την παραμετροποίηση της τάξης αντίδρασης (εν γένει υπόθεση n-οστής τάξης αντίδρασης και όχι ένα, Cai and Liu, 2008), αυξάνοντας όμως έτσι τον αριθμό των ήδη περισσότερων προς ρύθμιση, ως προς τα μοντέλα IPR, παραμέτρων/βαθμών ελευθερίας. Υπάρχουν επίσης περιπτώσεις (π.χ. Chen S.et.al., 2015), που εφαρμόστηκε το λεγόμενο διακριτό (district) μοντέλο DAEM, μια παραλλαγή της χρήσης του κλασσικού DAEM, κατά την οποία η συνάρτηση πιθανότητας των ενεργειών ενεργοποίησης δεν είναι συνεχής (όπως συμβαίνει στο κλασσικό μοντέλο DAEM με την Gauss) αλλά διακριτή, με αποτέλεσμα ο αριθμός των κλασμάτων αποδόμησης, και αντίστοιχα των παράλληλων αντιδράσεων, να είναι πεπερασμένος και όχι άπειρος. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, μοντελοποιήθηκαν οι κινητικές πυρόλυσης ή θέρμανσης παρουσία CO₂ διαφόρων ειδών βιομάζας, που περιέχονται σε αστικά απορρίμματα και για ορισμένα δείγματα απαιτήθηκε η υιοθέτηση άνω των 11, έως και 27 ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων.

Τέλος, υπάρχουν και κάποιες περιπτώσεις μοντελοποίησης, (Soria-Verdugo et.al., 2013 για ιλύ και πελέτες πεύκου, Bhavanam et.al., 2015 για αστικά απορρίμματα και διάφορα αγροτικά παραπροϊόντα, Sonobe et.al., 2008 για διάφορα αγροτικά παραπροϊόντα, Li et.al., 2009 για στελέχη καλαμποκιού), κατά τις οποίες η εξαγωγή των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου DAEM γίνεται με την προτεινόμενη μεθοδολογία των Miura και Maki (Miura and Maki, 1998), χωρίς τη μεθοδολογία της βέλτιστης προσαρμογής. Η μεθοδολογία αυτή απαιτεί πειραματικά δεδομένα για άνω των τριών ρυθμών θέρμανσης και ανήκει στην οικογένεια των μεθόδων των μοντέλων ίσης μετατροπής (isococonversional models), για τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των οποίων γίνεται λόγος στην Ενότητα 2.2.4. Η μεθοδολογία των

Miura-Maki επιτρέπει την εύρεση μέσα από συγκεκριμένα βήματα της συνάρτησης κατανομής της ενέργειας ενεργοποίησης συναρτήσει του βαθμού μετατροπής, $f(E)$ χωρίς να απαιτείται επομένως να υποθεθεί a-priori κάποια κατανομή, π.χ. η Gauss ή η λογιστική κατανομή κλπ. Η μεθοδολογία των Miura-Maki επιτρέπει επίσης, αντίστοιχα, την εύρεση της σχέσης προεκθετικού παράγοντα και βαθμού μετατροπής. Σε κάθε περίπτωση, όπως ισχύει και για όλα τα μοντέλα ίσου βαθμού μετατροπής στην περίπτωση IPR, απαιτείται η επαλήθευση των εξαγόμενων θεωρητικών δεδομένων, μετά από την ενσωμάτωση της ευρεθείσας $f(E)$ και $A(E)$ στη βασική εξίσωση DAEM, με τα αντίστοιχα πειραματικά. Στις περισσότερες αναφορές, η επαλήθευση αυτή γίνεται με πολύ καλά αποτελέσματα για τη σχέση βαθμού μετατροπής με το χρόνο ή τη θερμοκρασία, δεν γίνεται όμως και η αντίστοιχη διερεύνηση για την αντίστοιχη επαλήθευση των απαραίτητων δεδομένων της πρώτης παραγώγου δηλαδή δεδομένων ρυθμού μετατροπής συναρτήσει θερμοκρασίας (όπως συμβαίνει κατά τη μεθοδολογία της βέλτιστης προσαρμογής), που ενδιαφέρει για τις πρακτικές εφαρμογές μηχανικής και που ενέχει μεγαλύτερη ευαισθησία και πιθανότητα αποτυχίας. Επίσης, άλλοι ερευνητές (Cai et.al., 2014) επισημαίνουν τα σημαντικά σφάλματα που ενέχονται στον υπολογισμό της ορθής κατανομής ενεργειών ενεργοποίησης, βάσει της μεθοδολογίας Miura-Maki, για την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη (σε αντίθεση με τη λιγνίνη για την οποία η πρόβλεψη είναι καλή) προτρέποντας στην περαιτέρω συστηματική διερεύνηση για την πιστοποίηση της μεθόδου αυτής.

Από τη μελέτη της βιβλιογραφίας που αναφέρεται στον Πίνακα 5.42, αλλά και στην αμέσως προηγούμενη παράγραφο σχετικά με την εφαρμογή των μοντέλων DAEM, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

α) απουσιάζουν ή είναι ελάχιστα τα βιβλιογραφικά δεδομένα με τη χρήση του μοντέλου DAEM για δείγματα βιομάζας, όπως είναι αυτά που μελετώνται στην παρούσα διατριβή και ιδίως τα πέντε μη ξυλώδη είδη. Για ορισμένα δείγματα που υπάρχουν αναφορές, (π.χ. λυματολάσπη βιολογικού καθαρισμού ή αστικά απορρίμματα) η μεθοδολογία που ακολουθείται για την εξαγωγή των κινητικών παραμέτρων είναι αυτή των Miura-Maki και όχι της βέλτιστης προσαρμογής.

β) σε πολλές βιβλιογραφικές αναφορές κυριαρχεί η εξαγωγή των κινητικών παραμέτρων κατά τη μεθοδολογία της βέλτιστης προσαρμογής στα πειραματικά δεδομένα, για ένα συγκεκριμένο ρυθμό θέρμανσης (βλ. Πίνακα 5.42). Λιγότερες είναι οι αναφορές που κάνουν χρήση της μεθοδολογίας ταυτόχρονης προσαρμογής σε πολλαπλούς ρυθμούς θέρμανσης, ή/και βηματικά (stepwise) θερμοκρασιακά προγράμματα και όλες προέρχονται από τις επιστημονικές ομάδες των Varhegyi και Cai.

γ) όπως και στα μοντέλα IPR, παρατηρείται μεγάλη διασπορά στις τιμές των κινητικών παραμέτρων για ομοειδή δείγματα βιομάζας. Η διασπορά αυτή οφείλεται εν πολλοίς στο μαθηματικό αντισταθμιστικό φαινόμενο, όπως αυτό αναλύεται για την περίπτωση των DAEM στην Ενότητα 4.1.2.2. Σε ορισμένες (όχι όμως στην πλειοψηφία) από τις αναφορές, το φαινόμενο αυτό λαμβάνεται υπόψη, θέτοντας τον προεκθετικό παράγοντα σε μια συγκεκριμένη τιμή ή σε ένα στενό εύρος, βάσει της

θεωρίας της μεταβατικής κατάστασης (transition state theory), ενώ η βέλτιστη ταυτόχρονη προσαρμογή σε πολλαπλούς ρυθμούς θέρμανσης ή σε διαφορετικές εν γένει πειραματικές συνθήκες, επίσης συμβάλλει στην απάλειψη των επιδράσεων του φαινομένου αυτού (βλ. Πίνακα 5.42).

Κατά τις μοντελοποιήσεις κινητικής της πυρόλυσης των δειγμάτων της παρούσας διατριβής βάσει του αναπτυχθέντος μοντέλου DAEM, ακολουθήθηκε η μεθοδολογία που περιγράφεται στην Ενότητα 4.1.2.2 για την εύρεση κατάλληλων αρχικών τιμών, την ταυτόχρονη προσαρμογή σε πολλαπλούς ρυθμούς θέρμανσης και τον επιπρόσθετο περιορισμό στο εύρος τιμών του προεκθετικού παράγοντα, ώστε να απαλειφθούν όλες οι επιδράσεις του μαθηματικού αντισταθμιστικού φαινομένου. Με την απάλειψη αυτού του παράγοντα στρεβλωτικής επίδρασης στις τιμές των κινητικών παραμέτρων διασφαλίζεται, μεταξύ άλλων, και η δυνατότητα ορθής σύγκρισης των εξαγόμενων κινητικών παραμέτρων, τόσο μεταξύ των δειγμάτων όσο και με αυτές των βιβλιογραφικών δεδομένων, τουλάχιστον αυτών που θεωρούνται πιο αξιόπιστες, αφού λαμβάνουν υπόψη και θεραπεύουν τα προαναφερθέντα προβλήματα των μοντέλων DAEM.

Οι τελικές κινητικές παράμετροι των δειγμάτων της διατριβής καταγράφονται στον Πίνακα 5.43 και οι τιμές τους είναι εντός των ορίων που απαντώνται στη βιβλιογραφία για το μοντέλο DAEM και για παρόμοια δείγματα βιομάζας (βλ. Πίνακα 5.42). Στον Πίνακα 5.44 καταγράφονται οι τιμές της απόκλισης (βάσει της εξίσωσης 4.6) των θεωρητικά υπολογισμένων και των πειραματικών σημείων ρυθμού αποπτητικοποίησης, κατά την ταυτόχρονη προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα των πέντε ρυθμών θέρμανσης. Στα Διαγράμματα 5.34 και 5.35 αποτυπώνεται αντίστοιχα, συναρτήσεως της θερμοκρασίας και για ρυθμό 10K/min, το προφίλ του πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισμένου από το μοντέλο DAEM ρυθμού αποπτητικοποίησης για τα δείγματα της διατριβής, βάσει των παραμέτρων που προέκυψαν κατά τη μοντελοποίηση, με ταυτόχρονη προσαρμογή στους πέντε ρυθμούς θέρμανσης 5, 10, 20, 30, 40K/min. Το προφίλ αποπτητικοποίησης των επιμέρους ψευδοσυστατικών, όπως προέκυψε από την επεξεργασία του μοντέλου για ενδεικτικό ρυθμό 10K/min, περιλαμβάνεται επίσης στα ίδια γραφήματα. Όπως διαπιστώνεται, τόσο από τις τιμές των αποκλίσεων, όσο και από την σύγκριση των πειραματικών και θεωρητικών δεδομένων (Διαγράμματα 5.34 και 5.35) η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα είναι πολύ καλή με τη μέγιστη απόκλιση να καταγράφεται στο 4.7% για την περίπτωση του πυρηνόξυλου στους 40K/min.

Σε ότι αφορά όλα τα ξυλώδη δείγματα της διατριβής, απαιτήθηκαν τρία ψευδοσυστατικά για την περιγραφή και μοντελοποίηση, βάσει DAEM, της κινητικής της πυρόλυσης. Παρόμοια με την περίπτωση της μοντελοποίησης βάσει του τροποποιημένου μοντέλου IPR, το προφίλ αποπτητικοποίησης των επιμέρους ψευδοσυστατικών (ύψος, πλάτος, θερμοκρασιακό εύρος αποδόμησης) παραπέμπει σε αυτό της ημικυτταρίνης, κυτταρίνης και λιγνίνης, επιβεβαιώνοντας τη λιγνοκυτταρική

σύσταση των ξυλωδών αυτών βιομαζών, χωρίς φυσικά να αποκλείεται η συμπερίληψη και άλλων ομάδων συστατικών στις γνωστές αυτές ομάδες (lump) των ψευδοσυστατικών. Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης και της απόκλισης σ για κάθε ψευδοσυστατικό διακυμαίνονται σε μικρό εύρος μεταξύ των δειγμάτων (ημικυτταρίνη: $E=141.3-158.6\text{kJ/mol}$ και $\sigma=3.7-6.2\text{kJ/mol}$, κυτταρίνη: $E=174.7-208.7\text{kJ/mol}$ και $\sigma=0.01-0.02\text{kJ/mol}$, λιγνίνη: $217.9-237.9\text{kJ/mol}$ και $\sigma=33.3-42.6\text{kJ/mol}$), με εξαίρεση ίσως την ενέργεια ενεργοποίησης της κυτταρίνης, που υπολογίστηκε σχετικά μεγαλύτερη, στα 208.7kJ/mol . Επιπλέον, οι τιμές αυτές είναι σε συμφωνία με αυτές της βιβλιογραφίας για τα αντίστοιχα ψευδοσυστατικά (βλ. Πίνακα 5.42). Οι τιμές της απόκλισης σ σχετίζονται με το εύρος της κατανομής των ενεργειών ενεργοποίησης κάθε ψευδοσυστατικού και κατ' επέκταση με το θερμοκρασιακό εύρος αποδόμησης αυτού. Κατά αυτόν τον τρόπο, οι τιμές των αποκλίσεων συνάδουν με το γεγονός ότι η λιγνίνη παρουσιάζει το μεγαλύτερο εύρος αποδόμησης από τα δύο άλλα συστατικά, πολύ μεγαλύτερο από της ημικυτταρίνης, ενώ την κυτταρίνη χαρακτηρίζει η μικρή τιμή απόκλισης σ και το στενό θερμοκρασιακό εύρος αποδόμησης. Σχετικά με τις ευρεθείσες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης της ημικυτταρίνης και ιδιαίτερα της λιγνίνης, αξίζει να επισημανθεί ότι είναι εμφανώς υψηλότερες από αυτές που καταγράφονται στα μοντέλα IPR πρώτης ή n-οστής τάξης. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι τα μοντέλα DAEM που ενσωματώνουν την παράμετρο της τυπικής απόκλισης σ , δύνανται να περιγράψουν πλατιές και χαμηλού ύψους κορυφές για το ρυθμό αποπτητικοποίησης των ψευδοσυστατικών, χωρίς την υιοθέτηση χαμηλών τιμών στις ενέργειες ενεργοποίησης, όπως απαιτούν τα μοντέλα IPR. Αυτό οδηγεί σε ρεαλιστικότερες τιμές για τις ενέργειες ενεργοποίησης της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης (Varhegyi, 2011).

Αξίζει, επίσης, να επισημανθεί από τα ξυλώδη δείγματα η περίπτωση του πυρηνόξυλου που, όπως συμβαίνει σύμφωνα και με το τροποποιημένο μοντέλο IPR, χαρακτηρίζεται από την ασυνήθιστα παρατηρούμενη υψηλότερη συμβολή της λιγνίνης στη συνολική αποδόμηση του δείγματος, σε βάρος περισσότερο της κυτταρίνης. Ειδικά κατά τη μοντελοποίηση βάσει του μοντέλου DAEM, απαιτήθηκαν τρία και όχι τέσσερα, όπως στην περίπτωση του τροποποιημένου IPR ψευδοσυστατικά. Το τρίτο ψευδοσυστατικό της λιγνίνης μπορεί ασφαλώς να αποτελεί μια ευρύτερη ομάδα (lump) ενώσεων, που περιλαμβάνουν εκτός από τη λιγνίνη και άλλες ενώσεις ή ομάδες ενώσεων, όπως είναι τα εκχυλίσμα συστατικά που εξίσου χαρακτηρίζονται από πλατύ εύρος αποδόμησης (εξάλλου η ύπαρξη τέτοιας ομάδας επιβεβαιώνεται από το τέταρτο ψευδοσυστατικό κατά τη μοντελοποίηση βάσει του τροποποιημένου IPR), ή ακόμα και τη μερική συμβολή της κυτταρίνης ή και της ημικυτταρίνης (Varhegyi, 2011).

Σε ό,τι αφορά στα μη ξυλώδη δείγματα, απαιτήθηκε η υιοθέτηση τεσσάρων ψευδοσυστατικών, όπως ίσχυσε και κατά τη μοντελοποίηση σύμφωνα με το τροποποιημένο μοντέλο IPR. Τα προφίλ αποπτητικοποίησης, όπως και η συμβολή στη συνολική αποδόμηση των επιμέρους ψευδοσυστατικών, όπως αυτή εκφράζεται ποσοτικά από το συντελεστή c_i , διέφεραν λίγο έως πολύ λίγο από αυτά που βρέθηκαν

κατά τη μοντελοποίηση με το τροποποιημένο μοντέλο IPR. Αντίστοιχα ισχύουν επομένως και οι ερμηνείες για την ύπαρξη, τη συμβολή και το εύρος αποδόμησης κάθε ψευδοσυστατικού σχετικά και με τις ιδιαιτερότητες του κάθε δείγματος, όπως αυτές που αναφέρθηκαν στην Ενότητα 5.6.1 για τα εξαγόμενα από το τροποποιημένο μοντέλο IPR.

Σχετικά με την πρόβλεψη του αναπτυχθέντος μοντέλου DAEM, σε συνθήκες εκτός των συνθηκών που έγινε η προσαρμογή και η εύρεση των κινητικών παραμέτρων, στα Διαγράμματα 5.36 και 5.37 αποτυπώνεται συναρτήσει της θερμοκρασίας και για ρυθμό 60K/min, το προφίλ του πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισμένου από το μοντέλο DAEM ρυθμού αποπτητικοποίησης για όλα τα δείγματα της διατριβής, με τη χρήση των παραμέτρων που προέκυψαν έπειτα από την ταυτόχρονη προσαρμογή στους ρυθμούς θέρμανσης 5, 10, 20, 30, 40K/min. Επιπρόσθετα, στον Πίνακα 5.44 καταγράφονται οι αντίστοιχες τιμές των αποκλίσεων (εξίσωση 4.6) για την πυρόλυση σε ρυθμό θέρμανσης 60K/min. Από την εξέταση των τιμών των αποκλίσεων και τη σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών δεδομένων, καθίσταται φανερό ότι η πρόβλεψη του μοντέλου είναι πολύ ικανοποιητική, με τη μέγιστη τυπική απόκλιση να ανέρχεται στο 5.4% για την περίπτωση του δείγματος των στέμφυλων, ενώ για όλα τα υπόλοιπα δείγματα κυμαίνεται κάτω από 4.4%.

5.6.3 Σύγκριση Εφαρμογής των Μοντέλων IPR και DAEM

Όπως αναλύθηκε διεξοδικά στην Ενότητα 4.1.1.2., τα συνήθη μοντέλα IPR που ενσωματώνουν κινητικές παραμέτρους προερχόμενες από προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα σε ένα ρυθμό θέρμανσης, ή από ταυτόχρονη προσαρμογή σε πολλαπλούς ρυθμούς θέρμανσης, είτε δεν μπορούν να περιγράψουν/προβλέψουν ικανοποιητικά, με αποδεκτή τιμή απόκλισης, την κινητική της πυρόλυσης σε άλλους ρυθμούς θέρμανσης, είτε αποτυγχάνουν σε αυτή καθαυτή την ταυτόχρονη προσαρμογή, εμφανίζοντας μη ικανοποιητικά επίπεδα απόκλισης. Ο μόνος τρόπος να θεραπευτεί το πρόβλημα αυτό για τα μοντέλα IPR είναι η υιοθέτηση ενός αρκετά μεγαλύτερου αριθμού ψευδοσυστατικών ή/και η περαιτέρω παραμετροποίηση στην τάξη αντίδρασης ενός ή περισσότερων ψευδοσυστατικών. Η εφαρμογή της παραμετροποίησης είναι συνήθης στα ξυλώδη δείγματα για τη λιγνίνη, για την τάξη αντίδρασης της οποίας κατά τις δοκιμές στο δείγμα των κληματίδων της παρούσας διατριβής υπολογίστηκε ο αριθμός τρία, στα όρια του φυσικά παραδεκτού, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (βλ. Ενότητα 4.1.1.2). Ωστόσο η υιοθέτηση ενός μεγάλου αριθμού ψευδοσυστατικών, αλλά και η περαιτέρω παραμετροποίηση μεταβλητών του μοντέλου για την περιγραφή της κινητικής της πυρόλυσης, αφενός προσκρούει στις απαιτήσεις των πρακτικών-βιομηχανικών εφαρμογών για κατά το δυνατό μικρότερο αριθμό προς ρύθμιση παραμέτρων στα μοντέλα (Branca, 2005; Di Blasi, 2008) και αφετέρου αυξάνει τους βαθμούς ελευθερίας σε σχέση με την πειραματική πληροφορία, αυξάνοντας κατά συνέπεια και τον κίνδυνο της μειωμένης ευαισθησίας των κινητικών παραμέτρων ως προς το τελικό αποτέλεσμα με αποτέλεσμα το μοντέλο να καθίσταται “ill-conditioned”. Ασφαλώς, όσο πιο πολύπλοκα στη χημική δομή είναι

τα προς μοντελοποίηση δείγματα, τόσο αυξάνει ο ελάχιστος αναγκαίος αριθμός ψευδοστατικών για την ακριβή, με ικανοποιητική απόκλιση, περιγραφή της κινητικής (βλ. και Ενότητα 4.1.1.2).

Τα μοντέλα DAEM αποτελούν, σύμφωνα με κάποιους ερευνητές, την καλύτερη μέθοδο κατά τη μοντελοποίηση κινητικής της πυρόλυσης για τη μαθηματική αναπαράσταση των φυσικοχημικών ανομοιογενειών δειγμάτων στερεών καυσίμων (Varhegyi et.al., 2002; DiBlasi, 2008). Σε ό,τι αφορά όλα τα δείγματα της παρούσας διατριβής, ακόμα και για τα πιο πολύπλοκα μη ξυλώδη στη χημική δομή, αποδείχθηκε ότι με τη χρήση του μοντέλου DAEM κατέστη εφικτή η ικανοποιητική περιγραφή της κινητικής της πυρόλυσης με μικρότερο αριθμό προς ρύθμιση παραμέτρων από αυτόν που απαιτείται βάσει των συνήθων μοντέλων IPR. Στα πλεονεκτήματα εφαρμογής του DAEM περιλαμβάνονται επιπλέον: α) η ορθότερη συμπεριφορά/πρόβλεψη σε πειραματικές συνθήκες μη γραμμικών θερμοκρασιακών προγραμμάτων (Becidan et.al., 2007) και β) η δυνατότητα για την ταξινόμηση και την περιγραφή των ομοιοτήτων, μέσω χρήσης κοινών κινητικών παραμέτρων (με εξαίρεση μόνο το συντελεστή c_i), διαφορετικών δειγμάτων βιομάζας. Το τελευταίο, υπό τις προϋποθέσεις μη ύπαρξης συνέργειας, δίνει τη δυνατότητα για τον άμεσο θεωρητικό υπολογισμό των ρυθμών αποπτητικοποίησης κατά την πυρόλυση των μιγμάτων των εν λόγω δειγμάτων, γνωρίζοντας απλώς την αναλογία μίξης.

Από την άλλη μεριά, στα μειονεκτήματα του μοντέλου DAEM, όπως αυτά καταγράφηκαν κατά τη δοκιμή του κατασκευασθέντος αλγορίθμου στα πλαίσια της διατριβής, συγκαταλέγονται α) το γεγονός ότι είναι πολύ ευάλωτα στον κίνδυνο μειωμένης ευαισθησίας των κινητικών παραμέτρων, ως προς το τελικό αποτέλεσμα, (με συνδυαστική μεταβολή τους) με αποτέλεσμα το λεγόμενο μαθηματικό αντισταθμιστικό φαινόμενο, κατά το οποίο διαφορετικά σεί τιμών περιγράφουν χωρίς διαφορά το προφίλ της αποπτητικοποίησης, β) οι αυξημένες, σε σχέση με τα συνήθη μοντέλα IPR, πιθανότητες για εξαγωγή από το μοντέλο DAEM προφίλ αποπτητικοποίησης ψευδοστατικών χωρίς φυσικό νόημα ή μη αποδεκτών (ill-defined peaks), λόγω και των περισσότερων παραμέτρων προς ρύθμιση/βαθμών ελευθερίας του DAEM σε σχέση με τα IPR, γ) ο αυξημένος χρόνος εκτέλεσης του αλγορίθμου του μοντέλου DAEM, ακόμα και αν υιοθετηθούν αριθμητικές προσεγγίσεις για το θερμοκρασιακό ολοκλήρωμα. Όπως διαπιστώθηκε κατά την παρούσα διατριβή, αλλά επισημαίνουν και άλλοι ερευνητές (Varhegyi et.al., 2009), αναλόγως του αριθμού των πειραματικών σημείων προσαρμογής, ο χρόνος εκτέλεσης ενός αλγορίθμου μπορεί να ανέλθει μέχρι και σε μονοψήφιο αριθμό ωρών, με ό,τι αυτό συνεπάγεται περαιτέρω για το συνολικό χρόνο εύρεσης των τελικών κινητικών παραμέτρων μέσω δοκιμών για τις αρχικές τιμές.

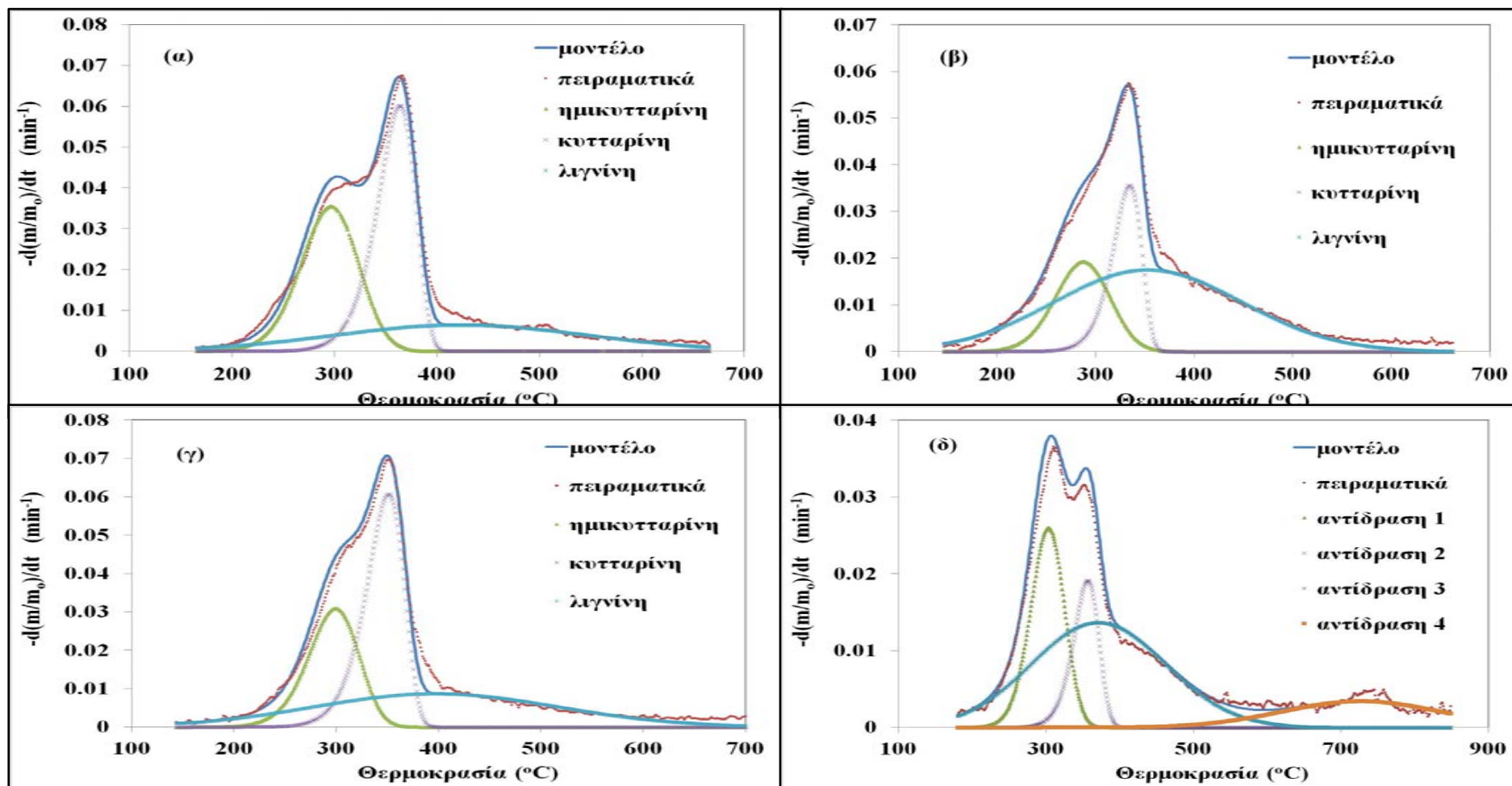
Κατά την εφαρμογή του προτεινόμενου τροποποιημένου μοντέλου IPR στα δείγματα της παρούσας διατριβής διαπιστώθηκαν τα παρακάτω πλεονεκτήματα (Sfakiotakis και Vamvuka, 2015)

α) ο αριθμός των απαιτούμενων ψευδοσυστατικών για την αποδεκτή περιγραφή της πυρόλυσης των δειγμάτων της παρούσας διατριβής είναι ίδιος με αυτόν κατά την εφαρμογή του DAEM, με εξαίρεση το πυρηνόξυλο, για το οποίο απαιτήθηκε ένα ψευδοσυστατικό περισσότερο. Η ικανότητα ταυτόχρονης προσαρμογής στις τεθείσες πειραματικές συνθήκες πέντε διαφορετικών ρυθμών θέρμανσης, αλλά και πρόβλεψης του τροποποιημένου IPR σε ρυθμό θέρμανσης εκτός συνθηκών προσαρμογής, απεδείχθη ίση ή και ελαφρώς βελτιωμένη, βάσει των τιμών των αποκλίσεων (εξίσ.4.6, Πίνακες 5.41 και 5.44). Τα παραπάνω σημαίνουν ότι για τον ίδιο αριθμό προς ρύθμιση παραμέτρων, το τροποποιημένο μοντέλο IPR έχει εξίσου με το DAEM τη δυνατότητα για μια ικανοποιητική περιγραφή της κινητικής της πυρόλυσης δειγμάτων βιομάζας με διαφορετική προέλευση και χωρίς ουσιαστικές διαφορές στο προφίλ αποπτητικοποίησης των επιμέρους ψευδοσυστατικών.

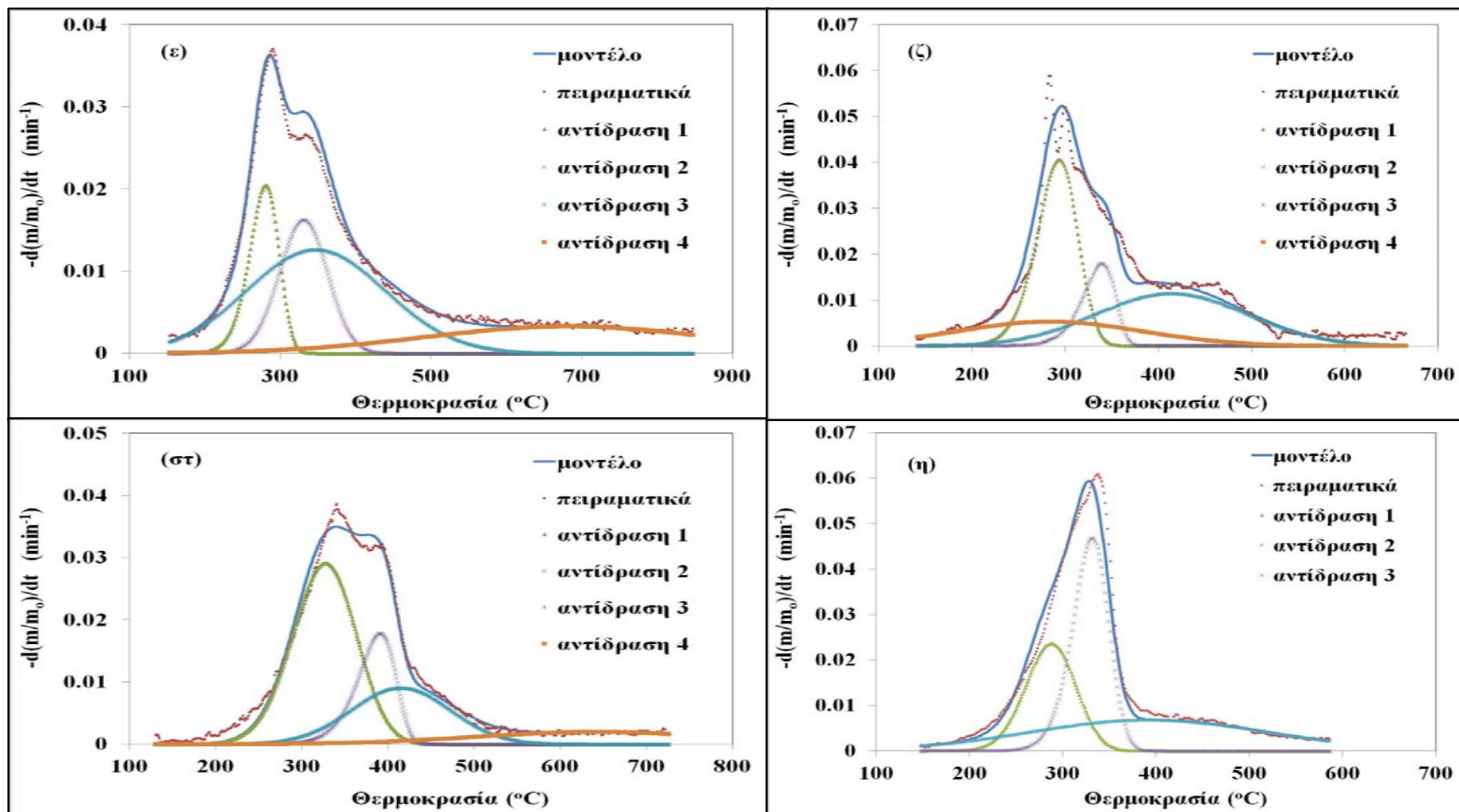
β) το τροποποιημένο μοντέλο IPR κρίνεται ως πολύ ικανοποιητικό για την πρόβλεψη σε πειραματικές συνθήκες βηματικού (stepwise) θερμοκρασιακού προγράμματος. Εν αντιθέσει, τα αποτελέσματα του συνήθους IPR για τα δείγματα της παρούσας διατριβής, ακόμα και με παραμετροποίηση της τάξης αντίδρασης κάποιων ψευδοσυστατικών, απεδείχθησαν μη ικανοποιητικά. Ικανοποιητικά αποτελέσματα εμφανίζεται να δίνει και το μοντέλο DAEM σε βηματικά θερμοκρασιακά προγράμματα (Becidan et.al., 2007; Varhegyi et.al., 2011).

γ) το τροποποιημένο μοντέλο IPR είναι απλούστερο μαθηματικά από το DAEM και ο αλγόριθμός του δεν απαιτεί παρά ελάχιστα δευτερόλεπτα για να εκτελεστεί, σε αντίθεση με τα όσα προαναφέρθηκαν και ισχύουν για το μοντέλο DAEM.

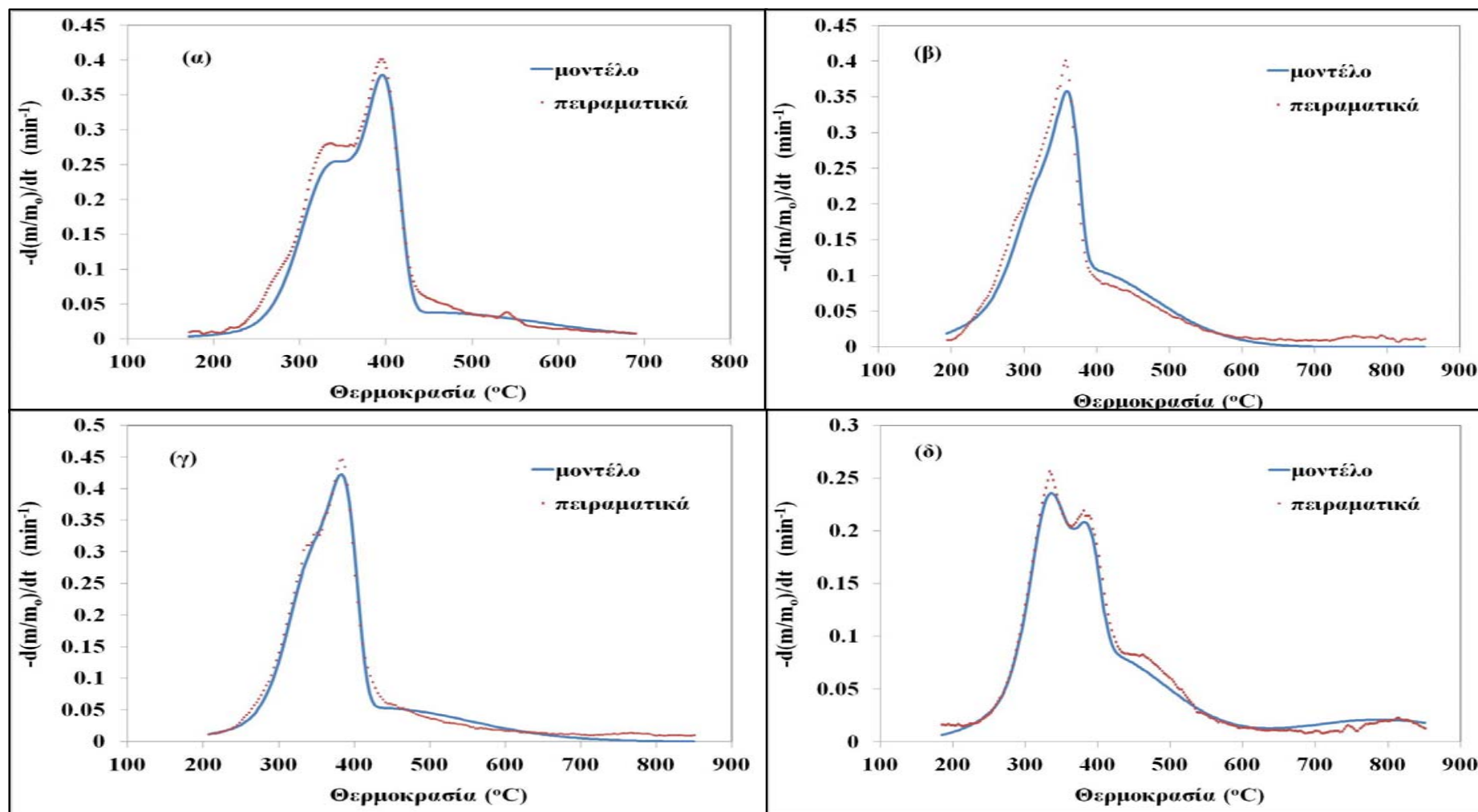
Συμπερασματικά, το προτεινόμενο τροποποιημένο μοντέλο IPR αποτελεί βελτίωση των συνήθων μοντέλων IPR, δίνει συγκρίσιμα ακριβή αποτελέσματα με αυτά του πιο πολύπλοκου μαθηματικού μοντέλου DAEM και χαρακτηρίζεται από απλότητα και ταχεία εκτέλεση του αλγορίθμου του.



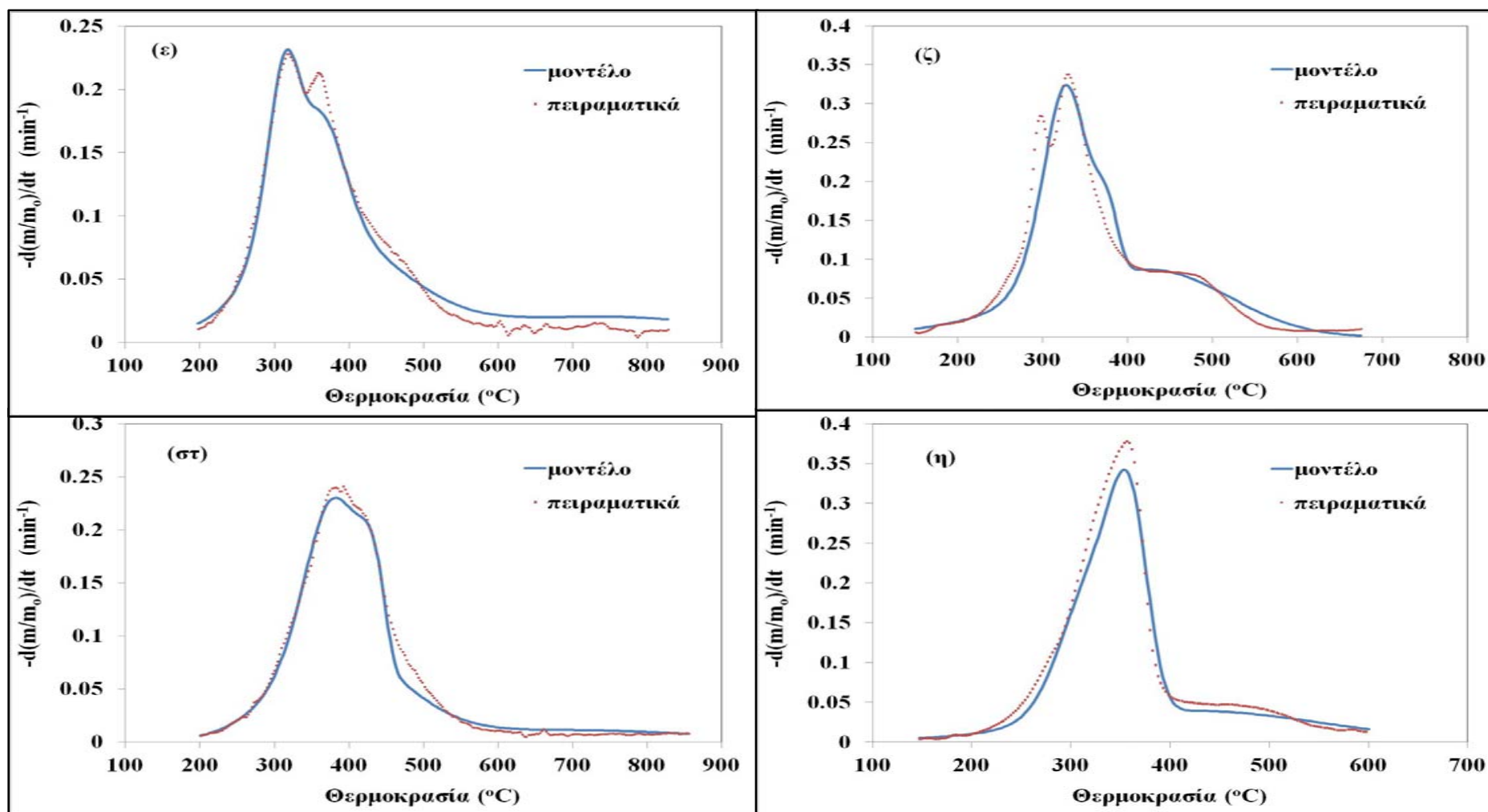
Διάγραμμα 5.34. Θεωρητικός (μοντέλο DAEM) και πειραματικός ρυθμός αποπτητικοποίησης στους 10K/min για τα δείγματα (α) κλαδιά ελιάς, (β) πυρηνόξυλο, (γ) κληματίδες, (δ) λυματολάσπη CF



Διάγραμμα 5.35. Θεωρητικός (μοντέλο DAEM) και πειραματικός ρυθμός αποπτητικοποίησης στους 10K/min για τα δείγματα (ε) λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ., (στ) ζωικά απόβλητα CF, (ζ) στέμφυλα, (η) ΑΣΑ



Διάγραμμα 5.36. Θεωρητικός (μοντέλο DAEM) και πειραματικός ρυθμός αποπτητικοποίησης σε ρυθμό θέρμανσης 60K/min για τα δείγματα (α) κλαδιά ελιάς, (β) πυρηνόξυλο, (γ) κληματίδες, (δ) λυματολάσπη CF



Διάγραμμα 5.37. Θεωρητικός (μοντέλο DAEM) και πειραματικός ρυθμός αποπτητικοποίησης σε ρυθμό θέρμανσης 60K/min για τα δείγματα (ε) λυματολάσπη E.E.Λ.X., (στ) ζωικά απόβλητα CF, (ζ) στέμφυλα, (η) ΑΣΑ

Πίνακας 5.42. Τιμές κινητικών παραμέτρων βάσει μοντέλου DAEM (κατανομή Gauss, εκτός και αν αναφέρεται αλλιώς) για διάφορα είδη βιομάζας στη βιβλιογραφία

Συγγραφέας/εις	Είδος Βιομάζας	Παράμετροι (E,σ σε kJ/mol, A σε s ⁻¹)	Μεθοδολογία
Becidan et.al, 2007	Διάφορα βιομηχανικά απόβλητα (Υπολείμματα βιομηχανιών ζυθοποιίας, ξύλου και καφέ)	E ₁ =209-236, E ₂ =180-222, E ₃ =175-224 σ ₁ =7.8-12.4, σ ₂ =0.0-4.5, σ ₃ =27.2-33.3 A ₁ =6.9·10 ¹⁶ -7.9·10 ²⁰ , A ₂ =8.5·10 ¹² - 2.45·10 ¹⁷ , A ₃ =4.4·10 ¹² - 1.2·10 ¹⁶	Τρία ψευδοσυστατικά, βέλτιστη ταυτόχρονη προσαρμογή σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες (5,10,20K/min, ένα βηματικό και ένα σταθερού ρυθμού αντίδρασης πρόγραμμα)
Wu, Varhegyi, et.al, 2009	Κυτταρίνη (τρία δείγματα επεξεργασμένα υπό πίεση έως 15MPa και θερμοκρασία έως 350°C	E ₁ =194.4-292.5, E ₂ =237-243.3, σ ₁ =0.36-18.53, σ ₂ =34.61-56.7 A ₁ =3.3·10 ¹³ -4.9·10 ¹⁹ , A ₂ =1.86·10 ¹⁴ - 3.46·10 ¹⁸	Δύο ψευδοσυστατικά, βέλτιστη ταυτόχρονη προσαρμογή σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες (5,20K/min, ένα βηματικό πρόγραμμα) για κάθε δείγμα και για όλα μαζί.
Varhegyi et.al, 2009	Καπνός (δύο διαφορετικές ποικιλίες)	E ₁ =119-208, E ₂ =209-227, E ₃ =201-215, E ₄ =239-308, σ ₁ =7.7-29.5, σ ₂ =1.4-10.7, σ ₃ =3.1-3.6, σ ₄ =18.0-37.9 A ₁ =3.2·10 ¹¹ -5.6·10 ¹⁶ , A ₂ =7.9·10 ¹⁷ - 1.1·10 ²⁰ , A ₃ =3.3·10 ¹⁵ - 1.1·10 ¹⁷ , A ₄ =4.1·10 ¹⁷ - 4.9·10 ¹⁹	Τέσσερα ψευδοσυστατικά, βέλτιστη ταυτόχρονη προσαρμογή σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες (4,10,40K/min, δύο βηματικά προγράμματα).
Cai et.al, 2011	Κυτταρίνη	E=258.6, σ=2.66, A=1.6·10 ¹⁷ , n=1.11	Βέλτιστη ταυτόχρονη προσαρμογή σε δεδομένα βαθμού μετατροπής (μάζας) σε ρυθμούς 5,25,50K/min. Χρήση της λογιστικής κατανομής.
Varhegyi et.al, 2011	4 Λιγνοκυτταρικές βιομάζες (στελέχη καλαμποκιού, φλοιός ρυζιού, σόργο, άχυρο σίτου)	E _h =173-178, E _c =185-186, E _f =189-205, σ _h =4.3-7.1, σ _c =1.1-1.9, σ _f =32.7-35.7 A _h =9.1·10 ¹³ -2.7·10 ¹⁴ , A _c =5.1·10 ¹³ - 6.8·10 ¹³ , A _f =7.9·10 ¹³ - 8.2·10 ¹⁴	Τρία ψευδοσυστατικά (ημικυτταρίνη, κυτταρίνη, λιγνίνη), βέλτιστη ταυτόχρονη προσαρμογή σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες (4,40K/min, δύο βηματικά προγράμματα) , προσαρμογή ανά δείγμα ή και για τα 4 μαζί.
Fiori et.al,2012	Διάφορα υπολείμματα σταφυλιών	E=168-204, σ=11-37 A=1.67·10 ¹³ (έχει τεθεί apriori για όλα τις βιομάζες)	Ένα ψευδοσυστατικό, βέλτιστη προσαρμογή σε δεδομένα βαθμού μετατροπής ανά ρυθμό θέρμανσης 3,10,30K/min. Λογιστική κατανομή
Kirtania et.al, 2012	Φύκη (C.Humicola)	E=189.15-190.05 A=1.13-2.60·10 ¹⁶ σ=14.73, n=6.63-7.88	Ένα ψευδοσυστατικό, βέλτιστη προσαρμογή σε δεδομένα βαθμού μετατροπής (μάζας) ανά ρυθμό θέρμανσης 5,10K/min

Πίνακας 5.42. (συνέχεια)

Συγγραφέας/εις	Είδος Βιομάζας	Παράμετροι (E_a σε kJ/mol, A σε s^{-1})	Μεθοδολογία
Gasparovic et.al,2012	Ροκανίδια ξύλου	$E_h=185.8$, $E_c=178.2$, $E_l=108.8$, $\sigma_h=2.8$, $\sigma_c=0.1$, $\sigma_l=2.5$ $A_h=1.6 \cdot 10^{13}$, $A_c=5.7 \cdot 10^{12}$, $A_l=4.9 \cdot 10^7$	Τρία ψευδοσυστατικά, βέλτιστη προσαρμογή σε δεδομένα βαθμού μετατροπής (μάζας) σε ρυθμό θέρμανσης 5K/min
Cai et.al, 2013,	Αχυρο ρυζιού	$E_h=187.3$, $E_c=204.4$, $E_l=242.6$ $\sigma_h=4.1$, $\sigma_c=2.5$, $\sigma_l=38.8$ $A_h=1.3 \cdot 10^{13}$, $A_c=6.3 \cdot 10^{13}$, $A_l=9.5 \cdot 10^{15}$	Τρία ψευδοσυστατικά, βέλτιστη ταυτόχρονη προσαρμογή σε δύο γραμμικούς ρυθμούς θέρμανσης (5,20K/min)
Cai et.al, 2013b	Οκτώ λιγνοκυτταρικές βιομάζες (κοτσάνι από καλαμπόκι και βαμβάκι,φλοιός φοίνικα,πεύκο, δρυς, ζαχαροκάλαμο, switchgrass,άχυρο σίτου)	$E_h=169.7-186.8$, $E_c=204.2-212.5$, $E_l=237.1-266.6$ $\sigma_h=4.6-8.8$, $\sigma_c=0.7-1.8$, $\sigma_l=26.5-41.8$	Βέλτιστη προσαρμογή ανά ρυθμό θέρμανσης
Zhang et.al, 2014	Κυτταρίνη, Ημικυτταρίνη, Λιγνίνη	$E_c=179.9$, $E_{h1}=155.7$, $E_{h2}=165.8$, $E_{h3}=186.3$, $\sigma_{h1}=176.6$, $E_{l2}=188.9$, $E_{l3}=299.8$, $\sigma_c=1.5$, $\sigma_{h1}=6.7$, $\sigma_{h2}=2.0$, $\sigma_{h3}=30.8$, $\sigma_{l1}=10.9$, $\sigma_{l2}=33.0$, $\sigma_{l3}=21.3$, $A=1.67 \cdot 10^{13}$ (έχει τεθεί apriori για όλα τις βιομάζες)	Ένα (κυτταρίνη) ή περισσότερα (τρία για λιγνίνη και ημικυτταρίνη) ψευδοσυστατικά, βέλτιστη προσαρμογή σε ένα ρυθμό θέρμανσης
Chen et.al, 2015 Bioresource Technology	Πέντε λιγνο-κυτταρικές βιομάζες (πεύκο, στελέχη φτέρης και σιταριού, ζαχαροκάλαμο, γιούτα)	$E_h=148.1-164.56$, $E_c=171.0-179.5$, $E_l=175.7-201.6$ $\sigma_h=3.9-9.9$, $\sigma_c=0.29-1.3$, $\sigma_l=23.2-27.2$ $A_h=1.13 \cdot 10^{12}-7.51 \cdot 10^{12}$, $A_c=2.13 \cdot 10^{12}-1.60 \cdot 10^{13}$, $A_l=9.42 \cdot 10^{10}-2.11 \cdot 10^{13}$	Τρία ψευδοσυστατικά, βέλτιστη προσαρμογή σε δεδομένα βαθμού μετατροπής (μάζας) και για ρυθμό θέρμανσης 10K/min
Chen et.al, 2015 Journal of the Energy Institute	Διάφορα είδη βιομάζας που εμπεριέχεται σε αστικά απορρίμματα (φλούδες πορτοκαλιού, κινέζικο λάχανο,χαρτί,ξύλο λεύκας, διάφορα είδη πλαστικών αποβλήτων από βιομηχανία)	$E_{\text{λάχανο}}=171$, $E_{\text{πορτοκάλι}}=177$, $E_{\text{λεύκα}}=181$, $E_{\text{χαρτί}}=183$, $E_{\text{πλαστικά}}=205-223$ $A=2.2 \cdot 10^{13}$ (έχει τεθεί apriori για όλες τις βιομάζες) (*) Η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης αντιστοιχεί στη μέγιστη πιθανότητα της κατανομής	Διακριτό DAEM (πεπερασμένος αριθμός κλασμάτων-αντιδράσεων υπολογίστηκαν σε έως και 27 για το κινέζικο λάχανο). Προσαρμογή σε ρυθμό 10K/min.

* όπου δεν αναφέρεται, η τιμή της τάξης αντίδρασης είναι μονάδα. Οι δείκτες h,l,c αναφέρονται σε ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη αντίστοιχα

Πίνακας 5.43. Κινητικές παράμετροι για τα δείγματα των βιομαζών βάσει μοντέλου DAEM

Κινητικές Παράμετροι	ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΒΙΟΜΑΖΩΝ							
	Κλαδιά ελιάς	Πυρηνόξυλο	Κληματίδες	Λυματολόαση Ε.Ε.Λ.Χ	Λυματολόαση CF	Ζωικά απόβλητα CF	Στέμφυλα	ΑΣΑ
$E_1(\text{kJ/mol})$	145.3	158.6	141.3	158.7	186.6	135.4	156.2	174.5
$A_1(\text{min}^{-1})$	$8.63 \cdot 10^{12}$	$2.62 \cdot 10^{14}$	$3.44 \cdot 10^{12}$	$5.02 \cdot 10^{14}$	$4.17 \cdot 10^{16}$	$1.97 \cdot 10^{11}$	$1.2 \cdot 10^{14}$	$8.35 \cdot 10^{15}$
σ_1	5.24	6.2	3.66	3.0	5.4	6.5	3.6	6.7
C_1	0.25	0.14	0.19	0.10	0.15	0.27	0.22	0.16
$E_2(\text{kJ/mol})$	180.4	208.7	174.7	206.6	214.1	167.8	180.7	208.7
$A_2(\text{min}^{-1})$	$3.37 \cdot 10^{14}$	$6.00 \cdot 10^{17}$	$2.26 \cdot 10^{14}$	$3.27 \cdot 10^{17}$	$3.39 \cdot 10^{17}$	$7.3 \cdot 10^{12}$	$1.5 \cdot 10^{15}$	$6.03 \cdot 10^{17}$
σ_2	0.01	0.02	0.01	9.5	2.4	0.28	0.02	4.1
C_2	0.29	0.14	0.29	0.13	0.08	0.10	0.08	0.23
$E_3(\text{kJ/mol})$	237.9	217.9	220.9	215.9	224.4	154.3	239.2	225.4
$A_3(\text{min}^{-1})$	$2.40 \cdot 10^{17}$	$6.00 \cdot 10^{17}$	$5.8 \cdot 10^{16}$	$6.03 \cdot 10^{17}$	$6.00 \cdot 10^{17}$	$1.3 \cdot 10^{11}$	$5.3 \cdot 10^{17}$	$1.84 \cdot 10^{17}$
σ_3	42.6	33.3	39.6	32.1	31.6	11.5	27.8	43.8
C_3	0.21	0.42	0.26	0.29	0.31	0.13	0.23	0.22
$E_4(\text{kJ/mol})$	-	-	-	283.6	258.6	290.6	186.4	-
$A_4(\text{min}^{-1})$	-	-	-	$7.09 \cdot 10^{14}$	$5.98 \cdot 10^{12}$	$9.6 \cdot 10^{15}$	$1.3 \cdot 10^{17}$	-
σ_4	-	-	-	56.9	26.9	44.8	33.3	-
C_4	-	-	-	0.16	0.09	0.07	0.13	-

Πίνακας 5.44. Απόκλιση (%) κατά την ταυτόχρονη προσαρμογή για το μοντέλο DAEM στα πειραματικά σημεία πέντε ρυθμών θέρμανσης και κατά την πρόβλεψη σε ρυθμό θέρμανσης 60K/min (εκτός των συνθηκών προσαρμογής)

	ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΒΙΟΜΑΖΩΝ							
Θερμοκρασιακό Πρόγραμμα (K/min)	Κλαδιά ελιάς	Πυρηνόξυλο	Κληματίδες	Λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	Λυματολάσπη CF	Ζωικά απόβλητα CF	Στέμφυλα	ΑΣΑ
5	4.4	3.9	3.6	3.6	2.2	4.0	4.6	3.2
10	3.0	2.6	2.9	2.7	3.3	3.1	4.2	3.9
20	2.6	3.3	3.0	1.8	1.5	3.3	3.8	2.1
30	3.0	3.0	2.3	4.3	2.6	3.7	4.4	3.0
40	3.3	4.7	3.1	3.2	3.8	4.2	4.6	2.5
(Πρόβλεψη) 60K/min	4.0	4.4	2.7	4.4	2.8	3.2	5.4	4.4

5.6.4.Επίδραση της Έκπλυσης με Νερό στην Κινητική Πυρόλυσης των Δειγμάτων

Παρότι υπάρχουν, όπως καταγράφονται και στην Ενότητα 5.2.4, αρκετές δημοσιεύσεις για την επίδραση της θερμής έκπλυσης με νερό στη μεταβολή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων, αλλά και των χαρακτηριστικών παραμέτρων θερμικής διάσπασης διαφόρων δειγμάτων βιομάζας, είναι πολύ λίγες οι δημοσιεύσεις (Teng and Wei, 1998; Many et.al., 2003; Varhegyi et.al., 2004; Vamvuka and Sfakiotakis, 2011) που αφορούν στη μελέτη αυτής της επίδρασης στις κινητικές παραμέτρους, αλλά και κατ' επέκταση στο προφίλ αποπτητικοποίησης των επιμέρους (ψευδο)συστατικών που συνιστούν τα δείγματα αυτά. Σε ορισμένες από τις βιβλιογραφικές αναφορές (Yang et.al, 2006; Shebani et.al, 2008), επιχειρείται η μελέτη της εν λόγω επίδρασης στα βασικά συστατικά ξυλωδών δειγμάτων, ήτοι την ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη, μόνο όμως μέσω σύγκρισης των χαρακτηριστικών των θερμοβαρυτομετρικών διαγραμμάτων πριν και μετά την εκχύλιση, χωρίς δηλαδή προηγούμενη κινητική ανάλυση για την αποσυνέλιξη στα επιμέρους συστατικά, για μια πιο αξιόπιστη και ακριβή εκτίμηση. Επιπλέον, αν εξαιρέσουμε την περίπτωση της αναφοράς των Many et.al., 2003, όλες οι αναφορές για την επίδραση της θερμής έκπλυσης με νερό στις κινητικές παραμέτρους δειγμάτων βιομάζας, αφορούν σε ξυλώδη δείγματα και, κατά τη μοντελοποίηση, ακολουθούν τη μεθοδολογία της προσαρμογής σε ένα ρυθμό θέρμανσης για την εξαγωγή των παραμέτρων.

Κατά την παρούσα διατριβή, μοντελοποιήθηκε η κινητική της πυρόλυσης όλων των υπό εξέταση δειγμάτων βιομάζας μετά από τη θερμή εκχύλισή τους με νερό, με τη χρήση του προτεινόμενου τροποποιημένου μοντέλου IPR και με τη μεθοδολογία εξαγωγής των κινητικών παραμέτρων (ταυτόχρονη προσαρμογή σε πολλαπλούς ρυθμούς θέρμανσης), όπως αυτή περιγράφεται στην Ενότητα 4.1.1.2. Τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης -κινητικές παράμετροι και αποτελεσματικότητα της προσαρμογής, όπως αυτή εκφράζεται από την απόκλιση- παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.45, σε συνδυασμό με την καταγραφή των αντίστοιχων παραμέτρων των δειγμάτων χωρίς έκπλυση για την άμεση σύγκρισή τους. Όπως προκύπτει από τις τιμές των αποκλίσεων, η προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα της πυρόλυσης των εκχυλισμένων δειγμάτων, ξυλωδών και μη, είναι πολύ ικανοποιητική με μέγιστη απόκλιση 4.2%. Παράλληλα, στα Διαγράμματα 5.11 και 5.12 παρουσιάζονται τα προφίλ αποπτητικοποίησης των επιμέρους ψευδοσυστατικών πριν και μετά την έκπλυση, για κάθε δείγμα της παρούσας διατριβής και σε ενδεικτικό ρυθμό θέρμανσης 10K/min, για μια σαφέστερη εικόνα των μεταβολών που υφίσταται η κινητική της πυρόλυσης κατά την έκπλυση των δειγμάτων.

Σε ό,τι αφορά στις μεταβολές κατά την κινητική της πυρόλυσης, λόγω της θερμής έκπλυσης με νερό, μπορούν να παρατηρηθούν τα παρακάτω:

- α) Οι κινητικές παράμετροι ενέργεια ενεργοποίησης (E_i) και προεκθετικός παράγοντας (A_i) για την ημικυτταρίνη και κυτταρίνη εμφανίζουν αυξητική τάση.

Η τάση αυτή έχει, λιγότερο ή περισσότερο, παρατηρηθεί και επισημανθεί και σε βιβλιογραφικές αναφορές (Teng and Wei, 1998; Manya et.al., 2003; Vamvuka and Sfakiotakis, 2011) επιβεβαιώνοντας την καταλυτική επίδραση της ανόργανης ύλης (που αφαιρείται κατά την έκπλυση) στην αποδόμηση των συστατικών αυτών.

β) Το αποτέλεσμα της αύξησης των E_i και A_i στη μετατόπιση της θερμοκρασίας μεγίστου ρυθμού αποπτητικοποίησης, σύμφωνα με την εξίσωση κινητικής του ρυθμού, δεν είναι μονοσήμαντο, καθώς αύξηση του A (*ceteris paribus* του E) τείνει να μετατοπίζει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες τη θερμοκρασία αυτή, ενώ αντίστοιχη αύξηση του E (*ceteris paribus* του A) έχει αντίστροφη επίδραση. Σε κάθε περίπτωση όμως, σε όλα τα ξυλώδη δείγματα της διατριβής παρατηρείται (Διάγραμμα 5.38) η μετατόπιση της τιμής θερμοκρασίας του μεγίστου ρυθμού αποπτητικοποίησης για την ημικυτταρίνη και την κυτταρίνη σε υψηλότερες θερμοκρασίες, με την έκπλυση των δειγμάτων. Το φαινόμενο αυτό έχει επισημανθεί για ξυλώδη δείγματα και από άλλους ερευνητές (Teng and Wei, 1998; Di Blasi et.al., 2000, Varhegyi et.al., 2004; Fahmi et.al., 2007) και αποδίδεται, επίσης, στην καταλυτική επίδραση των ανοργάνων συστατικών στο μηχανισμό θερμικής αποδόμησης των ψευδοσυστατικών. Από την άλλη μεριά, στη βιβλιογραφία έχει επίσης αναφερθεί και η αντίστροφη τάση για την περίπτωση της ημικυτταρίνης Έπειτα από έρευνα (Yang et.al., 2006) για την επίδραση της προσθήκης ανθρακικού καλίου ως καταλύτη στη θερμική αποδόμηση καθαρής ημικυτταρίνης, παρατηρήθηκε μετατόπιση της αποδόμησης προς υψηλότερες θερμοκρασίες, σε αντίθεση με την κυτταρίνη, η αποδόμηση της οποίας, όπως αναμενόταν, μετατοπίστηκε σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Για τα ξυλώδη δείγματα, οι τιμές των παραμέτρων E και A , αλλά και τα προφίλ αποπτητικοποίησης της λιγνίνης, με εξαίρεση το πυρηνόξυλο, δεν παρουσίασαν αξιοσημείωτες μεταβολές με την έκπλυση, γεγονός που συνάδει και με δεδομένα της βιβλιογραφίας (Teng and Wei, 1998; Varhegyi et.al., 2004). Η αμελητέα επίδραση των ανοργάνων συστατικών στη θερμική αποδόμηση της λιγνίνης καταγράφεται και στην έρευνα των Yang et.al., 2006, κατά την οποία η προσθήκη διαφόρων ανοργάνων συστατικών σε δείγμα καθαρής λιγνίνης δεν έδειξε να επηρεάζει το προφίλ της θερμικής αποδόμησης της τελευταίας. Η περίπτωση του πυρηνόξυλου της παρούσας διατριβής ενέχει ιδιαιτερότητες καθώς, όπως περιγράφεται και στην Ενότητα 5.6.1, στο αρχικό μη εκχυλισμένο δείγμα παρατηρήθηκε ασυνήθιστα υψηλότερη συμβολή της λιγνίνης στη συνολική αποδόμηση του δείγματος σε βάρος της κυτταρίνης και πιθανόν και της ημικυτταρίνης. Από την εξέταση των προφίλ αποπτητικοποίησης, πριν και μετά την έκπλυση (Διάγραμμα 5.38β), παρατηρείται μικρή μείωση του πλάτους της λιγνίνης με παράλληλη δεξιά μετατόπιση της θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης της, γεγονός που πιθανόν συνδέεται με την αφαίρεση κατά την έκπλυση υδατοδιαλυτών συστατικών που αποδομούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και

είχαν αθροιστεί στην ομάδα (lump) συστατικών της λιγνίνης (Shebani et.al., 2008; Guerrero et.al., 2014).

γ) Παρατηρείται η ουσιώδης μεταβολή (αύξηση) του συντελεστή c_i της κυτταρίνης και άρα η μεταβολή της συμβολής της κυτταρίνης στη συνολική αποδόμηση των εκχυλισμένων ξυλωδών δειγμάτων βιομάζας κατά την πυρόλυσή τους. Αξίζει να επισημανθεί ότι η αύξηση αυτή ισχύει και για την περίπτωση που ο συντελεστής c_i εκφραστεί και σε ξηρή βάση άνευ τέφρας, ως δηλαδή το πηλίκο $(m_{oi}-m_{chari})/(m_o-m_{ash})$, που εκφράζει τη συμβολή στην αποπτητικοποίηση επί του οργανικού κλάσματος της βιομάζας. Σε συνδυασμό με την είτε ασήμαντη μεταβολή των συντελεστών c_i των υπολοίπων συστατικών, είτε της διατήρησης του αθροίσματος της συμβολής τους ($c_h+c_i=\text{σταθ}$), η μεταβολή στη συμβολή της κυτταρίνης στη συνολική αποπτητικοποίηση, αποδεικνύεται ως ο πιο σημαντικός παράγοντας, υπεύθυνος για την αύξηση των πτητικών κατά την έκπλυση των ξυλωδών δειγμάτων.

δ) Η έκπλυση των ξυλωδών δειγμάτων διαχωρίζει, στο συνολικό προφίλ αποπτητικοποίησης (Διάγραμμα.5.5 και 5.38), τις «συγχωνευμένες» κορυφές των ψευδοσυστατικών ημικυτταρίνη και κυτταρίνη, αναδεικνύοντας καθαρότερα τη συμβολή του κάθε συστατικού στη συνολική αποδόμηση. Το φαινόμενο αυτό έχει επισημανθεί και από άλλους συγγραφείς (Teng and Wei, 1998; Di Blasi et.al., 2000; Varhegyi et.al., 2004; Deng et.al., 2013) και οφείλεται στη διαφορετική σχετική θερμοκρασιακή μετατόπιση των προφίλ αποπτητικοποίησης των δύο ψευδοσυστατικών. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί, επίσης, εξαιρέσεις στο φαινόμενο αυτό όπως στην περίπτωση της φυτικής βιομάζας *Festuca mairei* (Fhahmi et.al., 2007) κατά την οποία οι κορυφές της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης πλησίασαν, παρά διαχωρίστηκαν, κατά την έκπλυση.

ε) Η επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στον προεκθετικό παράγοντα της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης, όπως αυτή εκφράζεται από την παράμετρο a_i , εξασθενεί (a_i ελαττώνεται αλλά παραμένει θετικός), γεγονός που καταδεικνύει την επίδραση της ανόργανης ύλης στην αλλαγή του μηχανισμού αποπτητικοποίησης της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης με το ρυθμό θέρμανσης. Η έκπλυση δε φαίνεται να επιδρά αντίστοιχα στη λιγνίνη (a_i σταθερός στο 0.90).

στ) Σε ό,τι αφορά στα μη ξυλώδη συστατικά, η θερμή έκπλυση με νερό επιδρά σε γενικές γραμμές πολύ λιγότερο στο προφίλ αποπτητικοποίησης των επιμέρους ψευδοσυστατικών (Διαγράμματα 5.38.δ και 5.39.ε-η), αλλά και στις αντίστοιχες κινητικές παραμέτρους (Πίνακας 5.45), με εξαίρεση την περίπτωση των αστικών απορριμμάτων και των στέμφυλων. Ειδικότερα, για τη λυματολάσπη CF, φαίνεται ότι υπάρχει μια μέτρια επίδραση της έκπλυσης στα προφίλ αποπτητικοποίησης των δύο πρώτων ψευδοσυστατικών, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην ημικυτταρινική και κυτταρινική φύση των κλασμάτων αυτών (βλ. και Ενότητα 5.6.1). Η αντίστοιχη επίδραση στα άλλα δύο ψευδοσυστατικά είναι αμελητέα.

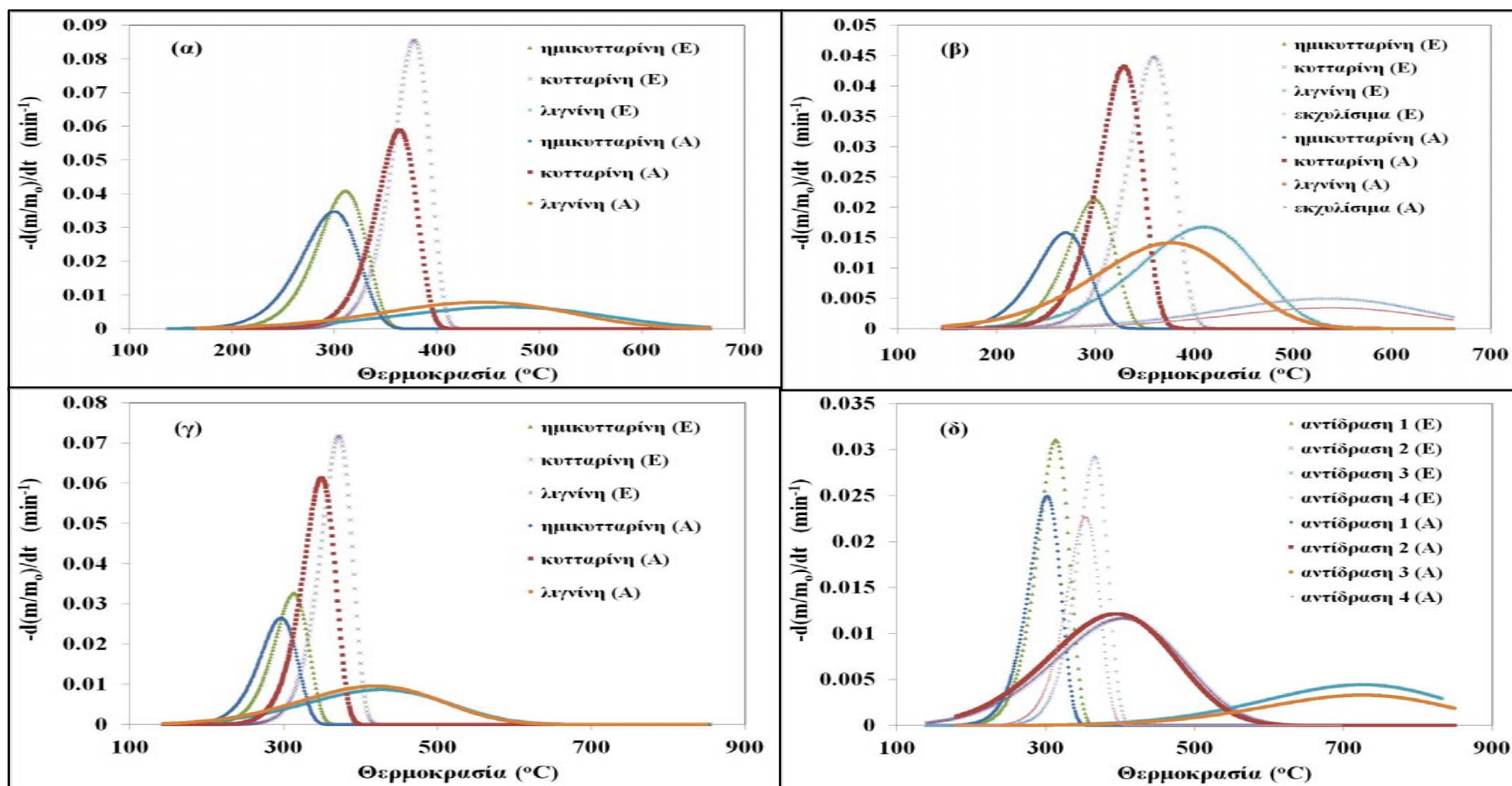
Αμελητέα είναι η επίδραση όμως στα προφίλ αποπτητικοποίησης όλων των ψευδοσυστατικών της λυματολάσσης Ε.Ε.Λ.Χ. Σε ό,τι αφορά την περίπτωση των ζωικών αποβλήτων CF, διακρίνεται μια διαφορετική επίδραση της έκπλυσης στα προφίλ αποπτητικοποίησης των ψευδοσυστατικών, σε σύγκριση με την παρατηρούμενη σε όλα τα υπόλοιπα δείγματα της διατριβής. Αφενός ο ρυθμός αντίδρασης των ψευδοσυστατικών είναι χαμηλότερος μετά την έκπλυση και αφετέρου έχει εξαιρεθεί η συμβολή στην αποπτητικοποίηση από το δεύτερο ψευδοσυστατικό που συνέβαλε στο θερμοκρασιακό εύρος 300-450°C, προφανώς λόγω της αφαίρεσης, κατά την έκπλυση, τμήματος και οργανικών υλικών που συμβάλλουν στο αντίστοιχο θερμοκρασιακό εύρος (βλ. Ενότητα 5.2.2). Για τα στέμφυλα, παρατηρείται ελάττωση της συμβολής στην αποπτητικοποίηση εκείνων των ομάδων ενώσεων που αθροίζονται στο εύρος αποδόμησης της ημικυτταρίνης, λόγω προφανώς της απομάκρυνσης αντίστοιχων οργανικών συστατικών κατά τη θερμή έκπλυση. Αντιθέτως, αύξηση της αντίστοιχης συμβολής, αλλά και η συνήθης θερμοκρασιακή μετατόπιση, προς υψηλότερες θερμοκρασίες, παρατηρήθηκε για τα συστατικά κυτταρινικής φύσεως με την έκπλυση (κατά 18°C περίπου). Επιπλέον, μεγάλη αύξηση παρατηρείται για τη συμβολή από την ομάδα των συστατικών που συμβάλλουν στο υψηλότερο θερμοκρασιακό εύρος (4^η αντίδραση), η οποία φαίνεται κατ' αυτόν τον τρόπο ότι επηρεάζεται από την απομάκρυνση της ανόργανης ύλης. Τα συμπεράσματα αυτά ισχύουν, χωρίς σημαντική μεταβολή, και για την περίπτωση που ο συντελεστής c_i της μοντελοποίησης εκφραστεί σε ξηρή βάση άνευ τέφρας (με σύγκριση πριν και μετά την έκπλυση), όπως έχει αναφερθεί στην παράγραφο γ. Σε ό,τι αφορά τέλος στα ΑΣΑ, η επίδραση της έκπλυσης στο προφίλ αποπτητικοποίησης των ψευδοσυστατικών φαίνεται να είναι παρόμοια με την περίπτωση των ξυλωδών δειγμάτων, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη λιγνοκυτταρινική φύση πολλών εκ' των συστατικών των αστικών απορριμμάτων (βλ. Ενότητα 5.6.1). Παρόλα αυτά παρατηρείται, σε αντίθεση με τα ξυλώδη δείγματα, μια μικρή μείωση της συμβολής στην αποπτητικοποίηση όλων των ψευδοσυστατικών. Η μείωση αυτή πιθανόν οφείλεται στην αφαίρεση και μέρους οργανικών συστατικών κατά την έκπλυση, όπως αποδεικνύεται από τη μείωση του ποσοστού των πτητικών σε συνδυασμό με την ασήμαντη μεταβολή του ποσοστού τέφρας κατά την έκπλυση (Ενότητα 5.2.2).

Πίνακας 5.45. Κινητικές παράμετροι για τα δείγματα των βιομαζών έπειτα από έκπλυση με νερό, σύμφωνα με το αναπτυχθέν τροποποιημένο μοντέλο IPR (σε παρένθεση οι τιμές των παραμέτρων των αρχικών, μη εκχυλισμένων, δειγμάτων)

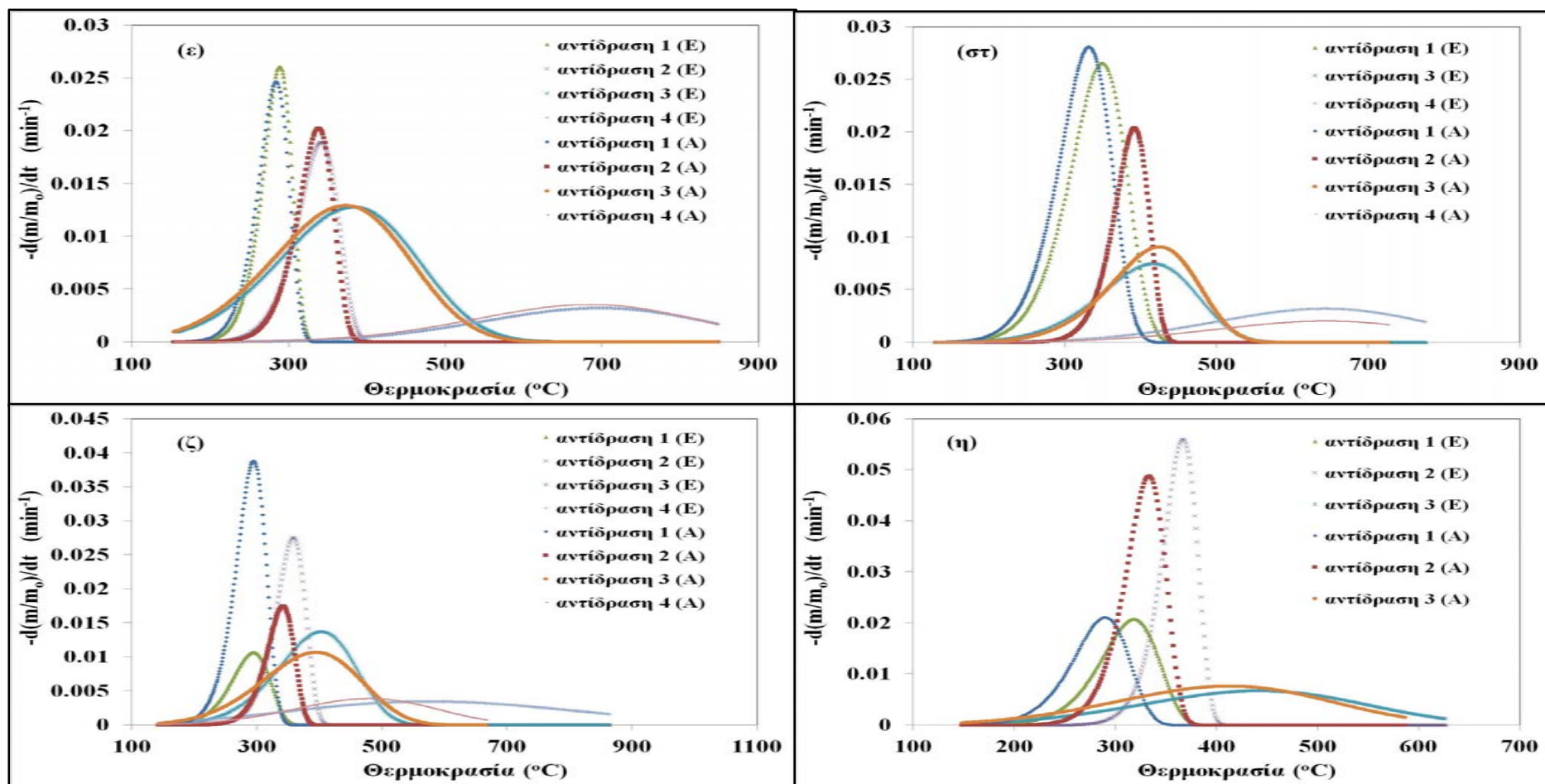
	ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΒΙΟΜΑΖΩΝ							
Κινητικές Παράμετροι	Κλαδιά ελιάς	Πυρηνόξυλο	Κληματίδες	Λυματολόσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	Λυματολόσπη CF	Ζωικά απόβλητα CF	Στέμφυλα	ΑΣΑ
$E_1(\text{kJ/mol})$	(94.5) 115.8	(87.5) 112.6	(106.5) 124.4	(130.0) 140.1	(125.8) 130.3	(83.9) 82.3	(108.9) 83.3	(92.1) 97.3
$A_{o1}(\text{min}^{-1})$	$(5.00 \cdot 10^7)$ $4.99 \cdot 10^9$	$(3.39 \cdot 10^7)$ $3.26 \cdot 10^9$	$(1.13 \cdot 10^9)$ $3.23 \cdot 10^{10}$	$(4.8 \cdot 10^{11})$ $4.49 \cdot 10^{12}$	$(6.26 \cdot 10^{10})$ $8.9 \cdot 10^{10}$	$(1.77 \cdot 10^6)$ $8.64 \cdot 10^5$	$(2.07 \cdot 10^9)$ $9.37 \cdot 10^6$	$(4.1 \cdot 10^7)$ $3.39 \cdot 10^7$
a_1	(0.46) 0.28	(0.44) 0.39	(0.31) 0.22	(0.22) 0.10	(0.30) 0.32	(0.44) 0.39	(0.32) 0.25	(0.48) 0.58
c_1	(0.25) 0.25	(0.11) 0.13	(0.17) 0.19	(0.12) 0.12	(0.14) 0.17	(0.25) 0.25	(0.24) 0.08	(0.15) 0.15
$E_2(\text{kJ/mol})$	(168.3) 193.4	(132.1) 140.0	(149.6) 166.5	(133.2) 117.4	(143.5) 162.4	(159.6) -	(140.0) 147.3	(152.5) 197.6
$A_{o2}(\text{min}^{-1})$	$(2.09 \cdot 10^{13})$ $1.98 \cdot 10^{15}$	$(4.91 \cdot 10^{10})$ $6.85 \cdot 10^{10}$	$(1.02 \cdot 10^{12})$ $1.29 \cdot 10^{13}$	$(4.7 \cdot 10^{10})$ $1.7 \cdot 10^9$	$(2.27 \cdot 10^{11})$ $5.18 \cdot 10^{12}$	$(1.02 \cdot 10^{12})$ -	$(1.01 \cdot 10^{11})$ $6.21 \cdot 10^{11}$	$(3.5 \cdot 10^{12})$ $5.57 \cdot 10^{15}$
a_2	(0.19) 0.034	(0.42) 0.35	(0.22) 0.06	(0.34) 0.32	(0.28) 0.24	(0.17) -	(0.55) 0.06	(0.30) 0.15
c_2	(0.30) 0.40	(0.25) 0.27	(0.34) 0.38	(0.12) 0.13	(0.13) 0.16	(0.12) -	(0.10) 0.17	(0.25) 0.24
$E_3(\text{kJ/mol})$	(41.1) 40.1	(44.1) 59.6	(38.1) 38.6	(34.7) 35.3	(38.4) 39.1	(65.2) 57.3	(41.7) 56.3	(31.8) 33.3
$A_{o3}(\text{min}^{-1})$	$(1.21 \cdot 10^1)$ $7.39 \cdot 10^0$	$(5.99 \cdot 10^1)$ $6.99 \cdot 10^2$	$(9.03 \cdot 10^0)$ $8.94 \cdot 10^0$	$(8.16 \cdot 10^0)$ $8.04 \cdot 10^0$	$(1.22 \cdot 10^1)$ $1.22 \cdot 10^1$	$(1.96 \cdot 10^3)$ $3.82 \cdot 10^2$	$(2.5 \cdot 10^1)$ $5.9 \cdot 10^2$	$(2.7 \cdot 10^0)$ $1.0 \cdot 10$

Πίνακας 5.45. (συνέχεια)

	Κλαδιά ελιάς	Πυρηνόξυλο	Κληματίδες	Λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	Λυματολάσπη CF	Ζωικά απόβλητα CF	Στέμφυλα	ΑΣΑ
a₃	(0.90) 0.90	(0.87) 0.90	(0.90) 0.90	(0.90) 0.90	(0.94) 0.95	(0.80) 0.92	(0.92) 0.81	(0.90) 0.90
c₃	(0.18) 0.16	(0.25) 0.24	(0.22) 0.20	(0.28) 0.28	(0.25) 0.25	(0.13) 0.12	(0.21) 0.21	(0.20) 0.18
E₄(kJ/mol)	-	(47.4) 50.5	-	(46.6) 47.4	(59.1) 58.5	(43.0) 43.3	(35.6) 38.0	-
A₀₄(min⁻¹)	-	(1.20·10 ¹) 1.20·10 ¹	-	(2.72·10 ⁰) 2.72·10 ⁰	(1.20·10 ¹) 1.22·10 ¹	(2.22·10 ⁰) 2.20·10 ⁰	(2.7·10 ⁰) 2.9·10 ⁰	-
a₄	-	(0.91) 0.92	-	(0.90) 0.90	(0.86) 0.82	(0.90) 0.92	(0.92) 0.82	-
c₄	-	(0.09) 0.11	-	(0.13) 0.12	(0.10) 0.14	(0.07) 0.11	(0.11) 0.19	-
Απόκλιση (%)	2.5-3.6	2.6-4.1	2.7-3.8	2.5-4.2	2.1-3.7	2.6-4.2	2.3-3.0	2.2-4.1



Διάγραμμα 5.38. Σύγκριση ρυθμού αποπτητικοποίησης των επιμέρους συστατικών (τροποποιημένο μοντέλο IPR) για ρυθμό θέρμανσης 10K/min για τα δείγματα (α) κλαδιά ελιάς, (β) πυρηνόξυλο, (γ) κληματίδες, (δ) λυματολάσπη CF, πριν και μετά τη θερμή έκλυση με νερό



Διάγραμμα 5.39. Σύγκριση ρυθμού αποπτητικοποίησης των επιμέρους συστατικών (τροποποιημένο μοντέλο IPR) για ρυθμό θέρμανσης 10K/min για τα δείγματα (ε) λυματολάσπη E.E.Λ.Χ., (στ) ζωικά απόβλητα CF, (ζ) στέμφυλα, (η) αστικά απορρίμματα, πριν και μετά τη θερμή έκλυση με νερό

5.7. Κινητική Ανάλυση Καύσης Εξανθρακωμάτων

Σε αντίθεση με την αφθονία δημοσιεύσεων σχετικών με τη μοντελοποίηση της κινητικής της καύσης εξανθρακωμάτων γαιάνθρακα, παραμένει μικρός ο αριθμός των ερευνητικών εργασιών που έχουν δημοσιευθεί σχετικά με τη διερεύνηση της κινητικής της καύσης των εξανθρακωμάτων, που προέρχονται από την πυρόλυση βιομάζας. Στον παρακάτω Πίνακα 5.46, δίνεται μια βιβλιογραφική σύνοψη για τις απαντώμενες στη βιβλιογραφία τιμές των κινητικών παραμέτρων καύσης διαφόρων εξανθρακωμάτων (ενέργεια ενεργοποίησης E , τάξη αντίδρασης n και τάξη ως προς τη συγκέντρωση σε O_2). Η πειραματική μέθοδος καύσης των εξανθρακωμάτων, για την εξαγωγή των ενδογενών (intrinsic) τιμών των κινητικών παραμέτρων της διεργασίας, ήταν σε όλες τις περιπτώσεις η θερμοβαρυντομετρία (κυρίως σε θερμοζυγό), υπό συνθήκες χαμηλών ρυθμών θέρμανσης, ενώ η μεθοδολογία εξαγωγής των παραμέτρων είναι αυτή των ελαχίστων τετραγώνων μη γραμμικής παλινδρόμησης, με προσαρμογή σε ένα ή περισσότερους ρυθμούς θέρμανσης. Στη στήλη «σχόλια» αποτυπώνονται επιπρόσθετες πληροφορίες σχετικά με τη θερμοκρασία παραγωγής του εξανθρακώματος, τον/τους ρυθμό/ούς καύσης των εξανθρακωμάτων, καθώς και τον αριθμό των ψευδοσυστατικών που αποτυπώνουν την πιθανή ετερογένεια του εξανθρακώματος κατά την καύση και όχι το πιθανό περιεχόμενο σε πτητικά. Αναφορικά με το τελευταίο, αξίζει να σημειωθεί ότι σε περιπτώσεις μοντελοποίησης εξανθρακωμάτων που έχουν παραχθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης (κυρίως χαμηλότερες των $700^{\circ}C$), θεωρήθηκε ένας ορισμένος αριθμός ψευδοσυστατικών (ένα ή δύο) για την περιγραφή του σταδίου αποπτητικοποίησης του εξανθρακώματος (π.χ. Branca και Blasi, 2003; 2014).

Όπως φαίνεται από τη σύνοψη της σχετικής βιβλιογραφίας του Πίνακα 5.46, ο αριθμός των μελετών καύσης εξανθρακωμάτων προερχόμενων από τύπους υπολειμματικής βιομάζας, όπως είναι τα μη ξυλώδη αγροτικά και βιομηχανικά απόβλητα της παρούσας διατριβής, αποτελούν ένα ακόμα μικρότερο υποσύνολο. Επιπρόσθετα, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι, παρά τον όλο και αυξανόμενο την τελευταία πενταετία αριθμό βιβλιογραφικών αναφορών σχετικά με τη μοντελοποίηση κινητικής της απευθείας καύσης της παρθένας βιομάζας (ακόμα και υπολειμματικών μορφών), όπως έχει ήδη αναφερθεί στην Ενότητα 2.3.3, οι εξαγόμενες μέσα από πείραμα οξειδωτικής πυρόλυσης βιομάζας κινητικές παράμετροι της/των ψευδοαντιδράσεων, που αντιστοιχούν σε καύση του παραγόμενου κατά την πυρόλυση εξανθρακώματος, δίνουν μόνο μια προσεγγιστική εικόνα των αριθμών πίσω από την κινητική ανάλυση του εξανθρακώματος αυτού καθ' αυτού. Και αυτό ισχύει κυρίως διότι οι αντιδράσεις πυρόλυσης και καύσης δεν είναι πλήρως διαχωρισμένες και διακριτές, και έτσι σε κάθε περίπτωση για περαιτέρω ακρίβεια στις τιμές των παραμέτρων απαιτούνται πειράματα καύσης σε εξανθρακώματα και όχι σε παρθένα βιομάζα.

Στα Διαγράμματα 5.40 και 5.41 αποτυπώνονται ο πειραματικός και ο θεωρητικός υπολογισμένος από το προτεινόμενο μοντέλο ρυθμός καύσης εξανθρακωμάτων των

υπό εξέταση δειγμάτων, για τις δύο διαφορετικές συνθήκες οξειδωτικής ατμόσφαιρας, συγκέντρωσης 21% και 6% O₂ σε αέρα. Επιπλέον, στον Πίνακα 5.47 δίδονται ανά δείγμα οι τιμές των κινητικών παραμέτρων και η απόκλιση θεωρητικών και πειραματικών δεδομένων (εξίσωση 4.6) για κάθε πείραμα. Από την σύγκριση των υπολογιστικών με τις πειραματικές καμπύλες (Διάγραμμα 5.40 και 5.41) και από τις τιμές των αποκλίσεων (Πίνακας 5.47) συμπεραίνεται ότι η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα ήταν πολύ ικανοποιητική για όλες τις περιπτώσεις δειγμάτων (απόκλιση 2.9 έως 4.3%), εκτός ίσως του πυρηνόξυλου για το οποίο η προσαρμογή σε οξειδωτικές συνθήκες 21% O₂ κρίνεται ως μέτρια ικανοποιητική (απόκλιση 5.2%). Για τα προερχόμενα από τα ξυλώδη δείγματα εξανθρακώματα βιομάζας, οι ενέργειες ενεργοποίησης κυμαίνονται σε ένα στενό εύρος 98.5-107kJ/mol, τιμές που είναι σε συμφωνία με παρομοίων ξυλωδών δειγμάτων της βιβλιογραφίας (βλ. Πίνακα 5.46). Το ίδιο ισχύει εξετάζοντας την προτεινόμενη βιβλιογραφία του Πίνακα 5.46 και για την τάξη μεγέθους του προεκθετικού παράγοντα (με ενσωματωμένη την $g(p_{O_2})$ που κυμαίνεται από 10^5 έως 10^7 min^{-1}).

Σε ότι αφορά στις αντίστοιχες τιμές για τα προερχόμενα από την πυρόλυση των μη ξυλωδών δειγμάτων εξανθρακώματα, μπορούν να παρατηρηθούν τα κάτωθι:

α) Για εξανθρακώματα από δείγματα ιλύος βιολογικών καθαρισμών πόλεων υπάρχουν βιβλιογραφικά δεδομένα πειραμάτων καύσης παρθένου υλικού βιομάζας (ιλύος) και κυρίως με χρήση ριζικά διαφορετικών μοντέλων καύσης από το προτεινόμενο (Font et.al., 2005; Rodriguez et.al., 2008; Barneto et.al., 2009; Jayaraman και Gokalp, 2015), ή σε πειραματικές διατάξεις που δε συνίστανται για την περαιτέρω εξαγωγή των ενδογενών τιμών των κινητικών παραμέτρων (Dennis et.al, 2005). Ως εκ των ανωτέρω, οι τιμές που εξήχθησαν κατά την παρούσα διατριβή, δεν μπορούν να συγκριθούν άμεσα με αντίστοιχες βιβλιογραφικές. Οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης πάντως, για τα δύο δείγματα λυματολάσσης Ε.Ε.Λ.Χ. και CF είναι φυσικά αποδεκτές και κυμαίνονται επίσης στο σχετικά στενό εύρος των 113.1-130.5kJ/mol, ενώ οι προεκθετικοί παράγοντες είναι της τάξης των 10^6 έως 10^9 min^{-1} με τις διαφορές αυτές να αντανakλούν τους εμφανώς χαμηλότερους μέγιστους ρυθμούς καύσης, για την ίδια οξειδωτική ατμόσφαιρα, των εξανθρακωμάτων λυματολάσσης Ε.Ε.Λ.Χ.

β) Παρόμοια με την περίπτωση (α) για το μη συγκρίσιμο των βιβλιογραφικών δεδομένων, ισχύουν για τα εξανθρακώματα τα προερχόμενα από ΑΣΑ (π.χ. Liu et.al., 2009; Lai et.al., 2011). Οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης και του προεκθετικού παράγοντα για την καύση του εξανθρακώματος, προερχόμενου από την πυρόλυση αστικών απορριμμάτων της παρούσας διατριβής, είναι υψηλότερες από αυτές των εξανθρακωμάτων ξυλωδών βιομαζών και των δύο δειγμάτων ιλύος, ευρισκόμενες πάντως εντός των φυσικά αποδεκτών ορίων.

γ) Τις υψηλότερες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης, εντός πάντως των φυσικά αποδεκτών ορίων, παρουσίασε το δείγμα των στέμφυλων, για το οποίο, αξίζει να σημειωθεί, δεν υπάρχουν καθόλου βιβλιογραφικά δεδομένα.

Σχετικά με την τάξη αντίδρασης (n), οι τιμές για τα υπό εξέταση εξανθρακώματα κυμαίνονται από 0.59 έως 2.72 και είναι εντός του εύρους των τιμών που απαντώνται στη βιβλιογραφία (βλ. και Πίνακα 5.46). Το φυσικό νόημα τάξης αντίδρασης

μεγαλύτερης από τη μονάδα είναι η μείωση του κλάσματος ($-\frac{dm}{dt}/m$) με σταθερή

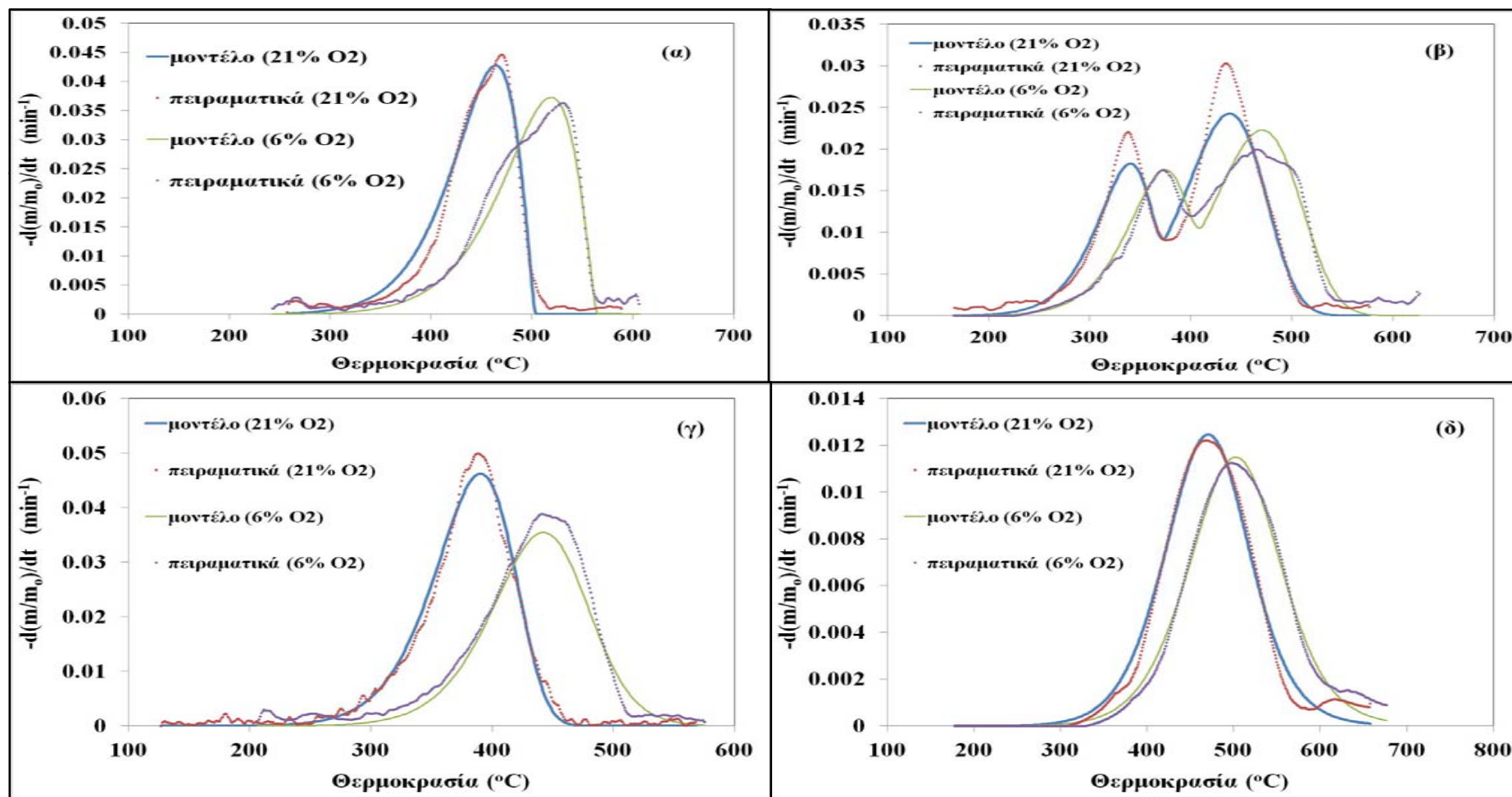
θερμοκρασία, ενώ το αντίστροφο ισχύει για τάξη αντίδρασης μικρότερη από τη μονάδα (Varhegyi, 2012). Οπτικά, το θερμογράφημα DTG παρουσιάζει ασυμμετρία, όσο η τάξη αντίδρασης απέχει από τη μονάδα. Για τάξη αντίδρασης μικρότερη από τη μονάδα, το δεξί τμήμα της καμπύλης είναι πιο απότομο και αντιστρόφως.

Σε ό,τι αφορά την εξάρτηση από την οξειδωτική ατμόσφαιρα, παρατηρήθηκε ποικιλία στην τάξη της αντίδρασης ως προς τη συγκέντρωση του οξυγόνου (v), με τις τιμές να κυμαίνονται από 0.49-1.34 (για τα ξυλώδη δείγματα ήταν κοντά στη μονάδα), εντός του βιβλιογραφικού εύρους τιμών, αντικατοπτρίζοντας, αυξανόμενου του v , την αυξανόμενη εξάρτηση από την οξειδωτική ατμόσφαιρα. Τη μεγαλύτερη εξάρτηση από την περιεκτικότητα οξυγόνου επέδειξαν τα προερχόμενα από τις κληματίδες εξανθρακώματα, ενώ τη μικρότερη τα αντίστοιχα από τα στέμφυλα. Η εν λόγω εξάρτηση αποτυπώνεται και ως μεγαλύτερη συγκριτικά (αυξανόμενου του v) μετατόπιση των θερμογραφημάτων δεξιότερα, καθώς μειώνεται η μερική πίεση (συγκέντρωση) του οξυγόνου. Πάντως, δεδομένης της χρησιμοποίησης μικρών αρχικών μαζών εξανθρακωμάτων προς καύση, του πολύ χαμηλού ρυθμού θέρμανσης και της απομάκρυνσης από το φέρον αέριο των προϊόντων της αντίδρασης, έχοντας έτσι διασφαλίσει τον κινητικό έλεγχο των φαινομένων της διεργασίας που επιτελείται στο θερμοζυγό, οι περιπτώσεις χαμηλών τιμών τάξης αντίδρασης n μικρότερων της μονάδας δε θα πρέπει να αποδίδονται σε έλεγχο των φαινομένων από τη διάχυση του οξυγόνου, είτε στο οριακό στρώμα είτε στους πόρους, ούτε και σε αντιστρεπτές αντιδράσεις με τα παραγόμενα προϊόντα (CO_2 , CO), αλλά στο γεγονός ότι η συγκέντρωση του οξυγόνου δεν είναι ο μόνος καθοριστικός παράγοντας του ρυθμού για την κινητική της αντίδρασης (Varhegyi, 2012).

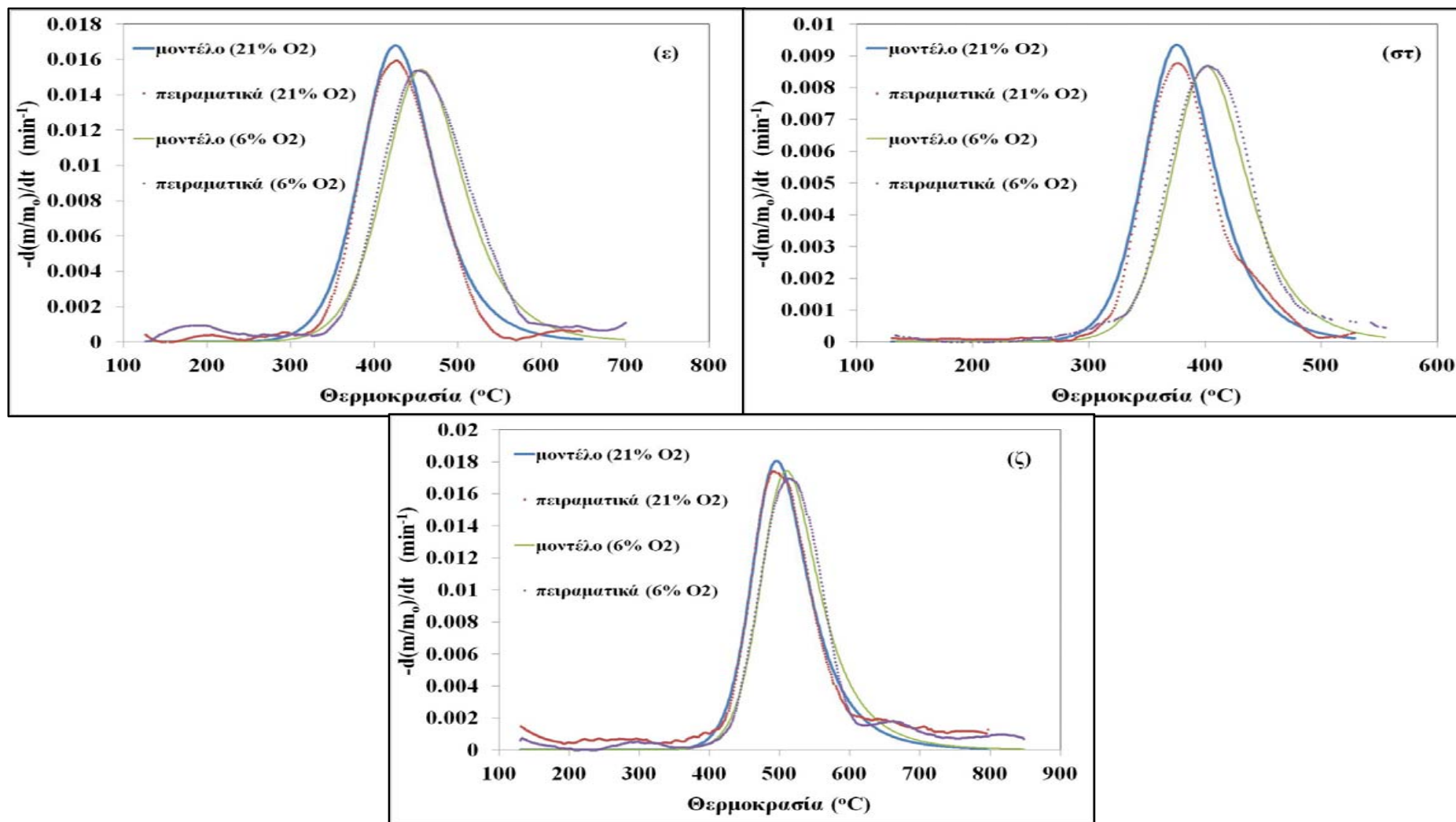
Τέλος, στον Πίνακα 5.48 δίνονται οι παράμετροι κινητικής ανάλυσης της καύσης των εξανθρακωμάτων, που προέρχονται από τα εκχυλισμένα ξυλώδη δείγματα και τα στέμφυλα. Η έμφαση στα εν λόγω εξανθρακώματα δίνεται δεδομένου ότι παρουσιάζουν επιτυχημένη απόκριση στην μείωση του ποσοστού των ανοργάνων με την έκπλυση και θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν ενεργειακά με λιγότερα τεχνικά προβλήματα (επικαθίσεων/επισκωρώσεων). Η προσαρμογή των θεωρητικών σημείων του μοντέλου στα αντίστοιχα πειραματικά είναι πολύ ικανοποιητική, όπως φαίνεται και από την τιμή της απόκλισης στον πίνακα.

Πίνακας 5.46. Τιμές κινητικών παραμέτρων (E σε kJ/mol) για την καύση εξανθρακωμάτων βιομάζας

Συγγραφείς	Είδος Βιομάζας	Κινητικές παράμετροι	Σχόλια
Janse et.al, 1998	Ξύλο πεύκου	E=125 n=0.49 ν=0.53	(600°C) , ένα ψευδοσυστατικό
Di Blasi et.al, 1999	Φλοιός ελιάς, άχυρα, υπολείμματα σταφυλιών, πεύκο	E=71.2-108.7 n=1-2	(έως 530 °C) 10°C/min, ένα ψευδοσυστατικό
Cozzani et.al, 2000	RDF	E=162 n=1 ν=0.64	(700°C) , ένα ψευδοσυστατικό, 10 °C/min
Adanez et.al, 2001	Ξύλο πεύκου	E=140 n=0.4	(550°C) , ένα ψευδοσυστατικό
Zolin et.al, 2001	Άχυρο	E=134 n=1	(900°C) , ένα ψευδοσυστατικό, 1-20 °C/min
Γραμμέλης, 2003	Υπολείμματα βαμβακιού, δασική και απορριπτόμενη ξυλεία, πελέτες ξύλου, πυρηνόξυλο	E=130.0-149.7 n= 0.62-1.61	(850°C) , 10°C/min, ένα ψευδοσυστατικό
Branca και Blasi, 2003	Οξιά, έλατο, πεύκο, καστανιά, σεκόγια	E=114.5 n=0.86	(520°C) , 5,10, 15°C/min, ένα ψευδοσυστατικό
Kastanaki και Vamvuka, 2006	Βαμβάκι, Δασικά παραπροϊόντα, Ξύλο	E=130-150 n=0.62-1.61	(850 °C) 10°C/min, ένα ψευδοσυστατικό
Varhegyi et.al, 2006	κότσαλο (πυρήνας καλαμποκιού)	E ₁ =128-137 E ₂ =142-151 ν=0.53	(700°C) , δύο ψευδοσυστατικά, πολλαπλοί ρυθμοί θέρμανσης και βηματικό πρόγραμμα, πολυπαραμετρική f(a)
Vamvuka et.al, 2009	Χαρτοπολτός	E=85.3 n=0.3	(850°C) , ένα ψευδοσυστατικό, 10 °C/min
Karampinis et.al, 2012	Πέντε ενεργειακές καλλιέργειες	E=121.3-195.5 n=0.5-1.6	(850°C) , ένα ψευδοσυστατικό, 10 °C/min
Branca και Blasi, 2014	Πυρήνας καλαμποκιού (μετά από έκπλυση με νερό ή/και εκχύλιση με οξέα), εκχυλισμένο με νερό ξύλο από έλατο	E=177.6-220.4 n= 0.61-1.65	(520°C) , 5,7.5, 10°C/min, ένα ψευδοσυστατικό



Διάγραμμα 5.40. Θεωρητικός και πειραματικός ρυθμός καύσης εξανθρακωμάτων των δειγμάτων (α) κλαδιά ελιάς, (β) πυρηνόξυλο, (γ) κληματίδες, (δ) λυματολάσπη CF, σε ρυθμό θέρμανσης 5K/min και συγκέντρωση O₂ 21% και 6%.



Διάγραμμα 5.41. Θεωρητικός και πειραματικός ρυθμός καύσης εξανθρακωμάτων των δειγμάτων (ε) λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ., (στ) ΑΣΑ, (ζ) στέμφυλα, σε ρυθμό θέρμανσης 5K/min και συγκέντρωση O₂ 21% και 6%.

Πίνακας 5.47. Κινητικές παράμετροι για την καύση των εξανθρακωμάτων των βιομαζών

Κινητικές Παράμετροι	Κλαδιά ελιάς	Πυρηνόξυλο	Κληματίδες	Λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	Λυματολάσπη CF	ΑΣΑ	Στέμφυλα
E₁(kJ/mol)	102.9	98.5	107.0	130.5	113.1	174.5	204.5
A₁· g(P_{O2}) (min⁻¹) 21% 6%	2.35·10 ⁶ 6.37·10 ⁵	4.61·10 ⁷ 1.56·10 ⁷	3.88·10 ⁷ 7.21·10 ⁶	8.66·10 ⁸ 3.03·10 ⁸	1.03·10 ⁷ 4.44·10 ⁶	2.62·10 ¹³ 7.14·10 ¹²	1.48·10 ¹³ 8.04·10 ¹²
c₁	0.72	0.20	0.78	0.39	0.32	0.15	0.40
n₁	0.59	0.72	0.99	2.04	1.54	2.28	2.72
E₂(kJ/mol)	-	105.1	-	-	-	-	-
A₂· g(P_{O2}) (min⁻¹) 21% 6%	-	6.5·10 ⁶ 2.76·10 ⁶	-	-	-	-	-
c₂	-	0.49	-	-	-	-	-
n₂	-	1.05	-	-	-	-	-
v₁	1.04	0.86	1.34	0.84	0.67	1.03	0.49
v₂	-	0.68	-	-	-	-	-
Απόκλιση (%) 21%O ₂ 6%O ₂	3.5 4.3	5.2 4.5	2.9 3.1	3.1 3.6	3.7 3.8	3.5 3.6	3.9 3.6

Πίνακας 5.48. Κινητικές παράμετροι για την καύση των εξανθρακωμάτων από τα εκχυλισμένα ξυλώδη δείγματα και στέμφυλα (21% O₂)

Κινητικές Παράμετροι	Κλαδιά ελιάς	Πυρηνόξυλο	Κληματίδες	Στέμφυλα
E₁(kJ/mol)	93.3	189.0	83.2	164.5
A₁ · g(P_{O2}) (min⁻¹)	1.66·10 ⁵	8.08·10 ¹³	5.05·10 ⁴	4.51·10 ¹¹
c₁	0.83	0.51	0.82	0.85
n₁	0.40	1.12	0.52	2
E₂(kJ/mol)	-	126.0	-	-
A₂ · g(P_{O2}) (min⁻¹)	-	8.21·10 ⁷	-	-
c₂	-	0.44	-	-
n₂	-	0.89	-	-
Απόκλιση (%)	4.5	4.0	4.7	3.9

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ- ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

6.1. Συμπεράσματα

Οι ερευνητικές προσπάθειες της παρούσας διατριβής αρχικά επικεντρώθηκαν στην εξέταση και την απόκτηση φυσικοχημικών δεδομένων και δεδομένων θερμικής ανάλυσης, σχετικά με τη θερμοχημική αξιοποίηση διαφόρων ειδών υπολειμματικής και απόβλητης βιομάζας, για τα οποία υπάρχει ενδιαφέρον αλλά και έλλειψη των σχετικών δεδομένων. Οι προσπάθειες αυτές συμπεριέλαβαν και τη διερεύνηση για τη δυνατότητα ενεργειακής αξιοποίησης, ή των δυνατών εναλλακτικών χρήσεων των προϊόντων πυρόλυσης και καύσης του δυναμικού αυτού.

Δεύτερο γενικό στόχο της διατριβής αποτέλεσε η βαθύτερη διερεύνηση της πυρόλυσης βιομάζας, που αποτελεί και το πρώτο στάδιο σε όλες τις διεργασίες θερμοχημικής μετατροπής, με έμφαση στα εξεταζόμενα δείγματα. Στο στόχο αυτό εντάχθηκε και η συλλογή πολύτιμων πληροφοριών σχετικά με το προφίλ έκλυσης των πτητικών προϊόντων της πυρόλυσης, αλλά και των παραμέτρων κινητικής ανάλυσης, για τη μελέτη, τον τεχνικό σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση των συνθηκών και παραμέτρων λειτουργίας των μονάδων μετατροπής. Στα πλαίσια του δεύτερου στόχου, κατασκευάστηκε πρωτότυπη διάταξη TG/MS και αναπτύχθηκε μεθοδολογία για τον έλεγχο της επιτυχούς απόκρισης, λειτουργίας και βαθμονόμησης της διάταξης, βάσει των οποίων κατέστη δυνατή η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των εκλυόμενων πτητικών προϊόντων. Σε ό,τι αφορά στη μοντελοποίηση κινητικής της πυρόλυσης, η έρευνα κατέληξε σε προτεινόμενο μοντέλο ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων (αλγόριθμος σε κώδικα Matlab[®]), που ενσωματώνει πρωτότυπη συσχέτιση του προεκθετικού παράγοντα με το ρυθμό θέρμανσης. Το μοντέλο επέδειξε ευελιξία εφαρμογής σε ποικιλία δειγμάτων βιομάζας και πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα προσαρμογής σε πειραματικά δεδομένα πολλαπλών ρυθμών θέρμανσης, αλλά και πρόβλεψης σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες από αυτές της προσαρμογής.

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα, στα πλαίσια της επίτευξης των δύο προαναφερόμενων γενικών στόχων της διατριβής, εξειδικεύονται ως εξής:

Τα ξυλώδη δείγματα, τα στέμφυλα και τα ΑΣΑ έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά, άνω του 70%, αλλά μέσα στα όρια για την επίτευξη ικανοποιητικής και ελεγχόμενης ρύθμισης των διεργασιών καύσης ή και αεριοποίησης. Στα υπόλοιπα δείγματα η τιμή των πτητικών κυμαίνεται στο στενό εύρος από 58.7% έως 63.6%.

Όλα τα εξεταζόμενα ξυλώδη δείγματα βιομάζας, τα στέμφυλα, καθώς και η λυματολάσπη CF, έχουν ικανοποιητική ΑΘΔ στο εύρος 18.0-20.8MJ/kg, δηλαδή παρόμοιο θερμικό περιεχόμενο με αυτό ενός υποασφαλτούχου γαιάνθρακα. Η ΑΘΔ των υπολοίπων δειγμάτων κυμαίνεται χαμηλότερα στο εύρος 14.8-15.6MJ/kg, συγκρίσιμη με αυτή ενός λιγνίτη.

Με βάση τα προκαταρκτικά δεδομένα από τη στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων για το άζωτο, θείο και χλώριο, η έρευνα για την πρόβλεψη της πιθανότητας αυξημένων, άνω των επιτρεπόμενων ορίων, εκπομπών ρύπων σε ενδεχόμενη καύση των δειγμάτων σε βιομηχανική κλίμακα, έδειξε τα εξής: οι εκπομπές SO₂ και ενώσεων Cl δεν αναμένεται να προβληματίσουν, με εξαίρεση τις δύο λυματολάσπες για το SO₂ και πιθανόν τα ΑΣΑ για τις ενώσεις Cl. Σχετικά με τα ανωτέρω, ενθαρρυντικό είναι το γεγονός ότι διαπιστώθηκε ικανοποιητική απομάκρυνση Cl και S από την πρώτη ύλη, μέσω θερμής έκπλυσής της με νερό. Οι εκπομπές NO_x αναμένονται υψηλές για τις δύο λυματολάσπες και πολύ υψηλές για τα ζωικά απόβλητα CF. Βάσει της σύστασης σε N, για την αντιμετώπιση των ενδεχόμενων προβλημάτων από τις εκπομπές ρύπων ή την πρόληψή τους, προτείνονται είτε οι γνωστές μέθοδοι που περιλαμβάνουν πρωτεύοντα ή δευτερεύοντα μέτρα αντιρρύπανσης είτε, εναλλακτικά, η συν-καύση των εξεταζόμενων δειγμάτων βιομάζας σε κατάλληλες αναλογίες μίξης, με στοιχειακή ανάλυση που θα δίνει αναμενόμενη πρόβλεψη εκπομπών κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια. Κάποια πρώτα πειράματα συν-καύσης σε αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, όπως πυρηνόξυλου με ζωικά απόβλητα CF σε αναλογία 1:9, έχουν δείξει ενθαρρυντικά αποτελέσματα.

Η τέφρα ως ποσοστό, στα ξυλώδη δείγματα και τα στέμφυλα χαρακτηρίζεται χαμηλή έως ενδιάμεση (3.0%-14.7%), ενώ στα υπόλοιπα δείγματα είναι πολύ υψηλή, άνω του 23% φτάνοντας και το 32% για τα ζωικά απόβλητα CF. Τα αποτελέσματα της χημικής και ορυκτολογικής ανάλυσης των εξεταζόμενων τεφρών των δειγμάτων δείχνουν ότι η κυριότερη πρόκληση που πρέπει να αντιμετωπιστεί σε ενδεχόμενη αξιοποίηση, μέσω καύσης, οποιουδήποτε εξεταζόμενου δείγματος, είναι τα προβλήματα επικαθίσεων διαφόρων τύπων. Τα ξυλώδη δείγματα, αλλά και τα στέμφυλα, δίνουν βέβαιη πιθανότητα προβλημάτων, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε K (υπό τη μορφή εύτηκτων ορυκτολογικών φάσεων), ενώ τα μη ξυλώδη, λόγω κυρίως υψηλής περιεκτικότητας σε τέφρα. Βάσει της ταξινόμησης τέφρας (Vassilev et.al., 2010; 2013; 2014), χαμηλότερες πιθανότητες δημιουργίας προβλημάτων από επικαθίσεις παρουσιάζουν τα ΑΣΑ και, δευτερευόντως, τα ζωικά απόβλητα CF.

Η επίδραση της θερμής έκπλυσής με νερό στη σύσταση των δειγμάτων, είχε τα εξής αποτελέσματα: Για όλα τα ξυλώδη δείγματα, πλην των κληματίδων, καθώς και για τα στέμφυλα, παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη ελάττωση του ποσοστού της συνολικής τέφρας μετά την έκπλυση. Στα μη ξυλώδη δείγματα, η μέθοδος αυτή της έκπλυσής επηρέασε ελάχιστα το ποσοστό των ανοργάνων στα δείγματα, με εξαίρεση τη λυματολάσπη CF. Επιπλέον, από απόψεως μεταβολής στην κατανομή των στοιχείων της τέφρας, αυτά που απομακρύνθηκαν περισσότερο μετά από τη θερμή έκπλυση ήταν το κάλιο, το νάτριο και το θείο και αυτό ίσχυσε για όλα τα υπό εξέταση δείγματα ανεξαιρέτως και χωρίς κάποια διαβάθμιση στο ποσοστό απομάκρυνσης, βάσει της ξυλώδους ή μη ξυλώδους φύσης τους. Η απομάκρυνση των στοιχείων αυτών από την τέφρα (αλλά και από το αρχικό δείγμα ακόμα περισσότερο) ήταν πάρα

πολύ υψηλή (από 71.8% έως 98.2%) και ορυκτολογικά εκφράστηκε με την απομάκρυνση προβληματικών, για επικαθίσεις, φάσεων, όπως ο φαιρχιλντίτης και ο αρκανίτης. Μικρότερη υπήρξε η ελάττωση για τα στοιχεία Mg και P και σε γενικές γραμμές διαπιστώθηκε ότι το ποσοστό ελάττωσης των ανοργάνων στοιχείων τηρεί τη σειρά S, K, Na, Mg, P, Ca, κατά φθίνουσα κατάταξη ως προς την απομάκρυνση. Η ελάττωση, με την έκπλυση, του ποσοστού τέφρας στα ξυλώδη δείγματα και η απομάκρυνση των προβληματικών για επικαθίσεις ανοργάνων στοιχείων σε όλα τα δείγματα, συντέινει ώστε τα εκχυλισμένα εξεταζόμενα δείγματα να δίνουν πολύ καλές προβλέψεις σχετικά με το ζήτημα των επικαθίσεων. Εξαίρεση αποτελούν ίσως τα στέμφυλα, για τα οποία παραμένουν πιθανά προβλήματα, που συνδέονται όμως πρωτίστως με το είδος των ψυχρών επικαθίσεων.

Σε ό,τι αφορά στη διαχείριση των τεφρών των δειγμάτων, μπορούν να παρατηρηθούν τα ακόλουθα: Με βάση τη νομοθεσία διαφόρων χωρών της Ευρώπης, καθώς στην Ελλάδα δεν υπάρχει αντίστοιχο νομοθετικό πλαίσιο, οι συγκεντρώσεις των θρεπτικών συστατικών Ca, K, P, Mg όλων των εξεταζόμενων δειγμάτων είναι πολύ ικανοποιητικές για εφαρμογή των τεφρών σε αγροτικές και δασικές χρήσεις γης, λόγω της λιπασματικής τους δράσης και της δράσης τους στην εξουδετέρωση της οξύτητας των εδαφών (liming agent). Σε ό,τι αφορά στη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στην τέφρα, έπειτα από σύγκριση με το ισχύον στην Ελλάδα νομοθετικό πλαίσιο (αλλά για χρήση ιλύος στη γεωργία), προκύπτει ότι όλες είναι εντός των επιτρεπόμενων ορίων. Σε σύγκριση με τα προαναφερόμενα νομοθετικά πλαίσια των χωρών της Ευρώπης για δασική και αγροτική χρήση, προκύπτει ότι το κάδμιο των κλαδιών ελιάς θεωρείται υψηλό σε ό,τι αφορά χρήσεις αγροτικές, το Cr των ΑΣΑ (κυρίως) και του πυρηνόξυλου (δευτερευόντως) θα μπορούσε να θεωρηθεί υψηλό σύμφωνα με τη νομοθεσία μερικών από τις χώρες αυτές, ενώ το ίδιο ισχύει και για το Ni σε ό,τι αφορά στα στέμφυλα (πρωτίστως) και τα ΑΣΑ (δευτερευόντως). Επιπλέον, ο Pb των ΑΣΑ θεωρείται υψηλός, σύμφωνα με τη νομοθεσία όλων των χωρών και για κάθε χρήση. Τέλος, ο Cu των στέμφυλων και της λυματολάσπης ξεπερνά τα νομοθετικά όρια των περισσοτέρων χωρών. Σε περίπτωση που υιοθετηθούν ανάλογα νομοθετικά πλαίσια, το πρόβλημα της υπέρβασης των ορίων για κάποια από τα δείγματα μπορεί να αντιμετωπιστεί με ανάμιξη διαφορετικού τύπου τεφρών, για την παρασκευή τέφρας με κατάλληλες προδιαγραφές.

Σε ό,τι αφορά στην πιθανότητα έκπλυσης των βαρέων μετάλλων, ο προβλεπόμενος, βάσει της σύστασης των τεφρών σε οξείδια, αλλά και βάσει της μέτρησης του pH στα εξανθρακώματα των δειγμάτων, αλκαλικός χαρακτήρας όλων των υπό εξέταση τεφρών, αναμένεται να συμβάλλει θετικά στη συγκράτηση στα εδάφη στοιχείων όπως τα Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, ενώ αντιθέτως ευνοεί την κινητικότητα στο έδαφος των λεγόμενων οξυ-ανιονικών στοιχείων όπως As, Cr, Mo, Se, μερικά εκ' των οποίων έχουν μετρηθεί και είναι έτσι και αλλιώς ήδη σε πολύ χαμηλή (As) ή χαμηλή περιεκτικότητα (Cr χαμηλό για όλα, εκτός από ΑΣΑ και πυρηνόξυλο).

Τα αποτελέσματα των θερμικών αναλύσεων TG/DTG πυρόλυσης των δειγμάτων έδειξαν ότι με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης εμφανίζεται τάση δεξιάς θερμοκρασιακής μετατόπισης της καμπύλης του θερμογραφήματος, για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα. Η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης προκαλεί επίσης αύξηση των πτητικών συστατικών η οποία είναι στατιστικά σημαντική, με εξαίρεση τα ζωικά απόβλητα CF, ακόμα και εντός του στενού εύρους διακύμανσης των ρυθμών θέρμανσης από 5 έως 40°C/min. Η εισαγωγή των αντίστοιχων δεδομένων στο προτεινόμενο μοντέλο κινητικής της πυρόλυσης κατέδειξε ότι το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί με βάση τις κινητικές εξισώσεις, που θεμελιώνονται στην υπόθεση της αποπτητικοποίησης των ψευδοσυστατικών τα οποία συνιστούν το εκάστοτε δείγμα βιομάζας, αλλά με μικρή μεταβολή του μηχανισμού αντιδράσεων, όπως αυτή αντικατοπτρίζεται στις μεταβολές του προεκθετικού παράγοντα.

Η θερμή έκπλυση με νερό επέδρασε στη μετατόπιση των θερμογραφημάτων DTG, με συνεπαγόμενη υψηλότερη θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης, καθώς και υψηλότερη θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποπτητικοποίησης T_{max} , η οποία ήταν στατιστικά σημαντική (με εξαίρεση τη λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ) και με ίδια κατεύθυνση για όλα τα δείγματα. Η μετατόπιση αυτή αποδίδεται στην καταλυτική δράση κυρίως του καλίου και του νατρίου που αφαιρούνται με την έκπλυση. Αντιθέτως, η επίδραση στο μέγιστο ρυθμό ποικίλει και καταγράφεται να συμβαίνει, αναλόγως αν τα αλκάλια λειτουργούν ενισχυτικά ή παρεμποδιστικά, είτε αύξηση (κλαδιά ελιάς, κληματίδες, λυματολάσπη CF), είτε μείωση (ζωικά απόβλητα CF, στέμφυλα) ή και ασαφής μεταβολή (τα υπόλοιπα δείγματα) του μέγιστου ρυθμού.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποτελέσματα για την επίδραση της ανόργανης ύλης στο ποσοστό των πτητικών, ή αντίστοιχα του εξανθρακώματος από την πυρόλυση των δειγμάτων. Στα ξυλώδη δείγματα, καθώς και στα δείγματα της λυματολάσπης CF παρατηρείται η συνήθης, λόγω της επίδρασης των αλκαλίου και του μαγνησίου, ελάττωση του τελικού εξανθρακώματος με τη διαδικασία της έκπλυσης, ακόμα και σε ξηρή βάση άνευ τέφρας, με εξαίρεση το πυρηνόξυλο για το οποίο δεν υφίσταται σαφής τάση. Στην περίπτωση, ωστόσο, των ζωικών αποβλήτων CF και των στέμφυλων κυρίως, αλλά και των ΑΣΑ δευτερευόντως, παρατηρείται η αντίστροφη τάση της αύξησης του ποσοστού του εξανθρακώματος, και αυτό ισχύει ακόμα και για αποτελέσματα σε ξηρή βάση με τέφρα. Το γεγονός αυτό δύναται να εξηγηθεί με την αφαίρεση οργανικής ύλης με την έκπλυση, που άλλως θα αποπτητικοποιούνταν περαιτέρω, συμβάλλοντας κατά αυτόν τον τρόπο στη μείωση της παραγωγής πτητικών και την παράλληλη αύξηση του εξανθρακώματος.

Τα αποτελέσματα από την έρευνα για την προσθετικότητα ή συνέργεια κατά την πυρόλυση επιλεγμένων μιγμάτων των εξεταζόμενων δειγμάτων, καθώς και κατά την καύση των εξανθρακωμάτων τους, χωρίς ή με προκατεργασία έκπλυσης, έδειξαν τα ακόλουθα: Για την περίπτωση της πυρόλυσης, ισχύει ο κανόνας της προσθετικότητας, καθώς η τυπική απόκλιση των δύο καμπυλών DTG (πειραματικής και υπολογιζόμενης βάσει αναλογίας μίξης) κυμαίνεται από 1.4-4.0% για τα δείγματα

χωρίς προκατεργασία και 2.2% έως 6.2% για τα εκχυλισμένα δείγματα. Για την περίπτωση της καύσης των εξανθρακωμάτων, οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις είναι χαμηλότερες του 4% και δείχνουν ότι ισχύει σε μεγάλο βαθμό ο κανόνας της προσθετικότητας, για όλα τα μίγματα εξανθρακωμάτων από τις βιομάζες χωρίς προκατεργασία, πλην αυτού των κλαδιών ελιάς-λυματολάσπης CF, που εμφανίζει σημαντικότερες συνεργιστικές επιδράσεις (απόκλιση 27.6%). Ανάλογα ισχύουν και για τα μίγματα από τις εκχυλισμένες βιομάζες (απόκλιση από 2.7-4.7%), με εξαίρεση το εξανθράκωμα από το μίγμα πυρηνόξυλου-λυματολάσπης CF, για το οποίο η απόκλιση εμφανίζεται υψηλή (11.1%) και τα φαινόμενα συνέργειας είναι αισθητά. Το μεγάλο πλεονέκτημα από την ισχύ του κανόνα της προσθετικότητας είναι ότι συνεπάγεται τη δυνατότητα πρόβλεψης της θερμικής συμπεριφοράς των μιγμάτων των δειγμάτων, με τη χρήση των δεδομένων της αντίστοιχης συμπεριφοράς για τα μεμονωμένα καύσιμα, δεδομένα που μπορούν να προέρχονται είτε από θερμοβαρυτομετρικά πειράματα, είτε και από την κινητική ανάλυση των μεμονωμένων δειγμάτων.

Η εξέταση των παραγόμενων εξανθρακωμάτων από την πυρόλυση των δειγμάτων, συναρτήσει της θερμοκρασίας παραγωγής τους, έδειξε ότι το ποσοστό τέφρας σε όλα ανεξαιρέτως βαίνει αυξανόμενο από τους 450°C έως τους 650°C, λόγω κυριαρχίας του παράγοντα απομάκρυνσης των πτητικών ενώσεων κατά την πυρόλυση. Τα ξυλώδη δείγματα έχουν σαφώς χαμηλότερο ποσοστό τέφρας, ενώ για τα μη ξυλώδη δείγματα, ως ελάχιστο ποσοστό αποτυπώνεται η τιμή 42.4%, για τη χαμηλότερη θερμοκρασία πυρόλυσης της λυματολάσπης E.E.Λ.X., με την τιμή να αγγίζει το 71% στα ζωικά απόβλητα CF, καθιστώντας το εξανθράκωμα ουσιαστικά πυρολυτική τέφρα (pyrolysis ash). Το γεγονός του υψηλού ποσοστού τέφρας των μη ξυλωδών εξανθρακωμάτων, καθιστά δύσκολα διαχειρίσιμη/βιώσιμη, από απόψεως τεχνικών δυσκολιών/κόστους λόγω των επικαθίσεων, την ενδεχόμενη ενεργειακή αξιοποίηση από την καύση. Εξάλλου, και η θερμογόνο δύναμη των ΑΣΑ και των ζωικών αποβλήτων CF κυμαίνεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα (έως 11MJ/kg και 8.7MJ/kg αντίστοιχα), ενώ και των υπολοίπων μη ξυλωδών δεν είναι αξιοσημείωτη, (με εξαίρεση τα στέμφυλα) και πάντως δεν ξεπερνά τη θερμογόνο δύναμη των βιομαζών προέλευσης. Η απόδοση σε εξανθράκωμα, σε ξηρή βάση με ή άνευ τέφρας, βαίνει μειούμενη με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης από τους 450°C στους 650°C, για όλα ανεξαιρέτως τα εξεταζόμενα δείγματα. Η ποσοστιαία μείωση της απόδοσης μετρημένη σε ξηρή βάση με τέφρα είναι σχετικά ασθενής, κυμαινόμενη από 8% στη λυματολάσπη E.E.Λ.X. έως 24% στα ΑΣΑ. Για την εξέταση ενδεχόμενης ενεργειακής αξιοποίησης, μέσω καύσης, των ξυλωδών εξανθρακωμάτων, προερχόμενων από τα αντίστοιχα μεμονωμένα δείγματα βιομάζας, απεδείχθη ότι, από απόψεως ποιότητας καύσης, θα πρέπει να προτιμηθούν τα παραγόμενα σε υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης.

Τα υπόλοιπα αποτελέσματα της προσεγγιστικής ανάλυσης των παραγόμενων εξανθρακωμάτων δείχνουν ότι η πτητική ύλη μειώνεται, ενώ ο μόνιμος άνθρακας αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας παραγωγής, επιδρώντας θετικά στη

σταθεροποίηση του άνθρακα και την ενίσχυση της οργανικής ύλης του εδάφους, λόγω μακροχρόνιας βιολογικής και χημικής ανθεκτικότητας. Στο ίδιο συμπέρασμα συνηγορούν και η στοιχειακή ανάλυση στα εξεταζόμενα δείγματα της διατριβής, καθώς οι αναλογίες H/C και O/C, που σχετίζονται αντιστρόφως με την αντίσταση σε μικροβιακή αποδόμηση, ελαττώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης σε όλα τα δείγματα. Εξάλλου, οι εν λόγω αναλογίες H/C και O/C βρέθηκαν κατώτερες από 0.6 και 0.4 αντίστοιχα, για όλα τα δείγματα σε κάθε θερμοκρασία, πλην της λυματολάσπης CF, ώστε όλα τα εξανθρακώματα να δύναται να θεωρηθούν ποιοτικής κλάσης από απόψεως σταθερότητας.

Οι τιμές του pH για τα παραγόμενα εξανθρακώματα σε κατασκευασθέντα πυρολυτή σταθερής κλίνης, μετρήθηκαν και βρέθηκαν ότι αυξάνουν με τη θερμοκρασία πυρόλυσης, λόγω της αυξανόμενης συγκέντρωσης των ανοργάνων συστατικών και της αφυδρογόνωσης, με επακόλουθη μείωση των όξινων επιφανειακών ομάδων. Σε κάθε περίπτωση, τα εξανθρακώματα είναι βασικά (λόγω κυρίως των βασικών οξειδίων της τέφρας) και το pH κυμαίνεται από 7.2 (λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ. 450°C) έως και 11.5 (ΑΣΑ 650°C), με τη μεγάλη πλειοψηφία των τιμών να είναι πάνω από 9. Η ενδεδειγμένη θερμοκρασία παραγωγής των εξανθρακωμάτων εξαρτάται από το εάν ο κύριος στόχος είναι η εφαρμογή σε εδάφη με χαμηλή αντίσταση στις αλλαγές του pH (low buffer capacity), οπότε συνίσταται pH χαμηλότερο του 9.5, ή είναι η εφαρμογή για μείωση οξύτητας εδάφους (liming agent), οπότε συνίσταται υψηλότερο pH.

Η ειδική επιφάνεια των εξεταζόμενων εξανθρακωμάτων, ακόμα και στη βέλτιστη θερμοκρασία παραγωγής τους, είναι ιδιαίτερα χαμηλή κυμαινόμενη μεταξύ 0.9 και 15.8 m²/gr, ενώ στα ζωικά απόβλητα CF και τα κλαδιά ελιάς φτάνει τα 48.5 και 35.2 m²/gr, αντίστοιχα. Περαιτέρω έρευνα, ωστόσο, αξίζει να διεξαχθεί ως προς το κατά πόσον τα εξεταζόμενα εξανθρακώματα είναι αξιοποιήσιμα για εφαρμογές απορρύπανσης εδαφών και υγρών αποβλήτων από οργανικούς και κυριότερα από ανόργανους ρύπους καθώς, παρά τη χαμηλή ειδική επιφάνεια, εμφανίζουν υψηλό περιεχόμενο οξυγονούχων επιφανειακών λειτουργικών ομάδων, όπως αυτό εκφράζεται από την υψηλή αναλογία O/C, γεγονός ενθαρρυντικό για τις προσροφητικές ιδιότητές τους.

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των εξανθρακωμάτων σε τέφρα έδειξαν ότι το πυρηνόξυλο και τα στέμφυλα έχουν αξιοσημείωτο ποσοστό καλίου, ενώ είναι ικανοποιητικό το ποσοστό K, αλλά και Ca και P για τα υπόλοιπα ξυλώδη δείγματα. Τα μη ξυλώδη δείγματα εμφανίζονται πολύ πλούσια σε θρεπτικά Ca, P, Mg και Fe. Ιδιαίτερα αξιοσημείωτο είναι το ποσοστό του P στα ζωικά απόβλητα CF, υψηλά είναι και τα ποσοστά του Ca στη λυματολάσπη CF και στα ΑΣΑ, ενώ στα ζωικά απόβλητα CF το Ca ανευρίσκεται σε πολύ υψηλή περιεκτικότητα, η τιμή της οποίας είναι μεγαλύτερη από τις καταγεγραμμένες βιβλιογραφικά στα εξανθρακώματα υπολειμματικής βιομάζας.

Η περιεκτικότητα των εξανθρακωμάτων σε βαρέα μέταλλα Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Pb, για οποιαδήποτε θερμοκρασία παραγωγής, είναι εντός των ευρωπαϊκών επιτρεπτών ορίων, αλλά και του αμερικάνικου Οργανισμού (EPA) σχετικά με αγροτικές/δασικές εφαρμογές εδάφους. Συγκριτικά με τα όρια που θέτει το EBC (υπό διαμόρφωση ευρωπαϊκό βιομηχανικό πρότυπο για τη βιώσιμη παραγωγή εξανθρακωμάτων για χρήση σε αγρονομικά συστήματα), ξεπερνιούνται τα όρια μόνο στα Cu και Zn που είναι χαμηλότερου περιβαλλοντικού αντίκτυπου και μόνο για τα μη ξυλώδη δείγματα (πλην των ζωικών αποβλήτων CF).

Με τη χρήση της κατασκευασθείσας πρωτότυπης διάταξης TG/MS και της προτεινόμενης μεθοδολογίας, κατέστησαν δυνατά: α) ο υπολογισμός της εκλυόμενης κατά την πυρόλυση ποσότητας των μονίμων αερίων (CO, CO₂, CH₄, H₂, C₂, C₃) και της θερμαντικής αξίας (ΑΘΔ) του αερίου πυρόλυσης, καθώς και ο υπολογισμός του νερού ανά mg αρχικής ξηρής βιομάζας προέλευσης, β) ο υπολογισμός των ποσοτήτων των συμπυκνώσιμων ενώσεων, γ) ο προσδιορισμός του ποιοτικού προφίλ διαφόρων ενώσεων με προστιθέμενη αξία, όπως η μεθανόλη, η φορμαλδεΐδη, το οξικό οξύ, καρβονυλικές ενώσεις κ.α. δ) η ανίχνευση και ο υπολογισμός ποσοτήτων (μόνο σε όρους σύγκρισης, μεταξύ των δειγμάτων, εμβαδού έντασης-χρόνου) ενώσεων χλωρίου αλλά και ενώσεων που αποτελούν πρόδρομο ρύπων σε ενδεχόμενη καύση, όπως η αμμωνία και το υδροκυάνιο, ιδιαίτερα για τα δείγματα της διατριβής με υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο. Με τη χρήση της διάταξης TG/MS κατέστη επίσης δυνατή η επιβεβαίωση του προτεινόμενου κινητικού μοντέλου IPR, στη βάση του ποιοτικού/ποσοτικού προφίλ των εκλυόμενων συμπυκνώσιμων ενώσεων, καθώς και μέρους των μονίμων αερίων για τα ξυλώδη δείγματα.

Η υπολογιζόμενη θερμαντική αξία του αερίου πυρόλυσης κυμάνθηκε από ικανοποιητική έως αξιοσημείωτη για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα. Η απόδοση σε πτητικές συμπυκνώσιμες ενώσεις (πλην του νερού) είναι μεταξύ 31-39% επί της αρχικής ξηρής βιομάζας προέλευσης για τα τρία εξεταζόμενα ξυλώδη δείγματα και 25-35% για τα υπόλοιπα μη ξυλώδη. Η περιεκτικότητα του νερού στο συνολικό κλάσμα των συμπυκνώσιμων ενώσεων κυμαίνεται από 23-29% για τα ξυλώδη δείγματα, εντός ενός ιδανικού εύρους τιμών, ενώ από την άλλη μεριά, η αντίστοιχη περιεκτικότητα σε νερό είναι σχετικά χαμηλή στη λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ (18.8%) και πολύ χαμηλή στα ΑΣΑ (14.3%), τα ζωικά απόβλητα CF (12.7%) και τη λυματολάσπη CF (12.3%). Όλα τα σχετικά αποτελέσματα καταγράφονται και συνοπτικά, συγκρίνονται και σχολιάζονται στην *Ενότητα 5.4.4.* και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως οδηγός για τον ενδεχόμενο σχεδιασμό μονάδων πυρόλυσης βιομάζας των εξεταζόμενων ειδών της διατριβής.

Σε ό,τι αφορά στη μοντελοποίηση της κινητικής πυρόλυσης, τα γενικά συμπεράσματα είναι τα ακόλουθα: Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων από πειράματα σε πολλαπλούς ρυθμούς θέρμανσης, με το προτεινόμενο τροποποιημένο μοντέλο IPR και το μοντέλο DAEM, υπήρξε πολύ ικανοποιητική. Η σχετική τιμή της απόκλισης κυμάνθηκε από 1.4% έως 4.5% για το μοντέλο IPR και 1.5%-4.7% για το DAEM, για

τον ίδιο αριθμό παραμέτρων προς ρύθμιση (με εξαίρεση το πυρηνόξυλο). Αντίστοιχα, η πρόβλεψη του ρυθμισμένου μοντέλου IPR και του DAEM, σε συνθήκες εκτός αυτών της προσαρμογής, όπως είναι ο ρυθμός θέρμανσης 60K/min, υπήρξε πολύ ικανοποιητική για όλα τα δείγματα, με μέγιστη απόκλιση έως 4.6% (στέμφυλα) στο IPR και 5.4% στο DAEM (στέμφυλα). Ιδιαίτερα ικανοποιητική υπήρξε η πρόβλεψη του προτεινόμενου IPR (μέγιστη απόκλιση 4.3% στα στέμφυλα), μετά τη ρύθμισή του στις πειραματικές συνθήκες πυρόλυσης βηματικού θερμοκρασιακού προγράμματος (stepwise), σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν στο μη τροποποιημένο, ακόμα και όταν αυτό ρυθμίστηκε υπό συνθήκες ταυτόχρονης προσαρμογής σε πολλαπλούς ρυθμούς θέρμανσης και με παραμετροποίηση της τάξης αντίδρασης των ψευδοσυστατικών. Το προτεινόμενο μοντέλο IPR εφαρμόστηκε επίσης με επιτυχία (μέγιστη απόκλιση 4.2%), για την εξαγωγή των κινητικών παραμέτρων πυρόλυσης των εκχυλισμένων δειγμάτων βιομαζών και τη σύγκριση με αυτές από τα μη εκχυλισμένα, για πρώτη φορά λαμβάνοντας υπόψη την προσαρμογή σε πολλαπλούς και όχι έναν μόνο ρυθμό θέρμανσης.

Για τη μοντελοποίηση της κινητικής καύσης των εξανθρακωμάτων των δειγμάτων βιομάζας αναπτύχθηκε ένας πρωτότυπος αλγόριθμος σε κώδικα Matlab[®], κύριο πλεονέκτημα του οποίου αποτελεί ο μικρός αριθμός παραμέτρων προς ρύθμιση. Τα αποτελέσματα από την εφαρμογή του μοντέλου καύσης έδειξαν ότι η ταυτόχρονη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα καύσης των εξεταζόμενων εξανθρακωμάτων, για διαφορετικές οξειδωτικές συνθήκες (ποσοστό οξυγόνου στο αέριο αντίδρασης 6% και 21%), ήταν πολύ ικανοποιητική με απόκλιση έως 5%. Η τάξη αντίδρασης ως προς τη συγκέντρωση του οξυγόνου, που αποτυπώνει και την εξάρτηση του φαινομένου (ευθέως) από το ποσοστό της οξειδωτικής ατμόσφαιρας, παρατηρήθηκε ότι ποικίλει με τιμές από 0.49 (η μικρότερη εξάρτηση, από τα στέμφυλα) έως 1.34 (μεγαλύτερη για τις κληματίδες). Οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης κυμάνθηκαν στο στενό εύρος 98-107kJ/mol για τα ξυλώδη δείγματα, σε συμφωνία με βιβλιογραφικές τιμές, για άλλα είδη ξυλωδών βιομαζών. Μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης είχαν τα ΑΣΑ και τα στέμφυλα, αλλά εντός των φυσικά αποδεκτών ορίων. Αξίζει να επισημανθεί ότι το εξανθράκωμα από το πυρηνόξυλο επέδειξε μεγαλύτερη ετερογένεια, εκφραζόμενη και από τον υψηλότερο αριθμό των ψευδοσυστατικών που χρειάστηκαν για τη μοντελοποίηση (δύο), από ό,τι τα υπόλοιπα δείγματα.

6.2. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα και συμπεράσματα της παρούσας διατριβής προτείνονται τα ακόλουθα θέματα για περαιτέρω έρευνα:

- Μελέτες αξιολόγησης και βελτιστοποίησης καύσης από την άποψη των εκπομπών ρύπων και των επικαθίσεων σε αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης, εργαστηριακής ή και μεγαλύτερης κλίμακας, για τα εξεταζόμενα δείγματα της διατριβής με και χωρίς προκατεργασία (έκπλυση), καθώς και για επιλεγμένα μίγματα τους.
- Εφαρμογή των προτύπων τεστ έκπλυσης (TCLP) για τη μελέτη της εκχυλισιμότητας των τοξικών βαρέων μετάλλων από τις τέφρες, παραγμένες εργαστηριακά ή σε αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης, για μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα σχετικά με την κινητικότητα των στοιχείων αυτών στο έδαφος. Παράλληλα, θα μπορούσαν να διερευνηθούν οι δυνητικές χρήσεις των τεφρών των εξεταζόμενων δειγμάτων, πέραν των χρήσεων που αναφέρονται στην παρούσα διατριβή σχετικά με εφαρμογές εδάφους. Η κατεύθυνση αυτής της έρευνας ανά εξεταζόμενο δείγμα, αναλύεται στην Ενότητα 5.1.2.
- Έρευνα σχετικά με τη βιοδιαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών των εξεταζόμενων εξανθρακωμάτων ενδείκνυται, για μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα των προοπτικών τους για χρήση τους σε αγροτικές εφαρμογές εδάφους. Τα κυριότερα στοιχεία προς μελέτη της βιοδιαθεσιμότητάς τους είναι τα Ca, P, Mg και δευτερευόντως το K που συνήθως επιδεικνύει υψηλή βιοδιαθεσιμότητα. Παράλληλα, όπως στην περίπτωση των τεφρών, περαιτέρω έρευνα με τα πρότυπα τεστ έκπλυσης, όπως το TCLP της EPA 1311, για την εκχυλισιμότητα των βαρέων μετάλλων από τα εξανθρακώματα, ενδείκνυται να πραγματοποιηθεί για μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα του περιβαλλοντικού αντίκτυπου από την εφαρμογή των εξανθρακωμάτων. Επιπλέον, παρότι η ειδική επιφάνεια των εξεταζόμενων εξανθρακωμάτων της διατριβής είναι χαμηλή, λόγω του υψηλού περιεχομένου οξυγονούχων επιφανειακών λειτουργικών ομάδων, σχετιζόμενου με προσροφητικές ιδιότητες, αξίζει να διερευνηθεί η δυνατότητά τους για αξιοποίηση σε εφαρμογές απορρύπανσης εδαφών ή υγρών αποβλήτων από οργανικούς και ανόργανους ρύπους, πιθανόν σε συνδυασμό με κάποια μέθοδο φυσικής ή χημικής ενεργοποίησης.
- Σε ότι αφορά στα αποτελέσματα του “online” ποσοτικού προφίλ των εκλυόμενων ενώσεων των δειγμάτων της παρούσας διατριβής από τη διάταξη TG/MS, αυτά δύναται σε πρώτη φάση να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων που χαρακτηρίζουν αυτό το προφίλ έκλυσης. Κατόπιν, οι παράμετροι αυτοί μπορούν να εισαχθούν σε καθολικότερα (global) μοντέλα που περιλαμβάνουν την επίδραση των φαινομένων μεταφοράς θερμότητας ή και μάζας, και ενίοτε αποτελούν τροποποιήσεις ήδη υπαρχόντων για την περίπτωση των γαιανθράκων, για την πρόβλεψη των παραγόμενων προϊόντων πυρόλυσης βιομάζας, συναρτήσει των

μεταβολών της σύστασης και των συνθηκών της διεργασίας. Αντικείμενα μελλοντικής έρευνας με τη χρήση της διάταξης TG/MS, θα μπορούσαν επίσης να αποτελέσουν: i) η μελέτη της επίδρασης του ρυθμού θέρμανσης αλλά και των ανοργάνων καταλυτών στο μηχανισμό αποπτητικοποίησης της βιομάζας, και κατ' επέκταση στις ποσοτικές αναλογίες σχηματισμού των πτητικών προϊόντων κατά την πυρόλυση, ii) η μελέτη της προσθετικότητας ή συνέργειας κατά την παραγωγή διαφόρων προϊόντων πυρόλυσης μιγμάτων από τα εξεταζόμενα δείγματα. Ενδιαφέρον π.χ. παρουσιάζουν περιπτώσεις όπως α) η διερεύνηση της δυνατότητας παραγωγής βιοελαίου από πυρόλυση μίγματος υλικών βιομάζας, με ανώτερες ιδιότητες από αυτές του ελαίου από την πυρόλυση των επιμέρους συστατικών ή και σε μεγαλύτερη ποσότητα, και β) η σύγκριση της παραγωγής ενώσεων-ρύπων ή πρόδρομων γνωστών ρύπων (ποσοτική σύγκριση αλλά ενδεχομένως και το ποιοτικό προφίλ), από την πυρόλυση μιγμάτων βιομάζας, με αυτή που προκύπτει αριθμητικά με προσθετικό υπολογισμό των ρύπων από τη μεμονωμένη πυρόλυση των δειγμάτων που μετέχουν με συγκεκριμένη αναλογία στο μίγμα.

- Ενσωμάτωση των προτεινόμενων στην παρούσα διατριβή μοντέλων κινητικής πυρόλυσης/καύσης (αλλά και του προτεινόμενου αλγορίθμου DAEM) σε μοντέλα μεταφοράς θερμότητας ή/και μάζας, στα πλαίσια μελλοντικής ερευνητικής προσπάθειας, θα μπορούσε να συμβάλλει κατ' επέκταση στην ανάπτυξη ακόμη καθολικότερων (“global”) μοντέλων για τη βελτιστοποίηση (optimization) του σχεδιασμού και της λειτουργίας των μονάδων παραγωγής ενέργειας.

6.3. Συμβολή της διατριβής - Πρωτοτυπία

Η θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο τρόπο αξιοποίησής της που μπορεί, με ορθή πρακτική και σχεδιασμό, να δώσει λύσεις πάνω σε σημαντικά ζητήματα και προκλήσεις των καιρών. Τέτοια ζητήματα αποτελούν το θέμα της ενεργειακής συμβολής ενός εγχώριου πόρου όπως η βιομάζα, εκ' μέρους των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας, καθώς και το ζήτημα της αειφόρου διαχείρισης και μείωσης του όγκου των παραπροϊόντων/αποβλήτων από διάφορες δραστηριότητες (αγροτικές, βιομηχανικές κλπ), με ταυτόχρονη ενεργειακή αξιοποίησή τους ή/και μετατροπής τους σε χρήσιμα με προστιθέμενη αξία προϊόντα.

Η παρούσα διατριβή φιλοδοξεί να συμβάλλει σε αυτό το ερευνητικό πεδίο της θερμοχημικής αξιοποίησης βιομάζας, εστιάζοντας στην παράμετρο της τεχνογνωσίας και δίνοντας έμφαση στο φυσικοχημικό χαρακτηρισμό και ιδίως στις προαπαιτούμενες θερμικές και κινητικές αναλύσεις των επιλεχθέντων ειδών ξυλώδους και υπολειμματικής/απόβλητης βιομάζας, για το σχεδιασμό και τη λειτουργία των μονάδων μετατροπής. Τα κύρια σημεία πρωτοτυπίας της διατριβής αναλύονται ως εξής:

- Επέκταση της γνώσης, με την απόκτηση φυσικοχημικών δεδομένων και δεδομένων θερμικής ανάλυσης για είδη βιομάζας όπως τα εξεταζόμενα της διατριβής ή/και των προϊόντων θερμοχημικής μετατροπής τους, για τα οποία υπάρχει περιορισμένος ή μηδενικός αριθμός αντίστοιχων ερευνητικών μελετών. Ιδιαίτερα για δείγματα παρόμοια με αυτά της εξεταζόμενης απόβλητης βιομάζας (ΑΣΑ, ζωικά απόβλητα, λυματολάσπη CF) αλλά και για τα στέμφυλα, καταγράφεται απουσία σχετικών μελετών επίδρασης της θερμής έκπλυσης με νερό στη χημική σύσταση των τεφρών και την επακόλουθη συμπεριφορά καύσης, τις παραμέτρους θερμικής διάσπασης (πυρόλυσης/καύσης), καθώς και τις αναλογίες σχηματισμού προϊόντων πυρόλυσης/καύσης με χρήση TG/DTG. Επιπλέον είναι ελάχιστος ή μηδενικός ο αριθμός των αντίστοιχων εργασιών και για δείγματα τύπου ζωικών αποβλήτων CF, λυματολάσπης CF και στέμφυλων, ακόμα και χωρίς προκατεργασία. Απουσία μελετών TG/DTG επίσης καταγράφεται στο πεδίο διερεύνησης της συνέργειας ή προσθετικότητας κατά την πυρόλυση μιγμάτων των εξεταζόμενων ειδών βιομάζας (αρχικών και εκχυλισμένων), αλλά και κατά την καύση των αντίστοιχων παραγόμενων εξανθρακωμάτων από τα μίγματα. Η συμβολή της διατριβής έγκειται επίσης στην κάλυψη του ερευνητικού κενού σχετικά με τη μελέτη και το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό παραγόμενων εξανθρακωμάτων, σε διάφορες θερμοκρασίες, προερχόμενων από πρώτη ύλη ελιά, κληματίδες, στέμφυλα και πυρηνόξυλο. Στη βιβλιογραφία έχουν εκτεταμένα διερευνηθεί εξανθρακώματα από άλλα ξυλώδη ή αγροτικά απόβλητα όπως πριονίδια, ροκανίδια, άχυρο σίτου, φλοιούς ρυζιού, άχυρο καλαμποκιού και ζαχαροκάλαμου, καθώς και λυματολάσπη από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Για τα εξεταζόμενα της διατριβής υπάρχουν ελάχιστες ή δεν υπάρχουν καθόλου (στέμφυλα, ζωικά απόβλητα και λυματολάσπη CF) αντίστοιχες μελέτες.

- Συμβολή στην έρευνα σχετικά με τη μοντελοποίηση της κινητικής πυρόλυσης βιομάζας. Η πυρόλυση συνιστά το πρώτο βήμα και για τις υπόλοιπες θερμοχημικές διεργασίες (καύση, αεριοποίηση) και η μελέτη της κινητικής της είναι θεμελιώδης για το σχεδιασμό, τη λειτουργία, τον έλεγχο και τη βελτιστοποίηση των μονάδων μετατροπής. Πραγματοποιήθηκε κριτική αποτίμηση των μεθοδολογιών εξαγωγής κινητικών παραμέτρων και των ζητημάτων που προκύπτουν κατά τη μοντελοποίηση της αποπτητικοποίησης της βιομάζας, βάσει δύο ευρέως χρησιμοποιούμενων βιβλιογραφικά μοντέλων, των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων (IPR) και των κατανεμημένων ενεργειών ενεργοποίησης (DAEM), με ανάπτυξη πρωτότυπου αλγορίθμου εκτέλεσής τους σε κώδικα Matlab[®]. Η δοκιμή εφαρμογής των μοντέλων αυτών ανέδειξε τα πλεονεκτήματα, αλλά και τις αδυναμίες στην εφαρμογή τους, τόσο για τη γενική περίπτωση, όσο και ειδικότερα, εξετάζοντας την αποτελεσματικότητά τους στα δείγματα βιομάζας της παρούσας διατριβής.

Πιο συγκεκριμένα, αξιολογήθηκε η αποτελεσματικότητα της συχνά απαντώμενης μεθοδολογίας προσαρμογής των μοντέλων αυτών στα πειραματικά δεδομένα ενός και μόνο ρυθμού θέρμανσης, από την άποψη της καταλληλότητας των εξαγόμενων κινητικών παραμέτρων, για την ορθή πρόβλεψη δεδομένων αποπτητικοποίησης σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες. Αξιολογήθηκε κατά την ίδια έννοια η εναλλακτική πρόταση προσαρμογής σε πολλαπλούς ρυθμούς θέρμανσης, εξετάζοντας την αποτελεσματικότητα για προσαρμογή και πρόβλεψη, για διάφορα σενάρια παραμετροποίησης των κινητικών παραμέτρων της εξίσωσης Arrhenius.

Αποτιμήθηκε η επίδραση του αντισταθμιστικού φαινομένου, οφειλόμενου σε ενδογενείς μαθηματικούς λόγους, στις τιμές των ζητούμενων τελικών κινητικών παραμέτρων και για τα δύο μοντέλα. Η αξιολόγηση της ευαισθησίας των κινητικών παραμέτρων στο τελικό αποτέλεσμα της απόκλισης ανέδειξε την έκταση της στρέβλωσης που προκαλεί το πρόβλημα και για τα δείγματα της παρούσας διατριβής, αναλόγως και του εφαρμοζόμενου μοντέλου. Αξίζει να σημειωθεί εδώ, ότι στη βιβλιογραφία υπάρχουν ελάχιστες αναφορές και έχει δοθεί μικρή έως μηδαμινή σημασία στο αντισταθμιστικό φαινόμενο, ως οφειλόμενο σε ενδογενείς μαθηματικούς λόγους. Όλη σχεδόν η σχετική βιβλιογραφία επικεντρώνεται στην ύπαρξη και εξήγηση του φαινομένου αυτού, ως οφειλόμενου στις επιδράσεις μεταφοράς θερμότητας ή/και μάζας έξω από την κινητικά ελεγχόμενη ζώνη πειραματικών συνθηκών.

Αναδείχτηκαν τα μειονεκτήματα και τα σημεία απαιτούμενης προσοχής κατά την εφαρμογή του μοντέλου των κατανεμημένων ενεργειών (DAEM), όπως ιδίως ο αυξημένος χρόνος εκτέλεσης του αλγορίθμου και πιθανοί τρόποι αντιμετώπισης, αλλά και προβλήματα σύγκλισης του αλγορίθμου σε μη ρεαλιστικά προφίλ αποπτητικοποίησης των ψευδοσυστατικών.

Μελετήθηκε η εξάρτηση του προεκθετικού παράγοντα από το ρυθμό θέρμανσης, για όλα τα δείγματα της διατριβής, καθώς και για ένα από τα βασικότερα συστατικά των λιγνοκυτταρικών βιομαζών, τη λιγνίνη με το μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος αποδόμησης κατά την αποπτητικοποίηση της βιομάζας.

Αναπτύχθηκαν δύο καινοτόμα προγράμματα-αλγόριθμοι σε κώδικα Matlab[®], για τη μοντελοποίηση της κινητικής πυρόλυσης της βιομάζας, βάσει ενός τροποποιημένου μοντέλου IPR και ενός μοντέλου DAEM αντίστοιχα. Στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των δύο αναπτυχθέντων μοντέλων IPR και DAEM διακρίνονται:

- i. η ενσωμάτωση πρωτότυπης μαθηματικής συσχέτισης του προεκθετικού παράγοντα A με το ρυθμό θέρμανσης για το τροποποιημένο μοντέλο IPR, σε συνδυασμό με την υιοθέτηση της μεθοδολογίας ταυτόχρονης προσαρμογής σε πειραματικές συνθήκες πολλαπλών ρυθμών θέρμανσης (και για τα δύο μοντέλα). Στο σημείο αυτό, αξίζει να επισημανθεί ο ελάχιστος αριθμός βιβλιογραφικών δεδομένων κινητικής, με χρήση της μεθοδολογίας βέλτιστης ταυτόχρονης προσαρμογής σε εύρος πειραματικών συνθηκών, σύμφωνα με το μοντέλο DAEM. Απουσιάζουν, δε, ανάλογα (ως προς τη χρήση του DAEM με μεθοδολογία προσαρμογής σε πολλαπλούς ρυθμούς θέρμανσης) βιβλιογραφικά δεδομένα για δείγματα όπως τα στέμφυλα, τα ζωικά απόβλητα, οι δύο λυματολάσπες και τα ΑΣΑ, όπως τα εξεταζόμενα της διατριβής,
 - ii. η ευελιξία επιτυχούς εφαρμογής του τροποποιημένου μοντέλου IPR σε ποικιλία δειγμάτων βιομάζας διαφορετικής προέλευσης και η δυνατότητα αποτελεσματικής πρόβλεψης, εκτός των πειραματικών συνθηκών προσαρμογής. Σε ό,τι αφορά ιδιαίτερα στο τροποποιημένο μοντέλο των IPR, είναι αξιοσημείωτη η δυνατότητα αποτελεσματικής πρόβλεψης σε βηματικά (stepwise) θερμοκρασιακά προγράμματα, σε αντίθεση με το απλό μοντέλο IPR που αποτυγχάνει ακόμα και με παραμετροποίηση της τάξης αντίδρασης. Εξάλλου, στη βιβλιογραφία υπάρχουν λίγες αναφορές σχετικά με την παραπάνω εξέταση της αποτελεσματικής πρόβλεψης των μοντέλων IPR υπό αυτές τις συνθήκες θερμικής αποδόμησης. Τα ίδια συμπεράσματα, υπέρ του προτεινόμενου τροποποιημένου IPR, επίσης ισχύουν και για τη σύγκριση των δύο αυτών μοντέλων ως προς την προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα πολλαπλών ρυθμών θέρμανσης,
 - iii. η εν τέλει τουλάχιστον ισοδύναμη, συγκριτικά με το μοντέλο DAEM, αποτελεσματικότητα προσαρμογής και πρόβλεψης του τροποποιημένου μοντέλου των IPR, για τον ίδιο αριθμό κινητικών παραμέτρων προς ρύθμιση. Η αποτελεσματικότητα αυτή συνοδεύεται από το επιπρόσθετο πλεονέκτημα της πολύ μεγαλύτερης ταχύτητας και της απλότητας, σε ό,τι αφορά τους μαθηματικούς υπολογισμούς για τον κινητικό χαρακτηρισμό μεμονωμένων δειγμάτων βιομάζας διαφορετικής προέλευσης, υπό διαφορετικές πειραματικές συνθήκες.
- στ) μελετήθηκε η επίδραση της θερμής έκπλυσης με νερό στην κινητική ανάλυση και κατ' επέκταση στο προφίλ αποπτητικοποίησης των επιμέρους

ψευδοσυστατικών που συνιστούν τα εξεταζόμενα δείγματα. Βιβλιογραφικά, είναι πολύ μικρός ο αριθμός ανάλογων αναφορών και αυτός ακόμη περιορίζεται στα ξυλώδη δείγματα, ενώ η εξαγωγή και σύγκριση των κινητικών παραμέτρων περιορίζεται στη μεθοδολογία προσαρμογής σε ένα ρυθμό θέρμανσης

- Συμβολή στη βαθύτερη διερεύνηση της πυρόλυσης των εξεταζόμενων δειγμάτων της βιομάζας, με την κατασκευή πρωτότυπης πειραματικής διάταξης TG/MS και την ανάπτυξη μεθοδολογίας για την *on-line* ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των εκλυόμενων αερίων πυρόλυσης εντός ενός κινητικά ελεγχόμενου καθεστώτος. Η κατασκευή της διάταξης TG/MS περιλάμβανε κατάλληλες τεχνικές τροποποιήσεις των δύο βασικών οργάνων, αλλά και την κατασκευή ειδικού συνδέσμου και γραμμής μεταφοράς των εκλυόμενων αερίων προς το φασματογράφο μάζας. Η μεθοδολογία για την *on-line* ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των εκλυόμενων αερίων περιλάμβανε σε πρώτη φάση τους απαραίτητους ελέγχους και τη ρύθμιση παραμέτρων λειτουργίας, με επιμέρους τροποποιήσεις διαφόρων εξαρτημάτων για την επιτυχημένη απόκριση της διάταξης στο σήμα των εκλυόμενων αερίων από τα θερμικά φαινόμενα, ενώ σε δεύτερη φάση πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση με τη χρήση προτύπων αερίων μιγμάτων και οξαλικού ασβεστίου. Στα πλεονεκτήματα της κατασκευασθείσας διάταξης TG/MS συγκαταλέγεται η εξέταση των φαινομένων της διεργασίας πυρόλυσης και της κινητικής της, εντός ενός κινητικά ελεγχόμενου καθεστώτος. Με τον τρόπο αυτό κατέστη δυνατή και η επιβεβαίωση του προτεινόμενου μοντέλου IPR, καθώς συσχετίστηκαν οι καμπύλες αποπτητικοποίησης των επιμέρους ψευδοσυστατικών (ημικυτταρίνη, κυτταρίνη, λιγνίνη) με το κινητικό προφίλ έκλυσης ορισμένων αερίων.

Αξίζει να επισημανθεί, ότι η συντριπτική πλειοψηφία των βιβλιογραφικών αναφορών, σχετικών με την “online” ανάλυση των εκλυόμενων αερίων μέσω των μεθόδων TG/MS ή TG/FTIR (που είναι και οι μοναδικές που παρέχουν τη δυνατότητα “online”), περιορίζεται σε ποιοτική ανάλυση. Κατ’ αυτόν τον τρόπο, δεν είναι δυνατή η μέτρηση σημαντικών ποσοτικών παραμέτρων της διεργασίας πυρόλυσης (ποσότητες μονίμων αερίων υψηλού ενδιαφέροντος, πυρολυτικού νερού, ΑΘΔ αερίου πυρόλυσης, συνολική ποσότητα συμπυκνώσιμων συστατικών), αλλά και η σύγκριση των αποτελεσμάτων των ερευνών, καθώς τα αποτελέσματα υπό τη μορφή εντάσεων ρεύματος (ή απορρόφησης για το TG/FTIR αντίστοιχα) δεν είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους, είτε λόγω χρήσης διαφορετικών τύπων οργάνων, είτε λόγω διαφορετικού τρόπου κατασκευής και συνθηκών λειτουργίας των διασυνδεδεμένων διατάξεων. Υπάρχει, επίσης, ένας μικρός αριθμός ερευνών, με ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων, σε διατάξεις TG/MS ή TG/FTIR σε παρόμοια (αλλά όχι ίδια) με τα εξεταζόμενα της παρούσας διατριβής είδη ξυλωδών δειγμάτων, ένας πολύ μικρός αριθμός αντίστοιχων ερευνών για δείγματα ιλύων από βιολογικούς καθαρισμούς, ενώ ελάχιστες είναι οι αντίστοιχες αναφορές για δείγματα του τύπου των ζωικών αποβλήτων CF και των ΑΣΑ της διατριβής αυτής. Επιπλέον, για τα στέμφυλα δεν καταγράφεται κάποια αντίστοιχη έρευνα.

- Η ανάπτυξη του μοντέλου καύσης εξανθρακωμάτων και η επιτυχής εφαρμογή του για την καύση των προερχόμενων από υπολειμματική βιομάζα εξανθρακωμάτων, όπως αυτών της διατριβής, καλύπτει σχετικό βιβλιογραφικό κενό στο πεδίο αυτό, καθώς η συντριπτική πλειοψηφία των ερευνητικών εργασιών αφορά σε μοντελοποίηση καύσης παρθένας βιομάζας ή σε καύση εξανθρακωμάτων από γαιάνθρακες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωσση

Abnisa F., Daud W., A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil, *Energy Conversion and Management* 87, 71–85, (2014)

Aboyade, A.O., Gorgens, J.F., Carrier, M., Meyer, E.L., Knoetze, J.H., Thermogravimetric study of the pyrolysis characteristics and kinetics of coal blends with corn and sugarcane residues, *Fuel Process. Technol.* 106, 310–320, (2013)

Adanez J, de Diego LF, Garcia-Labiano F, Abad A, Abadanes JC., Determination of biomass char combustion reactivities for FBC applications by a combined method, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 4317–4323, (2001)

Agrawal R., On the compensation effect, *Journal of Thermal Analysis*, 31, 73-86, (1986)

Agrawal R., Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose I. The three reaction model, *Can. J. Chem. Eng.*, 66 403–412, (1988)

Agrawal R., Analysis of non-isothermal reaction kinetics: Part 1. Simple reactions, *Thermochimica Acta*, 203, 93–110, (1992)

Ahmad M., Rajapaksha A.U., Lim E.J., Zhang M., Bolan N., Mohan D., Vithanage M., Sang Soo Lee S.S., Ok Y.S., Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review, *Chemosphere*, 99, 19–33, (2014)

Alberta Environment, Standards and Guidelines for the Use of Wood Ash as a Liming Material for Agricultural Soils, ISBN: 0-7785-2281-4 (On-line Edition), (2002)

Alves S.S, Figueiredo J.L., Kinetics of cellulose pyrolysis modeled by three consecutive first-order reactions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 17, 37–46, (1989)

Amutio M., Lopez G., Alvarez J., Moreira R., Duarte G., Nunes J., Olazar M., Bilbao J., Pyrolysis kinetics of forestry residues from the Portuguese Central Inland Region, *Chemical Engineering Research and Design*, Volume 91, Issue 12, December, Pages 2682–2690, (2013)

Angin D., Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake, *Bioresource Technology*, 128, 593–597, (2013)

Antal MJ, Varhegyi G., Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 703–717, (1995)

Antal, J.M, Varhegyi G., Jakab E., Cellulose Pyrolysis Kinetics: Revisited, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1267-1275, (1998)

Antal, J.M, Gronli M.G., The Art, Science, and Technology of Charcoal Production, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 1619-1640, (2003)

Arvelakis S., Koukios E.G., Physicochemical upgrading of agroresidues as feedstocks for energy production via thermochemical conversion methods, *Biomass and Bioenergy* 22, 331 – 348, (2002)

Ates F., Miskolczi N., Borsodi N., Comparision of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part I: product yields, gas and pyrolysis oil properties, *Bioresour. Technol.* 133, 443–454, (2013)

Ayllon M., Gea G., Murillo M.B., Sanchez J.L., Arauzo J., Kinetic study of meat and bone meal pyrolysis: an evaluation and comparison of different possible kinetic models, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 74, 445-453, (2005)

Ayllon M., Aznar M., Sanchez J.L., Gea G., Arauzo J., Influence of temperature and heating rate on the fixed bed pyrolysis of meat and bone meal, *Chemical Engineering Journal* 121 85–96, (2006)

Baldock J.A., Smernik R.J., Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (red pine) wood, *Organic Geochemistry*, 33, 9, 1093–1109, (2002)

Barneto, A.G., Carmona, J.A., Alfonso, J.E.M., Blanco, J.D., , Kinetic models based in biomass components for the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost, *J.Anal.Appl. Pyrolysis* 86, 108-114, (2009)

Barneto, A.G., Carmona, J.A., Alfonso, J.E.M., Serrano, R.S.. Simulation of the thermogravimetry analysis of three non-wood pulps, *Bioresource Technology* 101, 3220–3229, (2010)

Becidan M., Experimental Studies on Municipal Solid Waste and Biomass Pyrolysis *phD Thesis*, (2007)

Becidan M., Várhegyi G., Hustad J. E. , Skreiberg Ø., Thermal Decomposition of Biomass Wastes. A Kinetic Study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 2428-2437, (2007)

- Bedyk T., Nowicki L., Stolarek P., Ledakowicz S., Application of the TG-MS system in studying sewage sludge pyrolysis and gasification, *Polish Journal of Chemical Technology*, 10, 1, 1-5, (2008)
- Beesley L., Marmiroli M., The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar, *Environ. Pollut.*, 159, 474–480, (2011)
- Benítez-Guerrero M., López-Beceiro J., Sánchez-Jiménez P.E., Cospa J.P., Comparison of thermal behavior of natural and hot-washed sisal fibers based on their main components: Cellulose, xylan and lignin.TG-FTIR analysis of volatile products, *Thermochimica Acta*, 581, 70–86, (2014)
- Bhatia S.K., Perlmutter D., A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control, *AIChE Journal* 26, 3, 379–386, 1980
- Bhavanam A., Sastry R.C., Kinetic study of solid waste pyrolysis using distributed activation energy model, *Bioresource Technology*, 178, 126–131, (2015)
- Biagini E., Barontini F., Tognotti L., Devolatilization of Biomass Fuels and Biomass Components Studied by TG/FTIR Technique, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 4486-4493, (2006)
- Biagini E., Fantei A., Tognotti L., Effect of the heating rate on the devolatilization of biomass residues, *Thermochimica Acta*, 472, 1–2, 55–63, (2008)
- Bilbao R., Arauzo J., Salvador M., Kinetics and Modeling of Gas Formation in the Thermal Decomposition of Powdery Cellulose and Pine Sawdust, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 3, (1995)
- Boukis I., Vassilakos N., Kontopoulos G., Karellas S., Policy plan for the use of biomass and biofuels in Greece, Part I: Available biomass and methodology, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 971–985, (2009)
- Bradbury G.W, Sakai Y., Shafizadeh F., Kinetic model for pyrolysis of cellulose, *J Appl Polym Sci*, 23 3271–3280, (1979)
- Branca C., Di Blasi C., Global Kinetics of Wood Char Devolatilization and Combustion, *Energy Fuels*, 17 (6), 1609–1615, (2003)
- Branca C., Di Blasi C., Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528–708 K, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 67, 207–219, (2003b)
- Branca C., Giudicianni P., Di Blasi C., GC/MS Characterization of Liquids Generated from Low-Temperature Pyrolysis of Wood, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 3190-3202, (2003c)

Branca C., Di Blasi C., Parallel- and series-reaction mechanisms of wood and char combustion, *Thermal Science*, 8, 51-63, (2004)

Branca C., Albano A., Di Blasi C., Critical evaluation of global mechanisms of wood devolatilization, *Thermochimica Acta* 429, 133-141, (2005)

Branca C, Iannace A, Di Blasi C. Devolatilization and combustion kinetics of Quercus Cerris bark, *Energy and Fuels*, 21, 1078–1084, (2007)

Branca C., Blasi C. Di, A unified mechanism of the combustion reactions of lignocellulosic fuels, *Thermochimica Acta* 565, 58– 64, (2013)

Branca C., Blasi C. Di, Oxidation reactivity of chars generated from the acid-catalyzed pyrolysis of corncobs, *Fuel Processing Technology*, 123, 47–56, (2014)

Branca C., Blasi C. Di, A lumped kinetic model for banana peel combustion, *Thermochimica Acta*, 614, 68–75, (2015)

Bridgwater A., Czernik S, Diebold J, Meier D, Oasmaa A, Peacocke C et.al, Fast pyrolysis of biomass: a handbook. *CPL Scientific Publishing Services Limited, Newbury, Berkshire, ISBN 1872691072*, (1999)

Bridgwater AV., Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chem.Eng.J.*, 91, 87–102, (2003)

Bridgwater T., Review Biomass for Energy, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86, 1755-1768, (2006)

Brown et.al, Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, *Volume 1, Elsevier* (1998)

Burhenne L., Messmer J., Aicher T., Laborie M.-P., The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 101, 177-184, (2013)

Burnham A.K., Computational aspects of kinetic analysis. Part D: The ICTAC kinetics project—multi-thermal-history model-fitting methods and their relation to isoconversional methods, *Thermochimica Acta* 355, 165–170, (2000)

Caballero JA, Conesa JA, Font R, Marcilla A., Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 42, 159–175, (1997).

Caballero JA, Font R, Marcilla A, Conesa JA., Characterization of sewage sludges by primary and secondary pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 40-41, 433-450, (1997b).

Cai J., Liu R., New distributed activation energy model: Numerical solution and application to pyrolysis kinetics of some types of biomass, *Bioresource Technology* 99, 2795–2799, (2008)

Cai J.M., Bi L.S., Kinetic analysis of wheat straw pyrolysis using isoconversional methods, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 98, 325–330, (2009)

Cai J., Jin C., Yang S., Chen Y., Logistic distributed activation energy model – Part 1: Derivation and numerical parametric study, *Bioresource Technology* 102, 1556–1561, (2011)

Cai J., Yang S., Li T., Logistic distributed activation energy model – Part 2: Application to cellulose pyrolysis, *Bioresource Technology* 102 3642–3644, (2011)

Cai J., Wu W., Liu R., Sensitivity analysis of three-parallel-DAEM-reaction model for describing rice straw pyrolysis, *Bioresource Technology*, 132, 423–426, (2013)

Cai J., Wu W., Liu R., Huber G.W., A distributed activation energy model for the pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Green Chemistry*, 15, 1331–1340, (2013b)

Cai J., Wu W., Liu R., An overview of distributed activation energy model and its application in the pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36, 236–246, (2014)

Calvo L.F., Otero M, Jenkins B.M., Garcia A.I., Morán A., Heating process characteristics and kinetics of sewage sludge in different atmospheres, *Thermochimica Acta* 409, 127–135, (2004)

Cantrell, K.B., Hunt, P.G., Uchimiya, M., Novak, J.M., Ro, K.S., Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar, *Bioresource Technology*, 107, 419–428, (2012)

Carpenter AM., Switching to cheaper coals for power generation. London: *IEA Coal Research*, (1998)

Carpenter D, Westover T.L., Czernik S., Jablonski W., Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors, *Green Chem.*, 16, 384–406, (2014)

Cascarosa E., Gea G., Arauzo J., Thermochemical processing of meat and bone meal: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 942–957, (2012)

Chaala A., Roy C., Recycling of meat and bone meal animal feed by vacuum pyrolysis, *Environmental Science Technology* 37, 4517-4522, (2003)

Chan W.R, Kelbon M., Krieger B.B., Modeling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of large biomass particle, *Fuel*, 64, 1505-1513, (1985)

Chen Y., Charpenay S., Jensen A., Wojtowicz M.A., Serio M.A., Modeling of biomass pyrolysis kinetics, *Proc Combust Inst*, 27:1327–1334, (1998)

Chen B., Zhou, D., Zhu, L., Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochar of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental Science and Technology*. 42, 5137-5143, (2008)

Chen S., Meng A., Long Y., Zhou H., Li Q., Zhang Y., TGA pyrolysis and gasification of combustible municipal solid waste, *Journal of the Energy Institute*, 88, 3, 332–343, (2015)

Chen T., Zhang, Y., Wang, H., Lu, W., Zhou, Z., Zhang, Y., Ren, L., Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge, *Bioresource Technology*, 164, 47-54, (2014)

Chen Y., Yang, H., Wang, X., Zhang, S., Chen, H., Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: influence of temperature, *Bioresource Technology*, 107, 411–418, (2012)

Chen Z., Hu M., Zu X., Guo D., Liu S., Hu Z., Xiao B., Wang, J., Laghari, M., Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology*, 192, 441-450, (2015)

Cheney W, Kincaid D, Numerical Mathematics and Computing, *Brooks/Cole, Cengage Learning*, 7th edition, (2012)

Chornet E., Roy C., Compensation effect in the thermal decomposition of cellulosic materials, *Thermochimica Acta*, 35, 389–393, (1980)

Collard F.X., Blin J., A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 594–608, (2014)

Conesa J.A., Marcilla A, Font R., Kinetic model of the pyrolysis of polyethylene in a fluidized bed reactor, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 30 (1), 101-120, (1994)

Conesa J.A., Marcilla A., Prats D., Pastor R.M., Kinetic study of the pyrolysis of sewage sludge, *Waste Management & Research*, 15, 3, 293–305, (1997)

Conesa J.A., Marcilla A., Moral R., Caselles J.M., Espinosa A.P., Evolution of gases in the primary pyrolysis of different sewage sludges, *Thermochimica Acta*, 313, 63-73, (1998)

Conesa J.A., Marcilla A, Caballero JA, Font R., Comments on the validity and utility of the different methods for kinetic analysis of thermogravimetric data, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 58–59, 617–633, (2001)

Conesa J.A., Fullana A., Font R., Thermal decomposition of meat and bone meal, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 70, 619-630, (2003)

Conesa J.A., Domene A., Biomasses pyrolysis and combustion kinetics through n-th order parallel reactions, *Thermochimica Acta* 523, 176– 181, (2011)

Couce A.A., Berger A., Zobel N., How to determine consistent biomass pyrolysis kinetics in a parallel reaction scheme, *Fuel*, 123, 230–240, (2014)

Cozzani V. Reactivity in oxygen and carbon dioxide of char formed in the pyrolysis of refuse-derived fuel. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 864–72, (2000)

Cumming, J.W., A DTG combustion study on Anthracitic and other coal chars, *Thermochimica Acta*, 155, 151-161, (1989)

Damartzis Th., Vamvuka D., Sfakiotakis S., Zabaniotou A., Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA), *Bioresource Technology*, 102, 6230–6238, (2011)

Danje S., Fast pyrolysis of corn residues for energy production, MSc Thesis, *Stellenbosch University*, (2011)

De Jong W., Pirone A., Wojtowicz A.M., Pyrolysis of *Miscanthus Giganteus* and wood pellets: TG-FTIR analysis and reaction kinetics, *Fuel*, 82, 1139–1147, (2003)

De Jong, W., Di Nola, Venneker, B.C., Spliethoff, H., Wojtowicz A.M., TG-FTIR pyrolysis of coal and secondary biomass fuels: Determination of pyrolysis kinetic parameters for main species and NO_x precursors, *Fuel* 86, 2367–2376, (2007)

Demirbas A., Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30, (2), 219-230, (2004)

Demirbas A., Effects of temperature and particle-size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 72, 243-248, (2004b)

Demirbas A., Determination of calorific values of bio-chars and pyro-oils from pyrolysis of beech trunkbarks, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 72, 215–219, (2004c)

Deng L., Zhang T., Che D., Effect of water washing on fuel properties, pyrolysis and combustion characteristics, and ash fusibility of biomass, *Fuel Processing Technology* 106, 712–720, (2013)

Dennis J.S., Lambert R.J., Milne A.J., Scott S.A., Hayhurst A.N., The kinetics of combustion of chars derived from sewage sludge, *Fuel* 84, 117–126, (2005)

Di Blasi C., Buonanno F., Branca C., Reactivities of some biomass chars in air, *Carbon* 37, 1227–1238, (1999)

Di Blasi C., Branca C., Errico G., Degradation characteristics of straw and washed straw, *Thermochimica Acta*, 364, 133-142, (2000)

Di Blasi C., Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, *Progress in Energy and Combustion Science* 34, 47–90, (2008)

Di Blasi C., Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars, *Progress in Energy and Combustion Science* 35, 121-140, (2009)

Di Blasi C., Branca C., A lumped kinetic model for banana peel combustion, *Thermochimica Acta*, 614, 68–75, (2015)

Diebold J., A unified, global model for the pyrolysis of cellulose, *Biomass and Bioenergy* 7, 75-85, (1994)

Doyle C.D., Series approximations to the equations of thermogravimetric data, *Nature*, 207, 290–291, (1965)

Du S., Yang H., Qian K., Wang X., Chen H., Fusion and transformation properties of the inorganic components in biomass ash, *Fuel*, 117, 1281–1287, (2014)

Dunnu G., Maier J., Scheffknecht G., Ash fusibility and compositional data of solid recovered fuels, *Fuel*, 89, 1534–1540, (2010)

Dyjakon A., Analysis of slagging and fouling propensities of biofuels in terms of their combustion and co-combustion in the boilers, *Polish Society of Agricultural Engineering*, 5-18, (2012)

Edstrom M., Schußler I., Luostarinen S., Combustion of Manure: Manure as Fuel in a Heating Plant, *Baltic Forum for Innovative Technologies for Sustainable Manure Management, Knowledge Report, WP6 Energy Potentials*, (Dec.2011)

Eijk R., Obernberger I., Supancic K., Options for increased utilization of ash from biomass combustion and co-firing, *KEMA project report, deliverable D4*, (2012)

Eom Y.I., Kim K.H., Kim Y.J., Lee S.M., Yeo H.M., Choi I.G., Choi J.W., Characterization of primary thermal degradation features of lignocellulosic biomass after removal of inorganic metals by diverse solvents, *Bioresource Technology*, 102, 3437–3444, (2011)

Eom Y.I., Kim Y.J., Lee S.M., Cho T.S., Choi G.I., Choi W.J., Study on the thermal decomposition features and kinetics of demineralized and inorganic metal-impregnated lignocellulosic biomass, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18, 2069–2075, (2012)

Ericsson K., Nilsson L., Assessment of the potential biomass supply in Europe using a resource-focused approach, *Biomass and Bioenergy*, 30, 1–15, (2006)

Eyk P., Ashman P., Utilization of Winery Waste Biomass in Fluidized bed Gasification and Combustion, *South Australian Coal Research Laboratory, The University of Adelaide, SA, Australia, Report prepared for the Australian Wine Research Institute, May 2010*

Fahmi R., Bridgwater A.V., Darvell L.I., Jones J.M., Yates N., Thain S., Donnison I.S., The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow, *Fuel* 86 1560–1569, (2007)

Fahmi R., Bridgwater A.V., Donnison I.S., Yates N., Jones J.M., The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability, *Fuel*, 87, 1230–1240, (2008)

Febrero L., Granada E., Regueiro A., Míguez J.L., Influence of Combustion Parameters on Fouling Composition after Wood Pellet Burning in a Lab-Scale Low-Power Boiler, *Energies*, 8, 9794-9816, (2015)

Fiori L., Valbusa M., Lorenzi D., Fambri L., Modeling of the devolatilization kinetics during pyrolysis of grape residues, *Bioresource Technology* 103, 389–397, (2012)

Fisher T, Hajaligol M, Waymack B, Kellogg D., Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62(2), 331-349, (2002)

Flynn J.H., Wall L.A, A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* 4, 323–328, (1966)

Folgueras M.B., Alonso M., Díaz R.M., Influence of sewage sludge treatment on pyrolysis and combustion of dry sludge, *Energy*, 55, 426-435, (2013)

Font R., Fullana A., Conesa J. Kinetic models for the pyrolysis and combustion of two types of sewage sludge, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74 429–438, (2005)

Fonts I., Gea G., Azuara M., Abrego J., Arauzo J., Sewage sludge pyrolysis for liquid production: a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 2781–2805 (2012)

Friedman H., Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 6, 183–195, (1964)

Fryda L, Panopoulos K, Vourliotis P, Kakaras E, Pavlidou E., Meat and bone meal as secondary fuel in fluidized bed combustion. *Proc Combust Inst.*, 31, 2829–2837, (2007)

Fu P., Hu S., Sun L.S., Xiang J., Yang T., Zhang A.C., Zhang J.Y., Structural evolution of maize stalk/char particles during pyrolysis, *Bioresource Technology*, 100, (20) 4877–4883, (2009)

Fu P., Yi W., Bai X., Li Z., Hu S., Xiang J., Effect of temperature on gas composition and char structural features of pyrolyzed agricultural residues, *Bioresource Technology*, 102, 17, 8211-8219, (2011)

Gao N., Li J., Qi B., Li A., Duan Y., Wang Z., Thermal analysis and products distribution of dried sewage sludge pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 105, 43–48, (2014)

Garcia A.N., Marcilla A., Font R., Thermogravimetric kinetic study of the pyrolysis of municipal solid waste, *Thermochimica Acta*, 254, 277-304, (1995)

García B.G. , Hoces M.C. , García M.C., Palomino M.T., Gálvez A.R., Lara M.M., Characterization and modeling of pyrolysis of the two-phase olive mill solid waste, *Fuel Processing Technology*, 126, 104–111, (2014)

Garcia-Maraver A., Salvachúa D., Martínez M.J., Diaz L.F., Zamorano M., Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees, *Waste Management*, 33, 2245-2249, (2013)

Garba M.U., Ingham D.B., Ma L., Porter R.T., Pourkashnian M., Tan H.Z., Williams A., Prediction of potassium chloride sulfation and its effect on deposition in biomass fired boilers, *Energy and Fuels*, 26, 6501–6508, (2012)

Garn P., The kinetic compensation effect, *Journal of Thermal Analysis*, 10, 99–102, (1976)

Gašparovič L., Labovsky J., Markoš J., Jelemenský L., Calculation of Kinetic Parameters of the Thermal Decomposition of Wood by Distributed Activation Energy Model (DAEM), *Chem. Biochem. Eng. Q.* 26 (1), 45-53, (2012)

Gavalas G., A random capillary model with application to char gasification at chemically controlled rates, *AIChE Journal*, 26, 4, 577–585, 1980

Ghetti P., Ricca L., Angelini L., Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products, *Fuel*, 75, 5, 565-573, (1996)

Giuntoli J., Jong W., Arvelakis S., Spliethoff H., Verkooyen A.H.M., Quantitative and kinetic TG-FTIR study of biomass residue pyrolysis: Dry distiller's grains with solubles (DDGS) and chicken manure, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 85, 301–312, (2009)

Gomez C.J., Meszaros E., Jakab E., Velo E., Puigjaner L., Thermogravimetry/mass spectrometry study of woody residues and an herbaceous biomass crop using PCA techniques, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 80, 416–426, (2007)

Gonzalez J.F., Ramiro A., Carmen M. Gonzalez-Garcia C. Ganan J., Encinar J., Sabio E., Rubiales J., Pyrolysis of Almond Shells. Energy Applications of Fractions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 3003-3012, (2005)

González J.F., Román S., Encinar J.M., Martínez G., Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbon, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 134-141, (2009)

Grammelis P., Malliopoulou A., Basinas P., Danalatos N., Cultivation and Characterization of *Cynara Cardunculus* for Solid Biofuels Production in the Mediterranean Region, *Int. J. Mol. Sci.* 9, 1241-1258, (2008)

Grammelis P., Basinas P. Malliopoulou A., Sakellariopoulos G., Pyrolysis kinetics and combustion characteristics of waste recovered fuels, *Fuel*, 88, 195–205, (2009)

Gronli M.G., Antal, J.M., Varhegyi G., A Round-Robin Study of Cellulose Pyrolysis Kinetics by Thermogravimetry, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38,6, 2238–2244, (1999)

Gronli M.G., Varhegyi G., Di Blasi C., Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 4201–4208, (2002)

Gudka B., Jones J., Lea-Langton A., Williams A. Saddawi A., A review of the mitigation of deposition and emission problems during biomass combustion through washing pre-treatment, *Journal of the Energy Institute*, 89, 2, 159-171, (2016)

Guerrero M., Ruiz M.P., Alzueta M.U., Bilbao R., Millera A., Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of char characterization on oxidative reactivity, *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, 74, 307–314, (2005)

Guerrero M., Beceiro J., Sánchez-Jiménez P., Pascual-Cosp J., Comparison of thermal behavior of natural and hot-washed sisal fibers based on their main components: Cellulose, xylan and lignin. TG-FTIR analysis of volatile products, *Thermochimica Acta*, 581, 70–86, (2014)

Gulyurtlu I., Teixeira P., Lopes H., Lapa N., Freire M., Galhetas M., Cabrita I., Prediction of Slagging and Fouling Tendency of Biomass Co-Firing in Fluidized Bed Combustion, *56th IEA-FBC Meeting, Germany*, (2008)

Guo, J., Lua, A.C., Characterization of chars pyrolyzed from oil palm stones for the preparation of activated carbons, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 46, 113–125, (1998).

Guo X., Wang S., Wang K., Liu Q., Luo Z., Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis, *Journal of Fuel chemistry and Technology*, 38, 42-46, (2010)

Gustafsson M., Pyrolysis for heat production Biochar – the primary byproduct, *Master Thesis, University of Gavle*, (2013)

He Z., Mao J., Honeycutt C.W., Ohno T., Hunt J., Cade-Menun B., Characterization of plant-derived water extractable organic matter by multiple spectroscopic techniques, *Biol. Fertil. Soils*, 45, 609–616, (2009)

He M.Y., Xiao B., Liu S.M., Hu Z.Q., Guo X.J., Luo S.Y., Yang F., Syngas production from pyrolysis of municipal solid waste (MSW) with dolomite as downstream catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 87, 181–187, (2010)

Helsen L., Bulck E., Kinetics of the low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate-treated wood, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 53, 1, 51–79, (2000)

Henrich E, Burkle S., Meza-Renken Z.I., Rumpel S., Combustion and gasification kinetics of pyrolysis chars from waste and biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 49, 221–241, (1999)

Hossain M.K., Strezov V., Chan Y.K., Ziolkowski A., Nelson P.F., Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar, *Journal of Environmental Management*, vol. 92, p. 223–228, (2011)

Huang Y.F., Kuan W.H., Chiueh P.T., Lo S.L., Pyrolysis of biomass by thermal analysis–mass spectrometry (TA–MS), *Bioresource Technology*, 102, 3527–3534, (2011)

Hu S., Jess A., Xu M., Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis: Comparison of different kinetic models, *Fuel*, 86 2778–2788, (2007)

Hu Y., Cheng S., Sun P., Xie J., Zhang H., Research on fusion behavior of ash from mixedly burning biomass with coal, *Thermal Power Generation*, 40, 8–12, (2011)

Hurt R, Jian-Kuan Sun, Lunden M. A kinetic model of carbon burnout in pulverized coal combustion, *Combustion and Flame*, 113, 181–197, (1998)

Hwang, I.H., Kobayashi, J., Kawamoto, K., 2014. Characterization of products obtained from pyrolysis and steam gasification of wood waste, RDF, and RPF, *Waste Management*, 34, 402–410, (2014)

Inguanzo M., Dominguez A., Menendez J.A., Blanco C.G., Pis J.J., On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63, 209–222, (2002)

Janse A., Jonge H.G., Prins W., Swaaij W.P., Combustion Kinetics of Char Obtained by Flash Pyrolysis of Pine Wood, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37,10,3909–3918, (1998)

Jayaraman K., Gokalp I., Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of miscanthus and sewage sludge, *Energy Conversion and Management* 89, 83–91, (2015)

Jenkins B.M., Bakker R. R., Wei J.B., On the properties of washed straw, *Biomass and Bioenergy*, 10,177–200, (1995)

Jenkins B.M., Baxter L.L., Miles Jr T.R., Miles T.R., Combustion properties of biomass, *Fuel Processing Technology* 54, 17–46, (1998)

Jong W., Pirone A., Wojtowicz M.A., Pyrolysis of Miscanthus Giganteus and wood pellets: TG-FTIR analysis and reaction kinetics, *Fuel*, 82, 1139–1147, (2003)

Kambo H., Dutta A., A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45, 359–378, (2015)

Karampinis E., Vamvuka D., Sfakiotakis S., Grammelis P., Itskos G., Kakaras E., Comparative Study of Combustion Properties of Five Energy Crops and Greek Lignite, *Energy Fuels*, 26, (2), 869–878, (2012)

Kastanaki E., Vamvuka D., A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal–biomass char blends, *Fuel*, 85, 1186–1193, (2006)

Kebelmann K., Hornung A., Karsten U., Griffiths G., Intermediate pyrolysis and product identification by TGA and Py-GC/MS of green microalgae and their extracted protein and lipid components, *Biomass and Bioenergy*, 49, 38-48, (2013)

Khan A., Jong W., Jansens P., Spliethoff H., Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies, *Fuel Processing Technology*, 90, 21–50, (2009)

Kirtania K., Bhattacharya S., Application of the distributed activation energy model to the kinetic study of pyrolysis of the fresh water algae *Chlorococcum humicola*, *Bioresource Technology*, 107, 476–481, (2012)

Klass D.L., Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals., *CA: Academic Press, San Diego*, (1998)

Komnitsas K., Zaharaki D., Pyliotis I., Vamvuka D., Bartzas G., Assessment of Pistachio Shell Biochar Quality and Its Potential for Adsorption of Heavy Metals, *Waste and Biomass Valorization*, 6, 805-816, (2015)

Komnitsas K., Zaharaki D., Bartzas G., Kaliakatsou G., Kritikaki A., Efficiency of pecan shells and sawdust biochar on Pb and Cu adsorption, *Desalination and Water Treatment*, 57, 7, 3237-3246, (2016)

Komnitsas K., Zaharaki D., Morphology of Modified Biochar and Its Potential for Phenol Removal from Aqueous Solutions, *Frontiers in Environmental Science*, 4:26, doi: 10.3389/fenvs.2016.00026, (2016b)

Koufopoulos CA., Papayannakos N., Maschio G., Lucchesi A., Modeling of the pyrolysis of biomass particles. Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects. *Can.J.Chem.Eng.*, 69, 907–915, (1991)

Krerkkaiwan, S., Fushimi, C., Tsutsumi, A., Kuchonthara, P., Synergetic effect during co-pyrolysis/gasification of biomass and sub-bituminous coal, *Fuel Process. Technol.* 115, 11–18, (2013)

Kristiansen A., Understanding coal gasification, *IEA Coal research*, 86, London (1995)

Kumar M., Gupta R.C., Influence of carbonization conditions on the gasification of acacia and eucalyptus wood chars by carbon dioxide, *Fuel*, 73, 1922–1925, (1994)

Kumar A., Wang L., Dzenis Y., Jones D., Hanna M.A., Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock, *Biomass and Bioenergy*, 32,5, 460-467, (2008)

Kupka T., Mancini M., Irmer M., Weber R., Investigation of ash deposit formation during co-firing of coal with sewage sludge, saw-dust and refuse derived fuel, *Fuel*, 87, 2824–2837, (2008)

Lai Z., Ma X., Tang Y., Lin H., A study on municipal solid waste (MSW) combustion in N₂/O₂ and CO₂/O₂ atmosphere from the perspective of TGA, *Energy*, 36, 819-824, (2011)

Laidler K.J., King M.C., The development of Transition-State theory, *J.Phys.Chem.*, 87, p.2657-2664, (1983)

Lakshmanan C.C., White N., A new distributed activation energy model using Weibull distribution for the representation of complex kinetics, *Energy Fuels*, 8, 1158-1167, (1994).

Lam L.K., Oyedun A., Hui W.C., Experimental and Modeling Studies of Biomass Pyrolysis, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20 (3) 543—550, (2012)

Lapuerta M., Hernandez J.J., Rodriguez J., Comparison between the kinetics of devolatilisation of forestry and agricultural wastes from the middle-south regions of Spain, *Biomass and Bioenergy* 31 13–19, (2007)

Li Z., Liu C., Chen Z., Qian J., Zhao W., Zhu Q., Analysis of coals and biomass pyrolysis using the distributed activation energy model, *Bioresource Technology*, 100, 948–952, (2009)

Liu G., Ma X., Yu Z., Experimental and kinetic modeling of oxygen-enriched air combustion of municipal solid waste, *Waste Management* 29, 792–796, (2009)

Liu H., Zhang L., Han Z., Xie B., Wu S., The effects of leaching methods on the combustion characteristics of rice straw, *Biomass and Bioenergy*, 49, 22–27, (2013)

Liu Q., Wang S., Zheng Y., Luo Z., Cen K., Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 82, 170–177, (2008)

Liu Q., Zhong Z., Wang S., Luo Z., Interactions of biomass components during pyrolysis: A TG-FTIR study, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90, 213–218, (2011)

Liu R., Yuan H., Kinetics of the low temperature pyrolysis of walnut shells, *Int. J. Global Energy*, 29, 248–261, (2008)

Liu X., Li Z., Zhang Y., Feng R., Mahmood B.I., Characterization of human manure-derived biochar and energy-balance analysis of slow pyrolysis process, *Waste Management* 34, 1619–1626, (2014)

Loo S., Koppejan J. et.al., The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing, *Earthscan, London*, (2008)

Lopez Blanco M.C., Blanco C.G., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D., Composition of gases released during olive stones pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65, 313–322, (2002)

Lu H., Zhang W., Wang S., Zhuang L., Yang Y., Qiu R., Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102, 137–143, (2013)

Lu R., Purushothama S., Xiaodong Yang X., John Hyatt J., Pan W.P., Riley J.T., Lloyd W.G., TG/FTIR/MS study of organic compounds evolved during the co-firing of coal and refuse-derived fuels, *Fuel Processing Technology*, 59, 35–50, (1999)

Luo, S.Y., Xiao, B., Hu, Z.Q., Liu, S.M., Effect of particle size on pyrolysis of single-component municipal solid waste in fixed bed reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 93–97, (2010)

Lv G., Wu S., Analytical pyrolysis studies of corn stalk and its three main components by TG-MS and Py-GC/MS, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 97, 11–18, (2012)

Lynn C.J., Dhir R.K., Ghataora G.S., West R.P., Sewage sludge ash characteristics and potential for use in concrete, *Construction and Building Materials*, 98, 767–779 (2015)

Ma W., Hoffmann G., Schirmer M., Chen G., Rotter V.S., Chlorine characterization and thermal behavior in MSW and RDF, *Journal of Hazardous Materials*, 178, 489–498, (2010)

Maciejewski M., Computational aspects of kinetic analysis. Part B: The ICTAC Kinetics Project D the decomposition kinetics of calcium carbonate revisited, or some tips on survival in the kinetic minefield, *Thermochimica Acta*, 355, 145–154, (2000)

Magdziarz A., Wilk M., Thermogravimetric study of biomass, sewage sludge and coal Combustion, *Energy Conversion and Management* 75, 425–430, (2013)

Magdziarz A., Werle S., Analysis of the combustion and pyrolysis of dried sewage sludge by TGA and MS, *Waste Management*, 34, 174–179, (2014)

Maiti S., Purakayastha S., Ghosh B., Thermal characterization of mustard straw and stalk in nitrogen at different heating rates, *Fuel* 86, 1513–1518, (2007)

Manara P., Zabaniotou A., Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion – A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 2566– 2582, (2012)

Manara P., Vamvuka D., Sfakiotakis S., Vanderghem C., Richel A., Zabaniotou A., Mediterranean agri-food processing wastes pyrolysis after pre-treatment and recovery of precursor materials: A TGA-based kinetic modeling study, *Food Research International*, 73, 44–51, (2015)

Mani T, Murugan P, Mahinpey N., Determination of distributed activation energy model kinetic parameters using simulated annealing optimization method for nonisothermal pyrolysis of lignin, *Ind.Eng.Chem.Res.*,48, 1464–1467, (2009)

Mani T, Murugan P, Abedi J., Mahinpey N., Pyrolysis of wheat straw in a thermogravimetric analyzer: Effect of particle size and heating rate on devolatilization and estimation of global kinetics, *Chemical engineering research and design*, 88, 952–958, (2010)

Manya J., Velo E., Puigjaner L., Kinetics of Biomass Pyrolysis: a Reformulated Three-Parallel-Reactions Model, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 434–441, (2003)

Manyà J., Ceballos F.G., Azuara M., Latorre N., Royo C., Pyrolysis and char reactivity of a poor-quality refuse-derived fuel (RDF) from municipal solid waste, *Fuel Processing Technology* 140, 276–284, (2015)

- Marcilla A., Siurana A.G., Gomis C., Chápuli E., Catalá C., Valdés F.J., Characterization of microalgal species through TGA/FTIR analysis: Application to *nannochloropsis* sp., *Thermochimica Acta*, 484, 41-47, (2009)
- Marculescu C., Ciuta S., Wine industry waste thermal processing for derived fuel properties improvement, *Renewable Energy*, 57, 645-652, (2013)
- Masia A.A.T., Buhre B.J.P, Gupta R.P., Wall T.F., Characterizing ash of biomass and waste, *Fuel Processing Technology*, 88, 1071–1081, (2007)
- McDonald K.M., Hyde W.D., Hecker, W.C. Low Temperature *Char Oxidation Kinetics: Effect of Preparation Method*, *Fuel*, 71, 3, 319-323 (1991)
- Meesri C., Moghtaderi B., Lack of synergetic effects in the pyrolytic characteristics of woody biomass/coal blends under low and high heating rate regimes, *Biomass and Bioenergy*, 23, 1, 55-66, (2002)
- Melissari B., Ash related problems with high alkali biomass and its mitigation - Experimental evaluation, *Universidad de Montevideo: Facultad de Ingenieria*, (2014)
- Mendes J., Prozil S., Evtuguin D., Lopes L.P., Towards comprehensive utilization of winemaking residues: Characterization of grape skins from red grape pomaces of variety Touriga Nacional, *Industrial Crops and Products*, 43, 25– 32, (2013)
- Mendez, A., Terradillos, M., Gascó, G., Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 102, 124-130, (2013)
- Meng A., Zhou H., Qin L., Zhang Y., LiKey Q., Quantitative and kinetic TG-FTIR investigation on three kinds of biomass pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104 28–37, (2013)
- Merino I., Arevalo L., Romero F., Characterization and possible uses of ashes from wastewater treatment plants, *Waste Management*, 25, 1046–1054, (2005)
- Meszaros E., Varhegyi G, Jakab E, Marosvolgyi B., Thermogravimetric and reaction kinetic analysis of biomass samples from an energy plantation. *Energy and Fuels*, 18, 497–507, (2004)
- Meszaros E., Jakab E., Varhegyi G., Szepesvary P., Marosvolgyi B., Comparative study of the thermal behavior of wood and bark of young shoots obtained from an energy plantation, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 72, 317–328, (2004b)

Meszaros, E., Jakab, E., Varhegyi, G., TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of Robinia pseudoacacia, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 79, 61–70, (2007)

Miles T., Wheeler F., Alkali deposits found in biomass boilers, *NREL Publications database*, 1996

Miller, R.S., Bellan, J.A., A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics, *Combustion Science and Technology* 126, 97–137, (1997)

Milosavljevic I., Suuberg E., Cellulose Thermal Decomposition Kinetics: Global Mass Loss Kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 1081-1091, (1995)

Miltner A., Beckmann G., Friedl A., Preventing the chlorine-induced high temperature corrosion in power boilers without loss of electrical efficiency in steam cycles, *Applied Thermal Engineering*, 26, 2005–2011, (2006)

Miranda T., Román S., Arranz J.I., Rojas S., González J.F., Montero I., Emissions from thermal degradation of pellets with different contents of olive waste and forest residues, *Fuel Processing Technology*, 91, 1459–1463, (2010)

Misra M., Ragland K., Baker A., Wood ash composition as a function of furnace temperature, *Biomass and Bioenergy*, 4, 2, 103-116, (1993)

Mitchell R., Campbell P., Ma L., Characterization of Coal and Biomass Conversion Behaviors in Advanced Energy Systems, *GCEP Research Symposium*, June 13 - 16, (2005)

Miura K., Maki T., A simple method for estimating $f(E)$ and $k_o(E)$ in the distributed activation energy model, *Energy Fuels*, 12, 864–869, (1998)

Molto M., Font R., Conasa J.A., Gullon I.M., Thermogravimetric analysis during the decomposition of cotton fabrics in an inert and air environment, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 76, 124–131, (2006)

Narayan R., Antal M. Jr., Thermal lag, fusion, and the compensation effect during biomass pyrolysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35 1711–1721, (1996)

Neves D., Thunman H., Matos A., Tarelho L., Gómez-Barea A., Characterization and prediction of biomass pyrolysis products, *Progress in Energy and Combustion Science*, 37, 611-630, (2011)

Niu Y.,Zhu Y.,Tan H.,Hui S.,Jing Z.,, Weigang W., Investigations on biomass slagging in utility boiler: Criterion numbers and slagging growth mechanisms, *Fuel Processing Technology*, 128, 499–508, (2014)

Nowakowski D., Jones J., Brydson R., Ross A., Potassium catalysis in the pyrolysis behavior of short rotation willow coppice, *Fuel*, 86, 2389–2402, (2007)

Nowicki L., Ledakowicz S., Comprehensive characterization of thermal decomposition of sewage sludge by TG–MS, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110, 220–228, (2014)

Nunes L.J.R, Matias J.C.O., Catalão J.P.S., Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 235–242, (2016)

Nunn T., Howard J., Longwell J., Peters W., Product Compositions and Kinetics in the Rapid Pyrolysis of Sweet Gum Hardwood, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24, 3, 836-844, (1985a)

Nunn T., Howard J., Longwell J., Peters W., Product Compositions and Kinetics in the Rapid Pyrolysis of Milled Wood Lignin, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24, 3, 844-852, (1985b)

Obernberger I., Brunner T., Barnthaler G., Chemical properties of solid biofuels significance and impact, *Biomass and Bioenergy*, 30, 973–982, (2006)

Orfao J.J.M, Antunes F.J.A., Figueiredo J.L., Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials- Three independent reactions model, *Fuel*, 78, 349-358, (1999)

Órfão J., Review and Evaluation of the Approximations to the Temperature Integral, *AlChE Journal*, 53 (11), 2905-2915, (2007)

Oudia A., Meszaros E., Simoes R, Queiroz J., Jakab E., Pyrolysis-GC/MS and TG/MS study of mediated laccase biodelignification of Eucalyptus globulus kraft pulp, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 78, 233–242, (2007)

Ozawa T., A new method of analyzing thermogravimetric data, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38, 1881–1886, (1965)

Ozawa T., Estimation of activation energy by isoconversion methods, *Thermochimica Acta*, 203, 159–165, (1992)

- Ozcimen D., Mericboyu A.E., Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials, *Renewable Energy*, 35, 1319–1324, (2010)
- Özçimen D., An Approach to the Characterization of Biochar and Bio-Oil, *Thesis, Yildiz Technical University*, (2013)
- Panoutsou P., Eleftheriadis J., Nikolaou A., Biomass supply in EU27 from 2010 to 2030, *Energy Policy*, 37, 5675–5686, (2009)
- Pantoleonos G., Basinas P., Skodras G., Grammelis P., Pintér J.D., Topis S., Sakellariopoulos G.P., A global optimization study on the devolatilisation kinetics of coal, biomass and waste fuels, *Fuel Process. Technol.*, 90 (2009), pp. 762–769
- Pappa A., Mikić K., Tzamtzis N., Statheropoulos M., Chemometric methods for studying the effects of chemicals on cellulose pyrolysis by thermogravimetry-mass spectrometry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 67 221-235, (2003)
- Parnaudeau V., Dignac M.F., The organic matter composition of various wastewater sludges and their neutral detergent fractions as revealed by pyrolysis-GC/MS, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 78, 140–152, (2007)
- Parparita E., Nistor M.T., Popescu M.C., Vasile C., TG/FTIR/MS study on thermal decomposition of polypropylene/biomass composites, *Polymer Degradation and Stability*, 109, 13-20, (2014)
- Parthasarathy P., Narayanan S.K., Arockiam L., Study on kinetic parameters of different biomass samples using thermo-gravimetric analysis, *Biomass and Bioenergy*, 58, p. 58–66, (2013)
- Patwardhan P., Satrio J., Brown R., Shanks B., Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose, *Bioresource Technology*, 101, 12, 4646–4655, (2010)
- Peng P, Peng. F., Bian.J, Xu F., Sun R.C., Kennedy J.F., Isolation and structural characterization of hemicelluloses from the bamboo species, *Phyllostachys incarnata* Wen, *Carbohydr. Polym.*, 86, 883–890, (2011)
- Piazza GJ, Garcia RA, Meat & bone meal extract and gelatin as renewable flocculants, *Bioresource Technology*, 101, 781–787 (2010)
- Pronobis M., Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations, *Biomass and Bioenergy*, 28, 375–383, (2005)

- Purevsuren B., Avid B., Gerelmaa T., Davaajav Y., Morgan T.J., Herod A.A., Kandiyoti R., The characterization of tar from the pyrolysis of animal bones. *Fuel*, 83, 799-805, (2004)
- Qian K., Kumar A., Zhang H., Bellmer D., Huhnke R., Recent advances in utilization of biochar, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 1055–1064, (2015)
- Qiang L., Wen-Zhi L., Xi-Feng Z., Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils, *Energy Conversion and Management*, 50, 1376-1383, (2009)
- Quek A., Balasubramanian R., An algorithm for the kinetics of tire pyrolysis under different heating rates, *J. Hazardous Materials* 166,1, 126-132, (2009)
- Radmanesh R., Courbariaux Y., Chaouki J., Guy C., A unified lumped approach in kinetic modeling of biomass pyrolysis, *Fuel*, 85, 9, 1211–1220, (2006)
- Raveendran K., Ganesh A., Khilar K., Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics, *Fuel*, 74, 12, 1812-1822, (1995)
- Raveendran K., Ganesh A., Adsorption characteristics and pore-development of biomass pyrolysis char, *Fuel*, 77, 7, 769-781, (1998)
- Recari J., Berrueco C., Abello S, Montane D., Farriol X., Effect of temperature and pressure on characteristics and reactivity of biomass-derived chars, *Bioresource Technology* 170 204–210, (2014)
- Rejitha, K. S. Thermal decomposition studies of some Nickel Amine complexes in the solid state, *phD Thesis, Mahatma Gandhi University*, (2010)
- Ren Q., Zhao C., Wu X., Liang C., Chen X., Shen J., Tang G., Wang Z., TG–FTIR study on co-pyrolysis of municipal solid waste with biomass, *Bioresource Technology*, 100, 4054–4057, (2009)
- Rizvi T., Xing P., Pourkashanian M., Darvell L.I, Jones J.M., Nimmo W., Prediction of biomass ash fusion behaviour by the use of detailed characterisation methods coupled with thermodynamic analysis, *Fuel* 141, 275–284, (2015)
- Rodriguez R., Gauthier D., Udaquiola S., Mazza G., Martinez O., Flamant G., Kinetic study and characterization of sewage sludge for its incineration, *J. Environ. Eng. Sci. Vol. 7*, 247-257, (2008)
- Rostami A.A., Hajaligol M.R., Wrenn S.E., A biomass pyrolysis sub-model for CFD applications, *Fuel*, 83,1519–1525, (2004)

Runge T., Zhang C., Mueller J., Wipperfurth P., Economic and Environmental Impact of Biomass Types for Bioenergy Power Plants, *Environmental and Economic Research and Development Program of Wisconsin's Focus on Energy-Final Report*, (2013)

Russell N.V., Beeley T.J., Man C.-K., Gibbins J.R., Williamson J., Development of TG measurements of intrinsic char combustion reactivity for industrial and research purposes, *Fuel Processing Technology* 57, 113–130, (1998)

Saddawi A., Jones J.M., Williams A., Influence of alkali metals on the kinetics of the thermal decomposition of biomass, *Fuel Processing Technology*, 104, 189–197, (2012)

Said N., Bishara T., Garcva-Maraver A., Zamorano M., Effect of water washing on the thermal behavior of rice straw, *Waste Management* 33, 2250–2256, (2013)

Sait H. H., Hussain A., Salema A.A, Ani F.N., Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology*, 118, 382–389, (2012)

Samolada M.C., Zabaniotou A.A., Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece, *Waste Management*, 34, 2, 411-420, (2014)

Sanchez-Silva L., López-Gonzalez D., Villasenor J., Sanchez P., Valverde J.L., Thermogravimetric–mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis, *Bioresource Technology*, 109 163–172, (2012)

Schimmelpfennig S., Glaser B., One step forward toward characterization: Some important material properties to distinguish biochars, *J. Environ. Qual.*, 41, 13, (2012)

Scott S.A, Dennis J.S., Davidson J.F., Hayhurst A.N., Thermogravimetric measurements of the kinetics of pyrolysis of dried sewage sludge, *Fuel* 85, 1248–1253, (2006)

Seggiani M., Vitolo S., Pastorelli M., Ghetti P., Combustion reactivity of different oil-fired fly ashes as received and leached, *Fuel*, 86, 1885–1891, (2007)

Senneca O., Characterisation of meat and bone mill for coal co-firing, *Fuel*, 87, 3262–3270, (2008)

Seo D.K., Park S.S., Hwang J., Yu T.U., Study of the pyrolysis of biomass using thermo-gravimetric analysis (TGA) and concentration measurements of the evolved species, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89, 66–73, (2010)

Sfakiotakis S., Vamvuka D., Development of a modified independent parallel reactions kinetic model and comparison with the distributed activation energy model for the pyrolysis of a wide variety of biomass fuels, *Bioresource Technology* 197, 434-442, (2015)

Shafizadeh F., Chin P., Thermal deterioration of wood, *ACS Symposium Series*, 43, 57-81 (1977)

Sharma A., Pareek V., Zhang D., Biomass pyrolysis-A review of modelling, process parameters and catalytic studies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1081-1096, (2015)

Shebani A.N, van Reenen A.J., Meincken M., The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species, *Thermochimica Acta*, 471, 43-50, (2008)

Shen D.K., S. Gu S., Luo K.H., Bridgwater A.V., Fang M.X., Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment, *Fuel* 88, 1024-1030, (2009)

Shen D., Ye J., Xiao R., Zhang H., TG-MS analysis for thermal decomposition of cellulose under different atmospheres, *Carbohydrate Polymers*, 98,1, 514-521, (2013)

Shen D., Hu J., Xiao R., Zhang H., Li S., Gu S., Online evolved gas analysis by Thermogravimetric-Mass Spectroscopy for thermal decomposition of biomass and its components under different atmospheres: Part I. Lignin, *Bioresource Technology* 130 449-456, (2013b)

Simons G., Finson M., The Structure of Coal Char: Part I—Pore Branching, *Combustion Science and Technology*, 19, 5-6, 217-225, (1979)

Skodras G., Grammelis P., Basinas P., Kakaras E., Sakellariopoulos G., Pyrolysis and Combustion Characteristics of Biomass and Waste-Derived Feedstock, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 3791-3799, (2006)

Skodras G., Grammelis P., Basinas P., Kaldis S., Kakaras E., Sakellariopoulos G.P., A kinetic study on the devolatilization of animal derived byproducts. *Fuel Processing Technology* 88, 787-794, (2007)

Skoulou V., Zabaniotou A., Investigation of agricultural and animal wastes in Greece and their allocation to potential application for energy production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 1698-1719, (2007)

Skreiberg A., Skreiberg Ø., Sandquist J. Sørsum L., TGA and macro-TGA characterisation of biomass fuels and fuel mixtures, *Fuel*, 90, 2182-2197, (2011)

Sonobe T., Worasuwanarak N., Kinetic analyses of biomass pyrolysis using the distributed activation energy model, *Fuel*, 87,414–421, (2008)

Soria-Verdugo A., Garcia-Hernando N.,Garcia-Gutierrez L.M., Ruiz-Rivas U. Analysis of biomass and sewage sludge devolatilization using the distributed activation energy model, *Energy Conversion Management*, 65, 239–244 (2013)

Sorum L., Gronli M.G., Hustad J.E., Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes, *Fuel*, 80, (9), 1217-1227, (2001)

Statheropoulos M., Kyriakou S.A., Quantitative thermogravimetric-mass spectrometric analysis for monitoring the effects of fire retardants on cellulose pyrolysis, *Analytica Chimica Acta*, 409, 203–214, (2000)

Steenari BM, Lindqvist O. Stabilisation of biofuel ashes for recycling to forest soil. *Biomass and Bioenergy*, 13 (1), 39-50, (1997)

Steenari BM, Karlsson L.G., Lindqvist O., Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration, *Biomass and Bioenergy*, 16, 119–136, (1999)

Sukiran, M.A., Chow M.C., Abu Bakar N.K., Bio-oils from pyrolysis of oil palm empty fruit bunches, *Am. J. Applied Sci.*, 6, 869-875 (2009)

Sulova Z., Baran. R., Farkas V., Release of complexed xyloglucan endotransglycosylase (XET) from plant cell walls by a transglycosylation reaction with xyloglucan-derived oligosaccharides, *Plant Physiol. Biochem.*, 39, 927–932 (2001)

Szabo P., Varhegyi G., Till F., Faix O., Thermogravimetric/mass spectrometric characterization of two energy crops, *Arundo donax* and *Miscanthus sinensis*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 36, 179-190, (1996)

Tan C., Yaxin Z., Hongtao W., Wenjing L., Zeyu Z., Yuancheng Z., Lulu R., Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge, *Bioresource Technology*, 164, 47-54. (2014)

Tan L., Li C.Z., Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part I. Effects of reactor configuration on the determined yields of HCN and NH₃ during pyrolysis, *Fuel*, 79, 1883-1889, (2000)

Tan Z., Lagerkvist A., Phosphorus recovery from the biomass ash: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 3588–3602, (2011)

Tang T.Y., Ma X.Q., Lai Z.Y., Lin H., Wu J., Char characteristics of municipal solid waste prepared under N₂ and CO₂ atmospheres, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 101 193–198, (2013)

Teixeira P., Lopes H., Gulyurtlu I. Lapa N., Abelha P., Evaluation of slagging and fouling tendency during biomass co-firing with coal in a fluidized bed, *Biomass and Bioenergy*, 39,192-203, (2012)

Teng H., and Wei Y.C., Thermogravimetric Studies on the Kinetics of Rice Hull Pyrolysis and the Influence of Water Treatment, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 3806-3811, (1998)

Thipkhunthod P., Meeyoo V., Rangsunvigit P., Rirksomboon T., Describing sewage sludge pyrolysis kinetics by a combination of biomass fractions decomposition, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 79, 78-85, (2007)

Thomas V., Spiro T., An estimation of dioxin emissions in the United States, *Toxicological and Environmental Chemistry*, 50, 1-37, (1995)

Thurner F., Mann U., Kinetic investigation of wood pyrolysis, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 20, 482–488, (1981)

Thy P., Jenkins B.M., Grundvig S., Shiraki R., Leshner C.E., High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes, *Fuel*, 85, 783–795, (2006)

Thy P., Leshner C., Jenkins B., Gras M., Shiraki R., Trace metal mobilization during combustion of biomass fuels, *Pier final project report, University of California Davis*, (2008)

Tilghman M., Mitchell R., Coal and biomass char reactivities in gasification and combustion environments, *Combustion and Flame*, 162, 9, 3220-3235, (2015)

Toscano G., Pedretti E., Calorific value determination of solid biomass fuel by simplified method, *J. of Ag. Eng. - Riv. di Ing. Agr.* 3, 1-6, (2009)

Tsai, W.T., Lee M.K., Chang Y.M., Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. *J. Anal. Applied Pyrol.*, 76, 230-237, (2006)

Tsamba A.J, Yang W., Blasiak W., Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells, *Fuel Processing Technology*, 87, 523–530, (2006)

Tsekos Chr., Vamvuka D., Sfakiotakis S., Mihailof Chr., Lemonidou A., Panopoulos K., Pentari D., Kinetic Modeling for the Pyrolysis of Biomass Fuels derived from Oil

Crops, *Proceedings of the 7th European Combustion Meeting, Budapest, Hungary, April, 1-4. P1-57, (2015)*

Tseng H.P., Edgar T.F., Combustion behaviour of bituminous and anthracite coal char between 425 and 900 °C, *Fuel*, 64, 373-379, 1985

Turn S., Kinoshita C., Ishimura D., Removal of inorganic constituents of biomass feedstocks by mechanical dewatering and leaching, *Biomass and Bioenergy*, 12, 241-252, (1997)

Ucar, S., Ozkan, A.R., Characterization of products from the pyrolysis of rapeseed oil cake, *Bioresource Technology* 99, 8771–8776, (2008)

Uchimiya M., Chang S., Klasson T.K., Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups, *Journal of Hazardous Material*, 190, 1-3, 432-441, (2011)

Uddin M., Daud W., Abbas H., Effects of pyrolysis parameters on hydrogen formations from biomass: A review, *RSC Advances*, 4, 21, 10467-10490, (2014)

Valente M., Brillard A., Schönnenbeck C., Brilhac J.F., Investigation of grape marc combustion using thermogravimetric analysis. Kinetic modeling using an extended independent parallel reaction (EIPR), *Fuel Processing Technology*, 131, 297–303, (2015)

Vamvuka D., Troulinos S., Kastanaki E., The effect of mineral matter on the physical and chemical activation of low rank coal and biomass materials, *Fuel* 85, 1763–1771, (2006)

Vamvuka D., Zografos D., Alevizos G., Control methods for mitigating biomass ash-related problems in fluidized beds, *Bioresource Technology*, 99, 3534–3544, (2008)

Vamvuka D., Comparative fixed/fluidized bed experiments for the thermal behavior and environmental impact of olive kernel ash, *Renewable Energy*, 34, 158-164, (2009)

Vamvuka D., Salpigidou N., Kastanaki E., Sfakiotakis S., Possibility of using paper sludge in co-firing applications, *Fuel*, 88, 637–643, (2009)

Vamvuka D., Sfakiotakis S., Ash disposal impacts from co-firing lignite and agricultural prunings in Crete”, *Proceedings of the International Symposium on Green Chemistry for Environment and Health, Mykonos, 1-6, 27-29 September, (2010)*

Vamvuka D., Topouzi V., Sfakiotakis S. Evaluation of production yield and thermal processing of switchgrass as a bio-energy crop for the Mediterranean region, *Fuel Processing Technology*, 91, 988–996, (2010)

Vamvuka D., Sfakiotakis S., Effects of heating rate and water leaching of perennial energy crops on pyrolysis characteristics and kinetics, *Renewable Energy*, 36, 9, 2433–2439, (2011)

Vamvuka D., Kakaras E., Ash properties and environmental impact of various biomass and coal fuels and their blends, *Fuel Processing Technology*, 92, 570–581, (2011)

Vamvuka D., Saxioni S., Investigation of slagging/fouling and environmental impact of ashes produced from co-combustion of urban wastes with lignite, *16th International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region, Ioannina, 24-27 September*, (2011)

Vamvuka D., Karouki E., Sfakiotakis S., Gasification of waste biomass chars by carbon dioxide via thermogravimetry, Part I: Effect of mineral matter, *Fuel*, 90 1120–1127, (2011)

Vamvuka D., Karouki E., Sfakiotakis S., Salatino P., Gasification of waste biomass chars by carbon dioxide via thermogravimetry-Effect of catalysts, *Combustion Science and Technology*, 184, 64-77, (2012)

Vamvuka D., Sfakiotakis S., Panopoulos D., An experimental study on the thermal valorization of municipal and animal wastes, *Int.Journal of Energy & Environment*, 4, 191-198, (2013)

Vamvuka D., Trikouvertis M., Pentari D., Alevizos G., Evaluation of ashes produced from fluidized bed combustion of residues from oranges' plantations and processing, *Renewable Energy*, 72, 336-343, (2014)

Vamvuka D., Sfakiotakis S., Gasification reactivity and mass spectrometric analysis of gases of energy crop chars under a CO₂ atmosphere, *Energy and Fuels*, 29, 5, 3215-3223, (2015)

Vamvuka D., Sfakiotakis S., Saxioni S., Evaluation of urban wastes as promising co-fuels for energy production - A TG/MS study, *Fuel*, 147, 17, 170-183, (2015)

Vamvuka D., Sfakiotakis S., Pazara E., Panopoulos K., Kinetic modeling of five sustainable energy crops as potential sources of bioenergy, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38, 12, 1812-1818, (2016)

Vamvuka D., Papas M., Galetakis M., Sfakiotakis S., Thermal Valorization of an Animal Sludge for Energy Recovery, via Co-combustion with Olive Kernel in a Fluidized Bed Unit. Optimization of Emissions, *Energy Fuels*, 30, (7), 5825–5834, (2016)

Varhegyi G., Antal Jr M.J., Szekely T., Till F., Jakab E., Simultaneous thermogravimetric-mass spectrometric studies of the thermal decomposition of biopolymers. 1. Avicel cellulose in the presence and absence of catalysts, *Energy Fuels*, 2, 267–272, (1988)

Várhegyi G., Antal Jr M. J., Szabó P., Jakab E., Till F., Application of complex reaction kinetic models in thermal analysis, *Journal of thermal analysis*, 47, 2, 535-542, (1996)

Várhegyi, G.; Szabó, P.; Jakab, E.; Till, F.; Richard J-R.: Mathematical modeling of char reactivity in Ar-O₂ and CO₂-O₂ mixtures, *Energy Fuels*, 10, 1208-1214, (1996b)

Varhegyi G., Antal, J.M, Jakab E., Szabo P., Kinetic modeling of biomass pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 42,73-87, (1997)

Várhegyi, G., Szabó P., Jakab E., Till F., Least squares criteria for the kinetic evaluation of thermoanalytical experiments. Examples from a char reactivity study, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 57, 203-222, (2001)

Varhegyi G., P. Szabo P., Antal M.J., Kinetics of charcoal devolatilization, *Energy & Fuels* 16, 724–731, (2002)

Varhegyi G., Grønli M.G., Di Blasi C., Effects of Sample Origin, Extraction, and Hot-Water Washing on the Devolatilization Kinetics of Chestnut Wood, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 2356-2367, (2004)

Várhegyi G., Mészáros E., Antal M.J., Bourke J., Jakab E., Combustion Kinetics of Corncob Charcoal and Partially Demineralized Corncob Charcoal in the Kinetic Regime, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 4962-4970, (2006)

Várhegyi G, Aims and methods in non-isothermal reaction kinetics, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 79, 278–288, (2007)

Varhegyi G., Czegeny Z. Jakab E., McAdam K., Liu C., Tobacco pyrolysis. Kinetic evaluation of thermogravimetric–mass spectrometric experiments, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 86 310–322, (2009)

Várhegyi G., Bobály B., Jakab E., Chen H., Thermogravimetric Study of Biomass Pyrolysis Kinetics. A Distributed Activation Energy Model with Prediction Tests, *Energy Fuels*, 25, 1, 24–32, (2011)

Várhegyi, G., Sebestyén, Z., Czégény, Z., Lezsovits, F., Könczöl, S., Combustion kinetics of biomass materials in the kinetic regime, *Energy Fuels*, 26, 1323-1335, (2012)

Vassilev S., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva, C.G., An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel* 89, 913–933, (2010)

Vassilev S., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva, C.G., Morgan T.J., An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass, *Fuel* 94, 1–33, (2012)

Vassilev S., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva, C.G., An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification, *Fuel*, 105, 40–76, (2013)

Vassilev S., Baxter D., Vassileva, C.G., An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter, *Fuel*, 112, 391–449, (2013b)

Vassilev S., Baxter D., Vassileva, C.G., An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types, *Fuel*, 117, 152–183, (2014)

Vassilev S., Vassileva, C.G., Baxter D., Trace element concentrations and associations in some biomass ashes, *Fuel*, 129, 292–313, (2014b)

Vassilev S., Vassileva, C.G., Vassilev V.S., Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview, *Fuel* 158, 330–350, (2015)

Velden, M.V., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B., Dewil, R., Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable Energy* 35, 232–242, (2010)

Vlyssides A., Mai S., Barampouti E.M., Energy generation potential in Greece from agricultural residues and livestock manure, *2nd International Conference on Sustainable Solid Waste Management*, (2014)

Vyazovkin S., Wight C.A., Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids, *International Reviews in Physical Chemistry*, 17, 407–433, (1998)

Wagenaar B.M, Prins W., Swaaij W., Flash pyrolysis kinetics of pine wood, *Fuel Proc Technol*, 36, 291–302, (1994)

Wang Q., Zhao W., Liu H., Jia C., Xu H., Reactivity and Kinetic Analysis of Biomass during combustion, *Energy Procedia*, 17, 869 – 875, (2012)

Werther J., Saenger M., Hartge E., Ogada T., Siagi Z., *Combustion of agricultural residues.*, *Progress in Energy and Combustion Science*, 26, (1), 1-27, (2000)

White J., Catallo J., Legendre B., Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91, 1–33, (2011)

Williams P., Besler S., Taylor D., The pyrolysis of scrap automotive tyres. The influence of temperature and heating rate on product composition, *Fuel*, 69, 1474-1482, (1990)

Williams P., Horne P., The role of metal salts in the pyrolysis of biomass, *Renewable Energy*, 4, 1-13, (1994)

Williams P., Besler S., The Influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass, *Renewable Energy*, 7,3, 233-250, (1996)

Wilson L., Yang W., Blasiak W., John G.R., Mhilu C.F., Thermal characterization of tropical biomass feedstocks, *Energy Convers. Manage.*, 52, 191–198, (2011)

Widyawati M, Church T.L., Florin N.H., Harris A.T., Hydrogen synthesis from biomass pyrolysis with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, 4800–4813, (2011)

Worasuwannarak N., Sonobe T., Tanthapanichakoon W., Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 78 265–271, (2007)

Wright et.al, Biomass Energy Data Book Edition 2, *US Department of Energy*, (2009)

Wu C.H., Chang C.Y., Tseng C.H., Pyrolysis products of uncoated printing and writing paper of MSW, *Fuel*, 81, 719–725, (2002)

Wu C.H., Chang C.Y., Tseng C.H., Lin J.P., Pyrolysis product distribution of waste newspaper in MSW, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67, 41–53, (2003)

Wu M., Varhegyi G., Zha Q., Kinetics of cellulose pyrolysis after a pressurized heat treatment, *Thermochim. Acta*, 496, 59-65, (2009)

- Xu R., Ferrante L., Briens C., Berruti F., Flash pyrolysis of grape residues into biofuel in a bubbling fluid bed, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 86, 58–65, (2009)
- Yang H., Yan R., Chen H., Zheng C., Lee D.H., Liang D.T., Influence of mineral matter on pyrolysis of palm oil wastes, *Combustion and Flame* 146, 605–611, (2006)
- Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH, Liang DT, Zheng C. Pyrolysis of palm oil wastes for enhanced production of hydrogen rich gases, *Fuel Process Technol*, 87, 935–942 (2006b)
- Yang H., Yan R., Chen H., Lee D. H., Zheng C., Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86, 1781–1788, (2007)
- Yargicoglu E., Sadasivam B.Y., Reddy K., Spokas K., Physical and chemical characterization of waste wood derived biochars, *Waste Management*, 36, 256-268, (2015)
- Yuan H., Lu T., Huang H., Zhao D., Kobayashi N., Chen Y., Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 112, p. 284-289, (2015)
- Zevenhoven M., Yrjas P., Skrifvars B.J., Hupa M., Characterization of ash-forming matter in various solid fuels by selective leaching and its implications for fluidized-bed combustion, *Energy Fuels* 26, 6366-6386, (2012)
- Zhang J., Chen T., Wu Jingli, Wu Jinhu, Multi-Gaussian-DAEM-reaction model for thermal decompositions of cellulose, hemicellulose and lignin: Comparison of N₂ and CO₂ atmosphere, *Bioresource Technology*, 166, 87–95, (2014)
- Zhang, P., Sun, H., Yu, L., Sun, T., Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure - derived biochars: Impact of structural properties of biochars. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, 217-224, (2013)
- Zhang S.Y., Cao P., Takarada T., Effect of pretreatment with different washing methods on the reactivity of manure char, *Bioresource Technology*, 101, 6130–6135, (2010)
- Zhou H., Long Q., Meng A, Li Q.,Zhang Y., Interactions of three municipal solid waste components during co-pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 111 265–271, (2015)
- Zhu Y., Niu Y., Tan H., Wang X., Short review on the origin and countermeasure of biomass slagging in grate furnace, *Frontiers in Energy Research*, (2014)

Zielinska A., Oleszczuka P., Charmas B., Zieba J.S., Patkowska S.P., Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 112, 201–213, (2015)

Zolin A, Jensen A, Jensen PA, Frandsen F, Dam-Johansen K., The influence of inorganic materials on the thermal deactivation of fuel chars, *Energy Fuels*, 15, 1110–1122, (2001)

Zornoza R., Moreno-Barriga F., Acosta J.A., Munoz M.A., Faz A., Stability, nutrient availability and hydrophobicity of biochars derived from manure, crop residues, and municipal solid waste for their use as soil amendments, *Chemosphere*, 144, 122-130, (2016)

Zygourakis K., The effects of pyrolysis conditions on the macropore structure of coal-derived chars, *Energy Fuels*, 7, 1, 33–41, (1993)

Ελληνική

Αραβώσης Κ., Διαχείριση απορριμμάτων στην Ελλάδα-Παρόν και Μέλλον, *Ημερίδα ενεργειακής αξιοποίηση αποβλήτων στο πλαίσιο μιας ολοκληρωμένης αειφόρου διαχείρισης*, ΕΜΠ, (2016)

Βάμβουκα Δ., Αντιρυπογόνος χρήσις γαιανθράκων, *Εκδόσεις ΙΩΝ*, (2002)

Βάμβουκα Δ., Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον, *Εκδόσεις Τζιόλας*, (2009)

Βάμβουκα Δ., Επιλογές βιοενέργειας για καθαρότερο περιβάλλον – Βιομάζα, 3^ο Γεωπολιτισμικό Συνέδριο Σαμαριά, Κρήτη, (2016)

Γερασίμου Α., Η αγροτική Βιομάζα και οι δυνατότητες αξιοποίησής της στην Ελλάδα, *www.hellabiom.gr*, (2013)

Γραμμέλης Π. Ενεργειακή Αξιοποίηση Βιομάζας σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης, *Διδακτορική Διατριβή*, ΕΜΠ, (2003)

Ζαφείρης Χ., Το Δυναμικό του Βιοαερίου στην Ελλάδα – Παρούσα κατάσταση και προοπτικές, *Ημερίδα ενεργειακής αξιοποίησης αποβλήτων στο πλαίσιο μιας ολοκληρωμένης αειφόρου διαχείρισης*, ΕΜΠ, (2016)

Καλογήρου Ε, Θερμική Επεξεργασία Αστικών Στερεών Απορριμμάτων με Ανάκτηση Ενέργειας, *Ημερίδα ΤΕΕ*, (2011)

Κάρτσωνας Ν., Εναλλακτικοί τρόποι διαχείρισης παραπροϊόντων επεξεργασίας από μικρές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, *Βιβλιοθήκη ΤΕΕ*, (2005)

Μερκουλίδη Γ., Αξιοποίηση υπολειμμάτων οινοποιίας, περιοχής Αποκορώνου Χανίων, μέσω καύσης σε ρευστοποιημένη κλίνη, *Διπλωματική εργασία*, (2014)

Πανόπουλος Κ., Ολοκληρωμένος σχεδιασμός θερμοχημικών διεργασιών ενεργειακής αξιοποίησης βιομάζας, *Διδακτορική διατριβή*, ΕΜΠ, (2005)

Παπάς Μ., Εκπομπές αερίων ρύπων από συν-καύση πυρηνόξυλου και ζωικών αποβλήτων της βιομηχανίας Creta Farm σε ρευστοποιημένη κλίνη, *Διπλωματική εργασία*, (2015)

Τζινευράκης Μ., Τζαβάρα Ι., Τσούτσος Θ., Βάμβουκα Δ., Ξιφαράς Κ., Δυναμικό βιομάζας για ενεργειακή αξιοποίηση στην Κρήτη, *8ο Εθνικό Συνέδριο για τις Ήπιες Πηγές Ενέργειας*, 453-460, Θεσσαλονίκη, (2006)

Χρήστου Μ., Ενεργειακό δυναμικό αγροτικών, κτηνοτροφικών και δασικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα, *Ημερίδα Βιοενέργειας*, ΕΜΠ, (2013)

Διαδικτυακή

Κεφάλαιο 1

- [1.1] <http://tinyurl.com/zhog53w>
- [1.2] <http://tinyurl.com/za2sxdc>
- [1.3] <http://tinyurl.com/jnw8z5a>
- [1.4] <http://tinyurl.com/gq4zrxo>
- [1.5] <http://tinyurl.com/jtmzhaw>
- [1.6] <http://tinyurl.com/jgwtlq4>
- [1.7] <http://tinyurl.com/j7zt7s7>
- [1.8] <http://tinyurl.com/gqw9rar>
- [1.9] <http://www.hellabiom.gr/>

Κεφάλαιο 2

- [2.1] <http://ec.europa.eu/eurostat/web/energy/data/energy-balances>,
- [2.2] <http://ec.europa.eu/eurostat/en/web/products-datasets/-/TEN00076>
- [2.3] <http://ec.europa.eu/eurostat/en/web/products-datasets/-/TSDCC310>
- [2.4] http://ec.europa.eu/eurostat/web/products-datasets/-/nrg_ind_335a
- [2.5] <http://tinyurl.com/gwh4mbt>
- [2.6] <http://tinyurl.com/jkebus9>
- [2.7] <http://tinyurl.com/gmge48j>
- [2.8] <http://tinyurl.com/zz9cetv>
- [2.9] <http://eubionet.net/>
- [2.10] http://ec.europa.eu/eurostat/web/products-datasets/-/orch_olives2
- [2.11] http://dlib.statistics.gr/Book/GRESYE_02_0903_00076.pdf,

- [2.12] <http://tinyurl.com/zxjw3ah>
- [2.13] <http://tinyurl.com/ozytsf6> και <http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do>
- [2.14] http://ec.europa.eu/eurostat/web/products-datasets/-/env_ww_spd
- [2.15] <http://bisyplan.bioenarea.eu/>

Κεφάλαιο 4

- [4.1] <http://www.mpri.lsu.edu/tcontentsindex.html>
- [4.2] <http://tinyurl.com/lqy8hdo>
- [4.3] <http://tinyurl.com/mydxvnk>
- [4.4] <http://tinyurl.com/zmeba44>

Κεφάλαιο 5

- [5.1] www.ecn.nl/Phyllis
- [5.2] www.vt.tuwien.ac.at/biobib/
- [5.3] www.coaltech.com.au/LinkedDocuments/Slagging%20&%20Fouling.pdf
- [5.4] <https://www.law.cornell.edu/cfr/text/40/503.13>
- [5.5] <http://tinyurl.com/j4vqfc8>
- [5.6] www.european-biochar.org/en/download,

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας Π1: Χαρακτηριστικές παράμετροι πυρόλυσης και ποσοστό πτητικών και εξανθρακώματος των εκχυλισμένων δειγμάτων βιομάζας

ΔΕΙΓΜΑ	Ρυθμός Θέρμανσης (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} (10/min)	Πτητικά (%)	Εξανθράκωμα (%)
Λυματολάσπη CF	5	307	0.21	62.4	37.6
	10	318	0.43	66.4	33.6
	20	322	0.86	69.4	30.6
	30	333	1.27	69.2	30.8
	40	338	1.75	69.6	30.4
Ζωϊκά Απόβλητα CF	5	334	0.14	48.9	51.1
	10	349	0.31	53.2	46.8
	20	360	0.64	53.6	46.4
	30	378	1.05	53.5	46.5
	40	384	1.36	53.4	46.6
Πυρηνόξυλο	5	359	0.29	75.9	24.1
	10	366	0.59	78.5	21.5
	20	373	1.24	80.3	19.7
	30	384	1.82	80.2	19.8
	40	385	2.49	80.7	19.3
Κλαδιά Ελιάς	5	368	0.53	77.0	23.0
	10	379	0.92	82.2	17.8
	20	392	1.82	83.7	16.3
	30	398	2.57	83.1	16.9
	40	406	3.41	83.7	16.3
Κληματίδες	5	366	0.44	80.7	19.3
	10	374	0.85	80.9	19.1
	20	383	1.63	82.4	17.6
	30	395	2.18	82.6	17.4
	40	396	2.92	83.4	16.6
Στέμφυλα	5	347	0.21	69.3	30.7
	10	359	0.40	69.4	30.6
	20	366	0.84	72.4	27.6
	30	382	1.34	72.4	27.6
	40	394	1.77	72.6	27.4
Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ.	5	279	0.18	61.4	38.6
	10	289	0.36	61.8	38.2
	20	302	0.72	61.7	38.3
	30	306	1.12	62.2	37.8
	40	313	1.45	67.1	32.9
ΑΣΑ	5	354	0.28	66.3	33.7
	10	369	0.67	70.4	29.6
	20	381	1.39	70.0	30.0
	30	384	1.93	70.7	29.3
	40	385	2.47	70.6	29.4

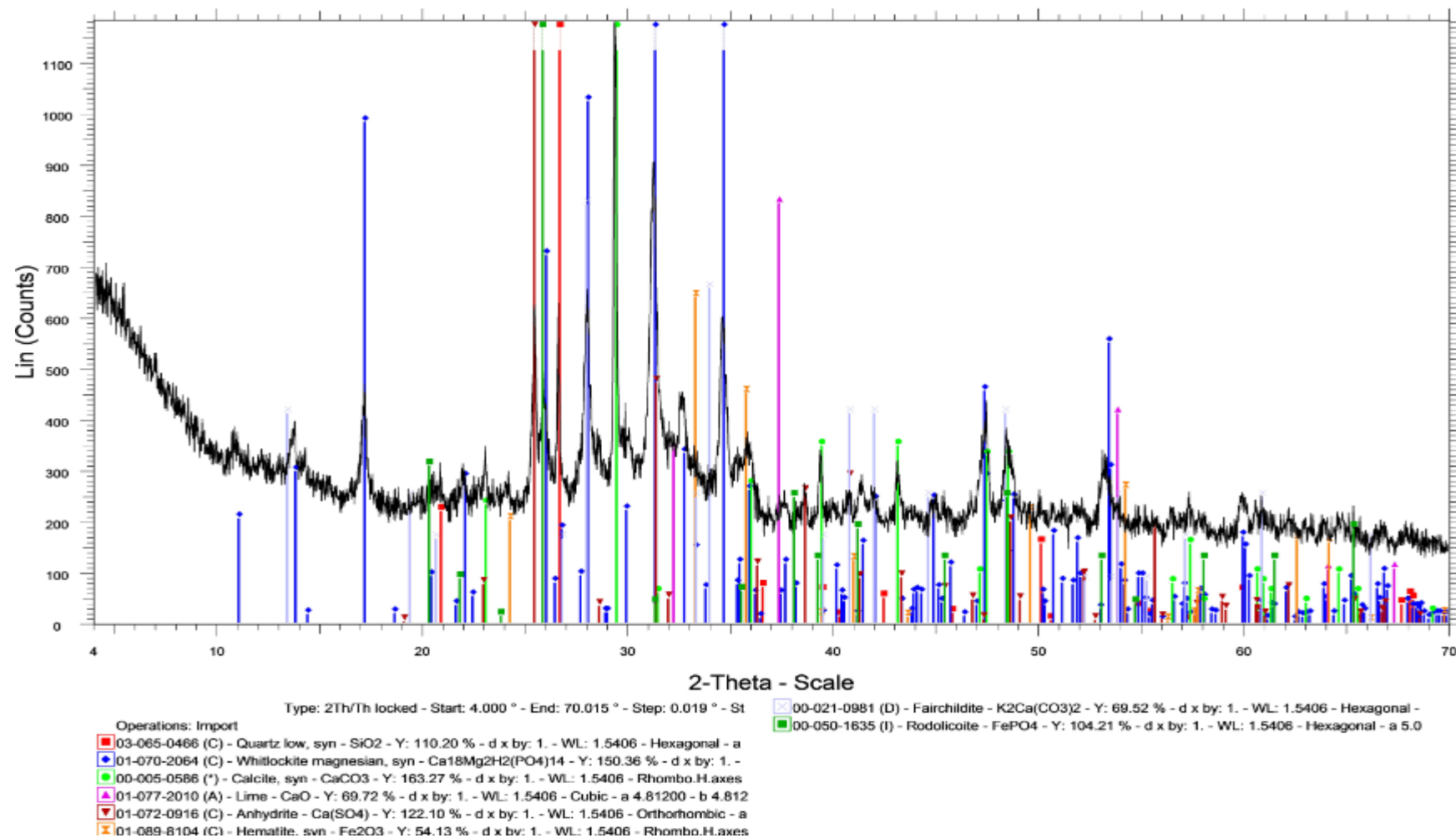
Πίνακας Π2: Χαρακτηριστικές παράμετροι πυρόλυσης και ποσοστό πτητικών και εξανθρακώματος των μιγμάτων των εξεταζόμενων δειγμάτων βιομάζας σε διάφορες αναλογίες

ΔΕΙΓΜΑ	T _{max} (°C)	R _{max} (10/min)	Πτητικά (%)	Εξανθράκωμα (%)
Πυρηνόξυλο	335	0.58	73.6	26.4
Λυματολάσπη CF	310	0.37	60.9	39.1
Πυρ./Λυμ.CF 90:10	330	0.58	72.4	27.6
Πυρ./Λυμ.CF 70:30	327	0.52	70.2	29.8
Πυρ./Λυμ.CF 50:50	326	0.48	70.1	29.9
Κλαδιά Ελιάς	365	0.67	79.4	20.6
Λυματολάσπη CF	310	0.37	60.9	39.1
Κλ.Ελ./Λυμ.CF 90:10	365	0.67	79.2	20.8
Κλ.Ελ./Λυμ.CF 70:30	365	0.59	75.5	24.5
Κλ.Ελ./Λυμ.CF 50:50	363	0.51	70.0	30.0
Πυρηνόξυλο	335	0.58	73.6	26.4
Ζωϊκά Απόβλητα CF	340	0.38	58.7	41.3
Πυρ./Ζ.Απ.CF 90:10	335	0.55	73.5	26.5
Πυρ./Ζ.Απ.CF 70:30	335	0.51	66.3	33.7
Πυρ./Ζ.Απ.CF 50:50	337	0.51	66.5	33.5
Κλαδιά Ελιάς	365	0.67	79.4	20.6
Ζωϊκά Απόβλητα CF	340	0.38	58.7	41.3
Κλ.Ελ./Ζ.Απ.CF 90:10	365	0.63	75.3	24.7
Κλ.Ελ./Ζ.Απ.CF 70:30	362	0.58	71.2	28.8
Κλ.Ελ./Ζ.Απ.CF 50:50	362	0.51	67.8	32.2
Κληματίδες	350	0.70	77.9	22.1
Στέμφυλα	282	0.62	72.0	28.0
Κλ./Στ. 90:10	350	0.67	77.6	22.4
Κλ./Στ. 70:30	348	0.58	76.1	23.9
Κλ./Στ. 50:50	312	0.51	75.2	24.8
Πυρηνόξυλο	335	0.58	73.6	26.4
Λυμ/λάσπη Ε.Ε.Λ.Χ	292	0.37	63.6	36.4
.				
Πυρ./Λυμ.X 90:10	332	0.57	73.5	26.5
Πυρ./Λυμ.X 70:30	332	0.47	71.0	29.0
Πυρ./Λυμ.X 50:50	292	0.37	68.0	32.0
Πυρηνόξυλο	335	0.58	73.6	26.4
ΑΣΑ	338	0.61	73.6	26.4
Πυρ./ΑΣΑ 90:10	335	0.58	73.9	26.1
Πυρ./ΑΣΑ 70:30	336	0.57	73.4	26.6
Πυρ./ΑΣΑ 50:50	336	0.61	73.2	26.8

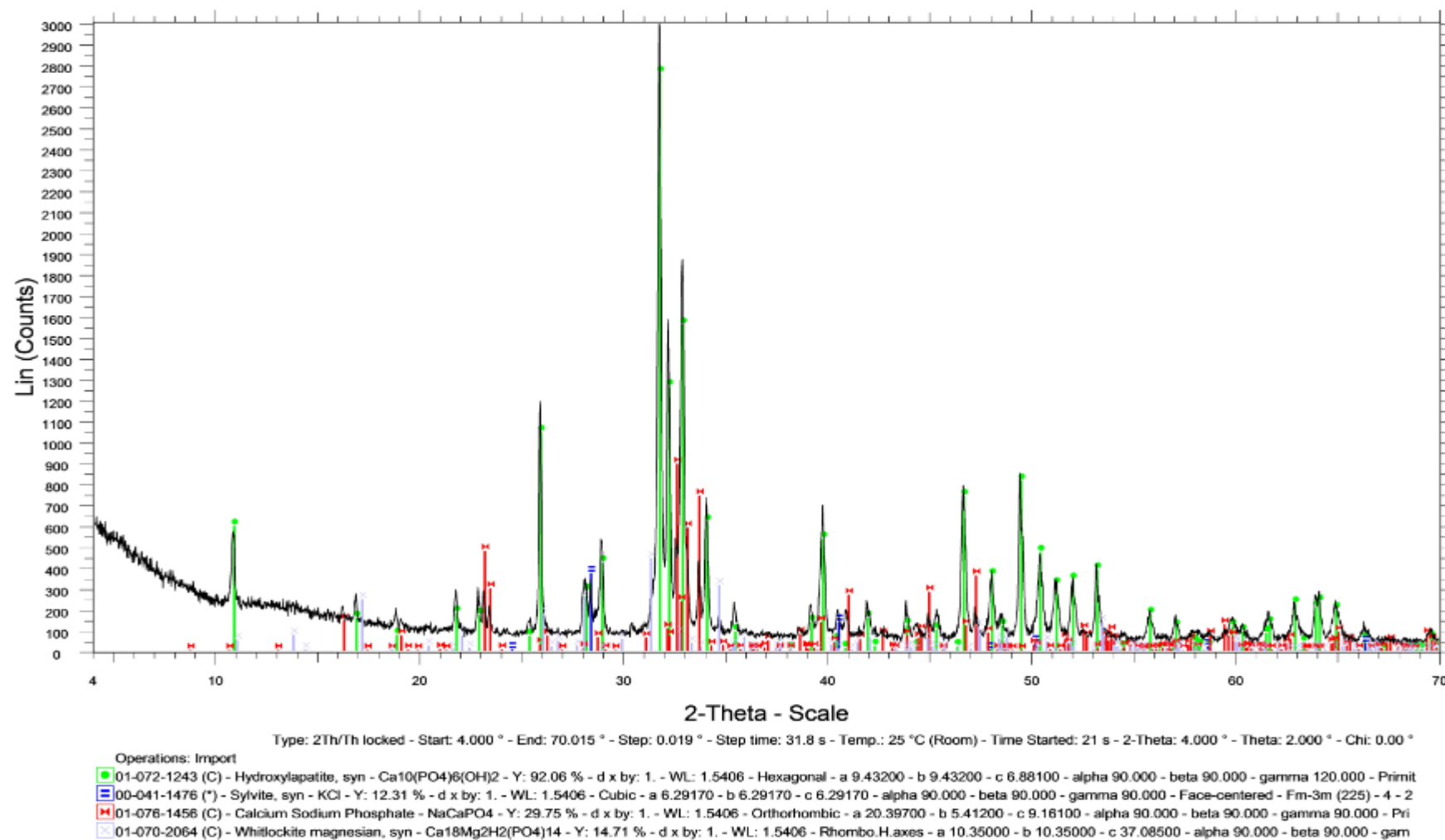
Πίνακας Π3: Χαρακτηριστικές παράμετροι πυρόλυσης και ποσοστό πτητικών και εξανθρακώματος για τα μίγματα των εκχυλισμένων και μη εκχυλισμένων δειγμάτων βιομάζας (ρυθμός θέρμανσης 10°C/min)

ΔΕΙΓΜΑ	T _{max} (°C)	R _{max} (10/min)	Πτητικά (%)	Εξανθράκωμα (%)
Πυρ./Λυμ.CF 70:30				
Αρχικό	338	0.51	70.2	29.8
Εκχυλισμένο	363	0.53	75.5	24.5
Κλ.Ελ./Λυμ.CF 70:30				
Αρχικό	368	0.60	75.5	24.5
Εκχυλισμένο	377	0.73	76.8	23.2
Πυρ./Ζ.Απ.CF 90:10				
Αρχικό	335	0.55	73.5	26.5
Εκχυλισμένο	367	0.48	70.2	29.8
Κλ.Ελ./Ζ.Απ.CF 90:10				
Αρχικό	366	0.63	75.3	24.7
εκχυλισμένο	375	0.81	73.1	26.9
Κλ./Στεμ. 70:30				
αρχικό	349	0.58	76.1	23.9
εκχυλισμένο	373	0.69	78.8	21.2
Πυρ./Λυμ. Ε.Ε.Λ.Χ. 70:30				
αρχικό	332	0.47	71.0	29.0
εκχυλισμένο	360	0.46	70.8	29.2
Πυρ./ΑΣΔ 70:30				
αρχικό	331	0.55	73.4	26.6
εκχυλισμένο	365	0.63	75.9	24.1

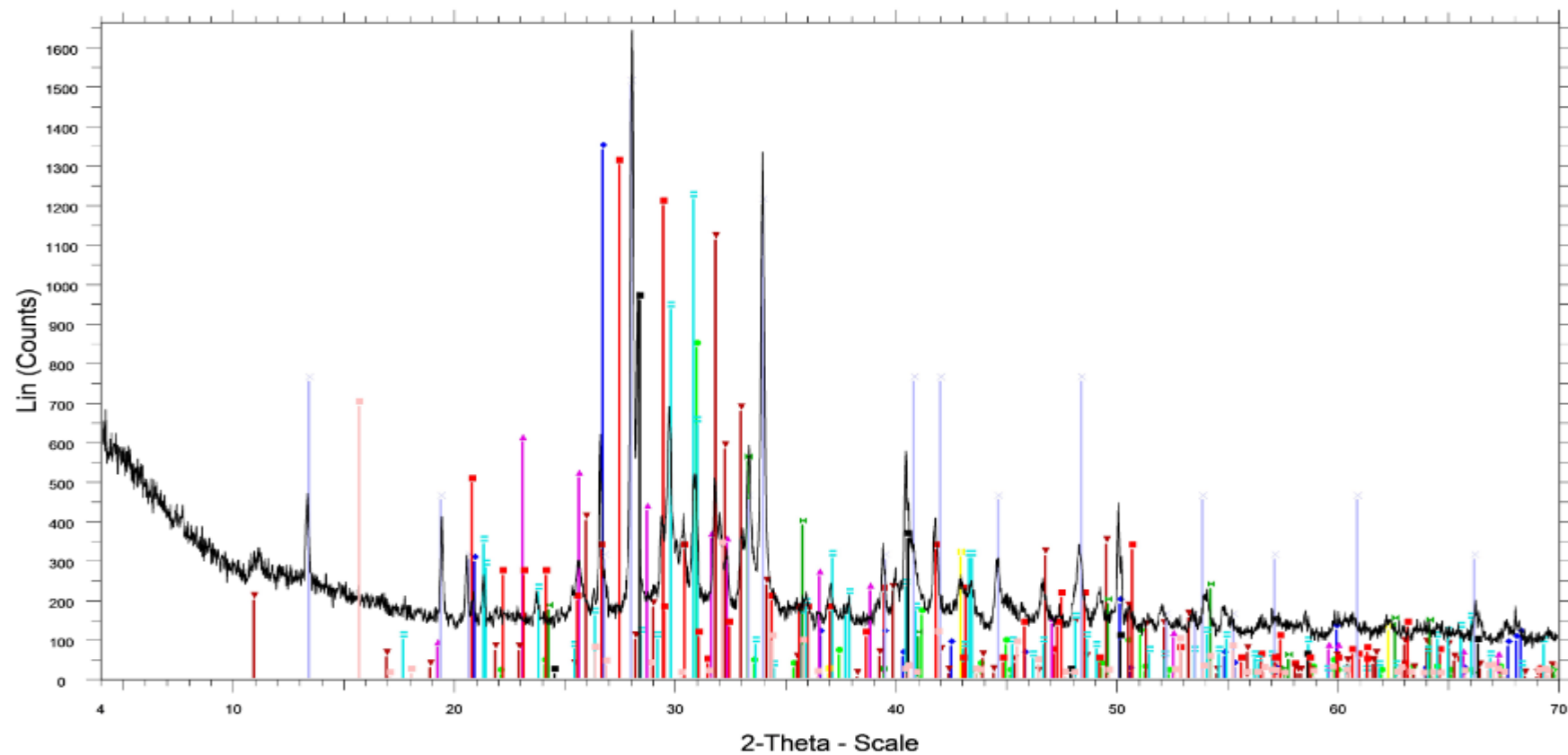
ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ -Χ (XRD) ΤΩΝ ΤΕΦΡΩΝ



Λυματολόγηση CF



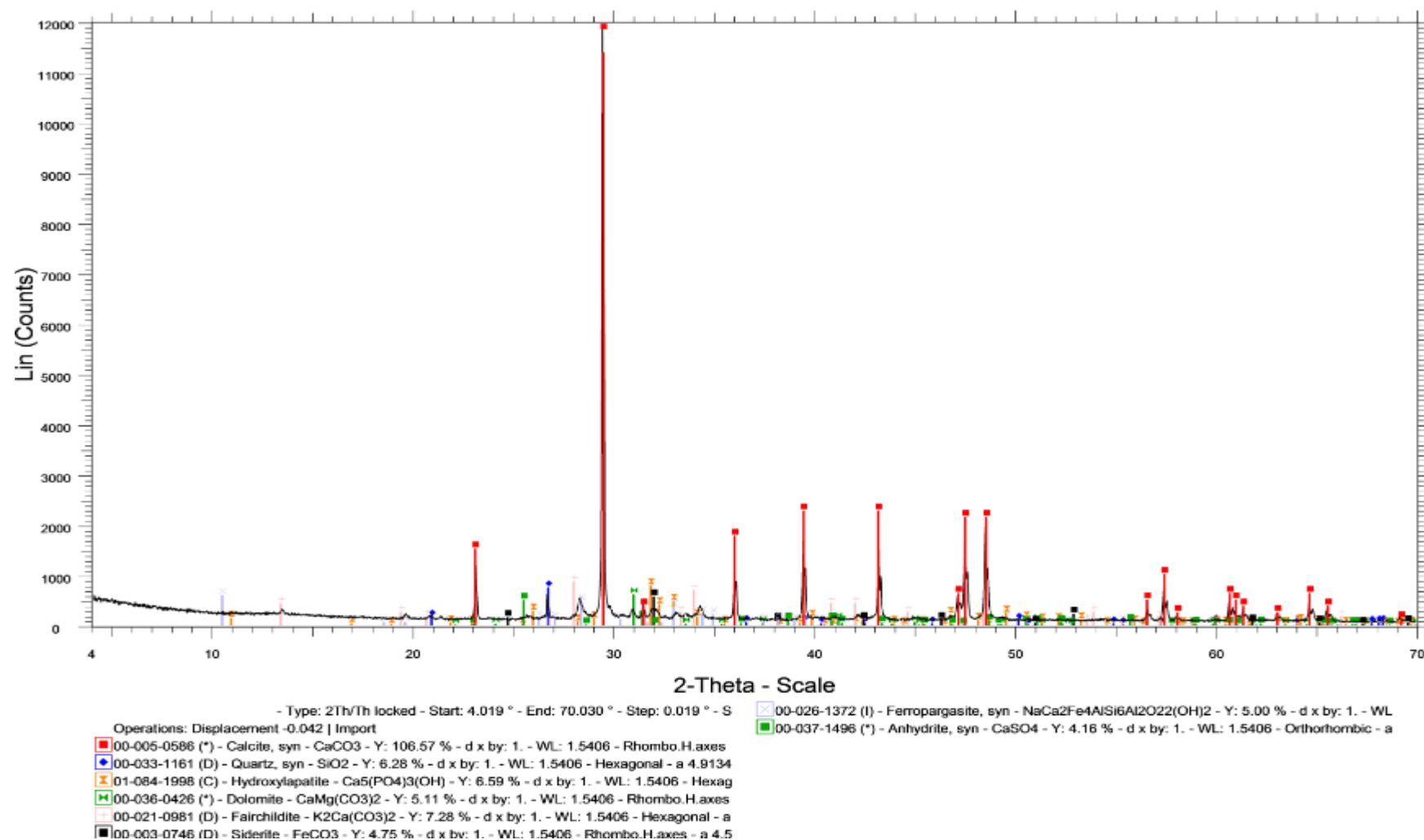
Ζωικά Απόβλητα CF



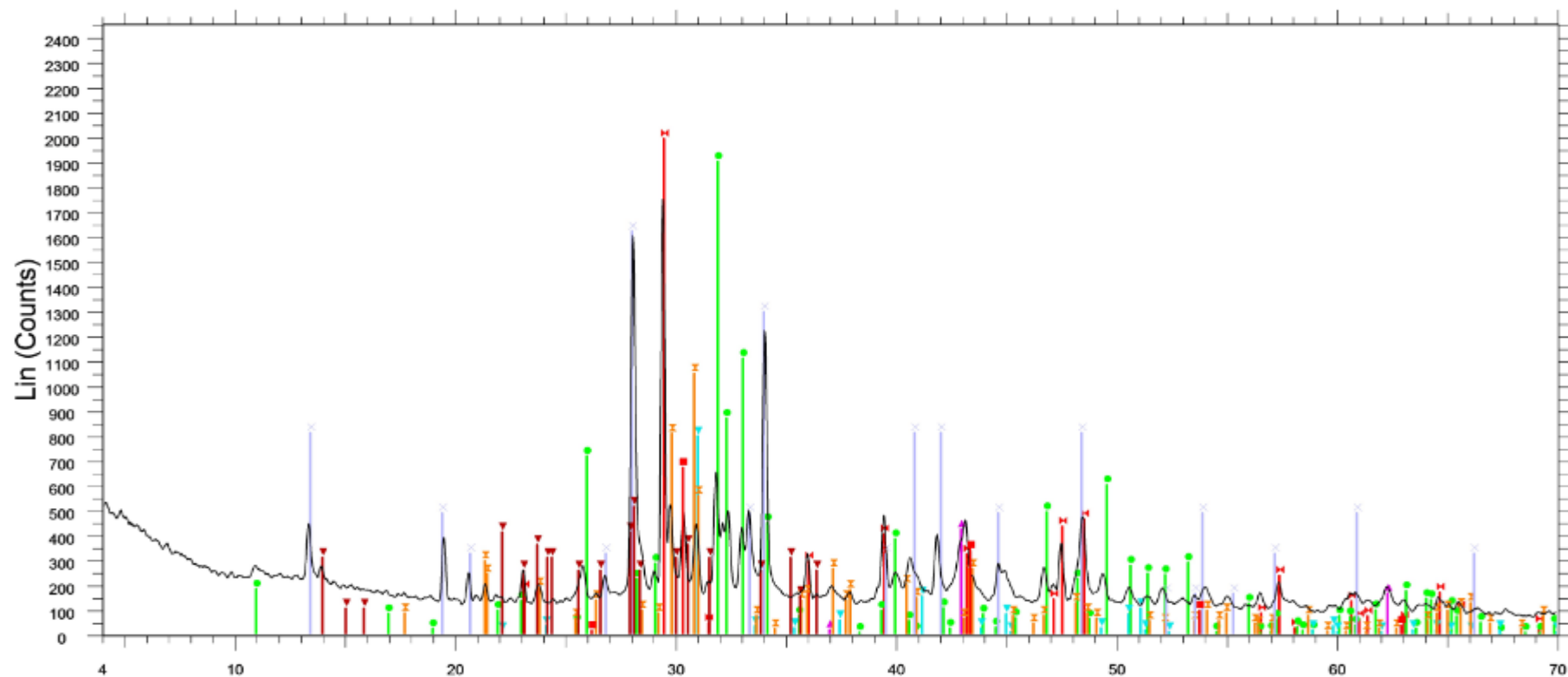
- Type: 2Th/Th locked - Start: 3.967 ° - End: 69.987 ° - Step: 0.019 ° - S1
 Operations: Displacement 0.073 | Displacement 0.135 | Displacement 0.187 | Import

00-005-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO_3 - Y: 72.92 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes -
 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO_2 - Y: 81.56 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.913
 00-036-0426 (*) - Dolomite - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - Y: 50.95 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes
 00-003-0163 (D) - Anhydrite - CaSO_4 - Y: 36.42 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 6.
 01-084-1998 (C) - Hydroxylapatite - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ - Y: 67.56 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexa
 01-089-8104 (C) - Hematite, syn - Fe_2O_3 - Y: 33.44 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes
 00-005-0613 (I) - Arcanite, syn - K_2SO_4 - Y: 73.88 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a
 00-045-0946 (*) - Periclase, syn - MgO - Y: 18.70 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.21120
 00-021-0981 (D) - Fairchildite - $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ - Y: 91.51 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal -
 00-041-1476 (*) - Sylvite, syn - KCl - Y: 58.27 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 6.29170 - b
 00-001-0705 (D) - Microcline - KAlSi_3O_8 - Y: 79.17 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -
 01-085-1648 (C) - Dawsonite - $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ - Y: 41.93 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorho

Πορηγόξυλο



Κλαδιά ελιάς

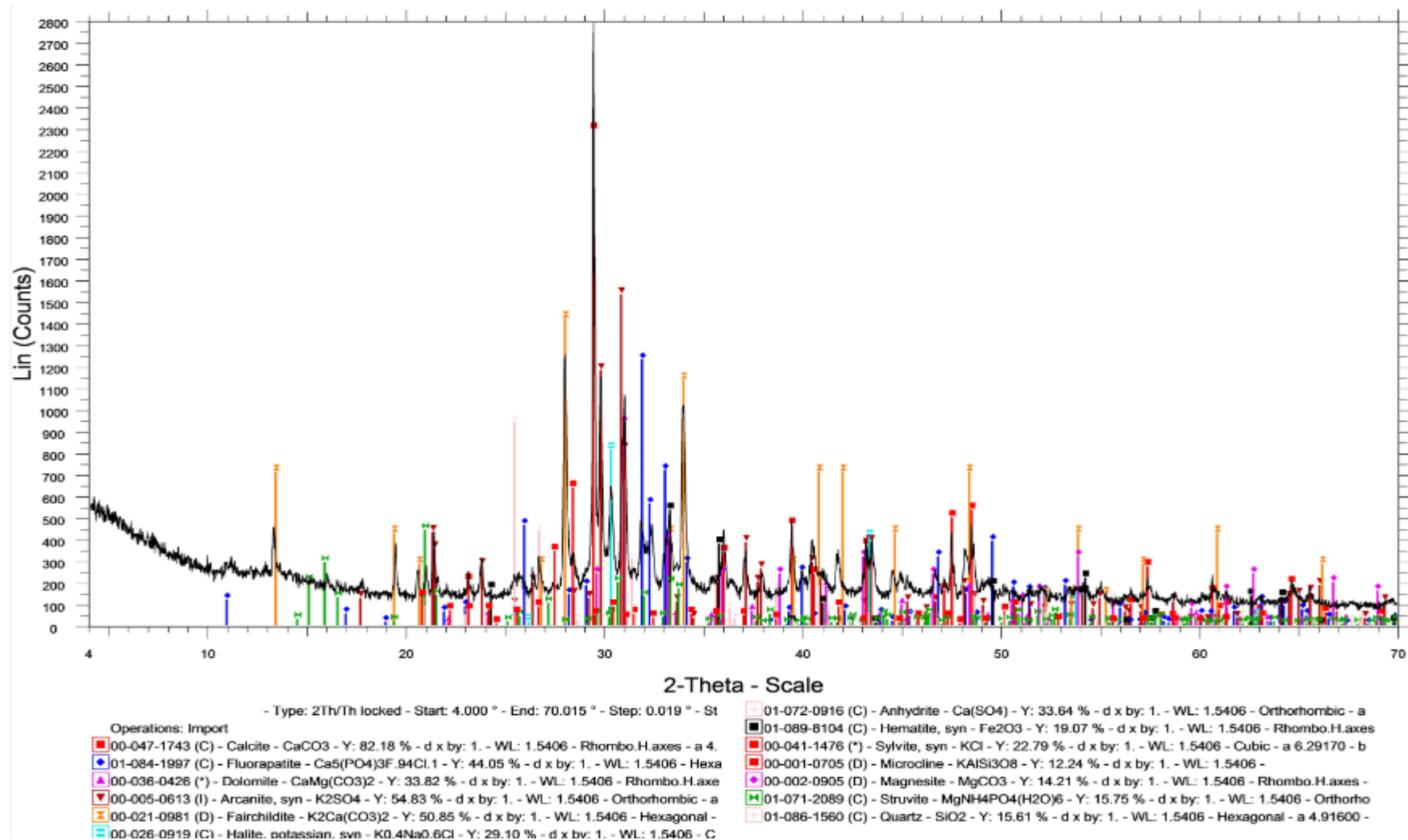


2-Theta - Scale

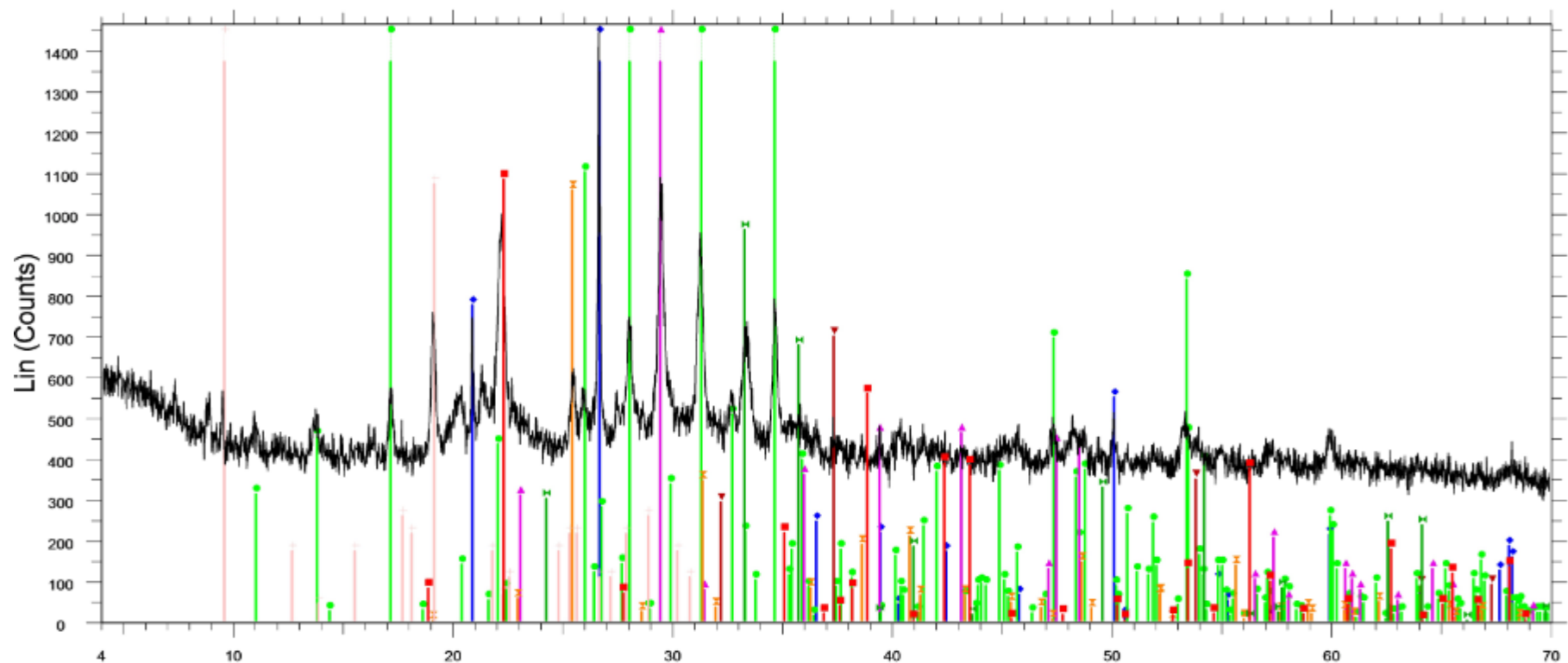
- Type: 2Th/Th locked - Start: 3.924 ° - End: 69.952 ° - Step: 0.019
 Operations: Displacement 0.167 | Displacement -0.177 | Smooth 0.150 | Import

00-047-1743 (C) - Calcite - CaCO_3 - Y: 114.07 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes	00-009-0457 (D) - Albite, calcian, ordered - $(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$ - Y: 29.31 % - d x by: 1. - WL:
01-084-1997 (C) - Fluorapatite - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{0.94}\text{Cl}_{0.1}$ - Y: 108.83 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -	00-026-0919 (C) - Halite, potassian, syn - $\text{K}_0.4\text{Na}_{0.6}\text{Cl}$ - Y: 38.30 % - d x by: 1. - WL: 1.5406
00-045-0946 (*) - Periclase, syn - MgO - Y: 24.07 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.21	
00-036-0426 (*) - Dolomite - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - Y: 45.55 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.	
00-005-0613 (I) - Arcanite, syn - K_2SO_4 - Y: 60.03 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombi	
00-021-0981 (D) - Fairchildite - $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ - Y: 92.77 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagon	

Κληματίδες



Στέμφυλα



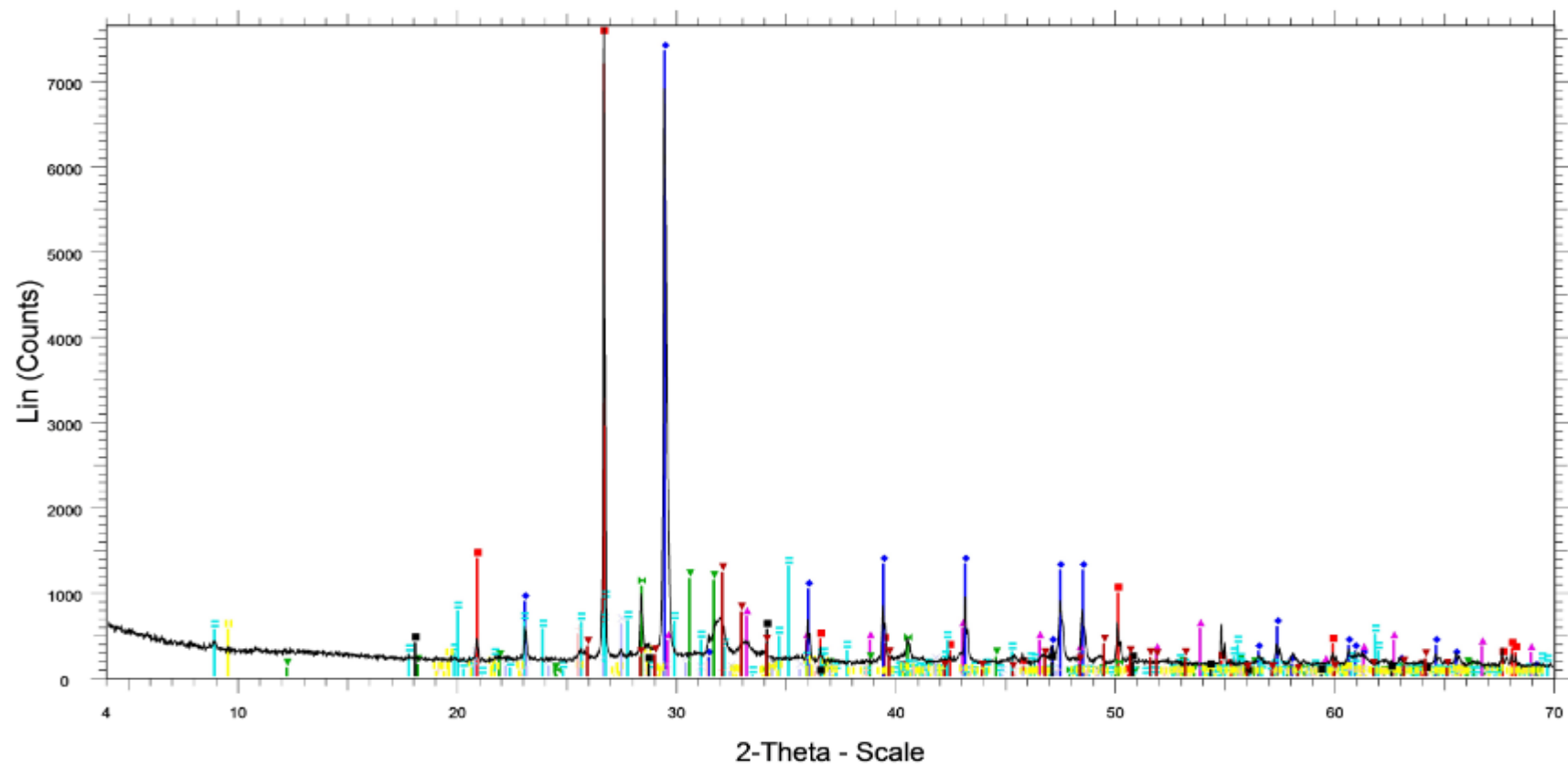
2-Theta - Scale

- Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.006 ° - Step: 0

Operations: Import

- 03-065-0466 (C) - Quartz low, syn - SiO₂ - Y: 315.83 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal
- 01-070-2064 (C) - Whitlockite magnesian, syn - Ca₁₈Mg₂H₂(PO₄)₁₄ - Y: 185.60 % - d x by:
- 00-005-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO₃ - Y: 175.77 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.a
- 01-077-2010 (A) - Lime - CaO - Y: 47.83 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.81200 - b 4
- 01-072-0916 (C) - Anhydrite - Ca(SO₄) - Y: 72.43 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic
- 01-089-8104 (C) - Hematite, syn - Fe₂O₃ - Y: 65.72 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.
- 00-054-0918 (I) - Jahnsite-(CaFeFe) - CaMn₂Fe₅Mg₂Al₂(PO₄)₄(OH)₂·xH₂O - Y: 146.90 % -
- 01-087-0705 (U) - Diaspore - AlO(OH) - Y: 74.19 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic -

Λυματολόγηση Ε.Ε.Λ.Χ



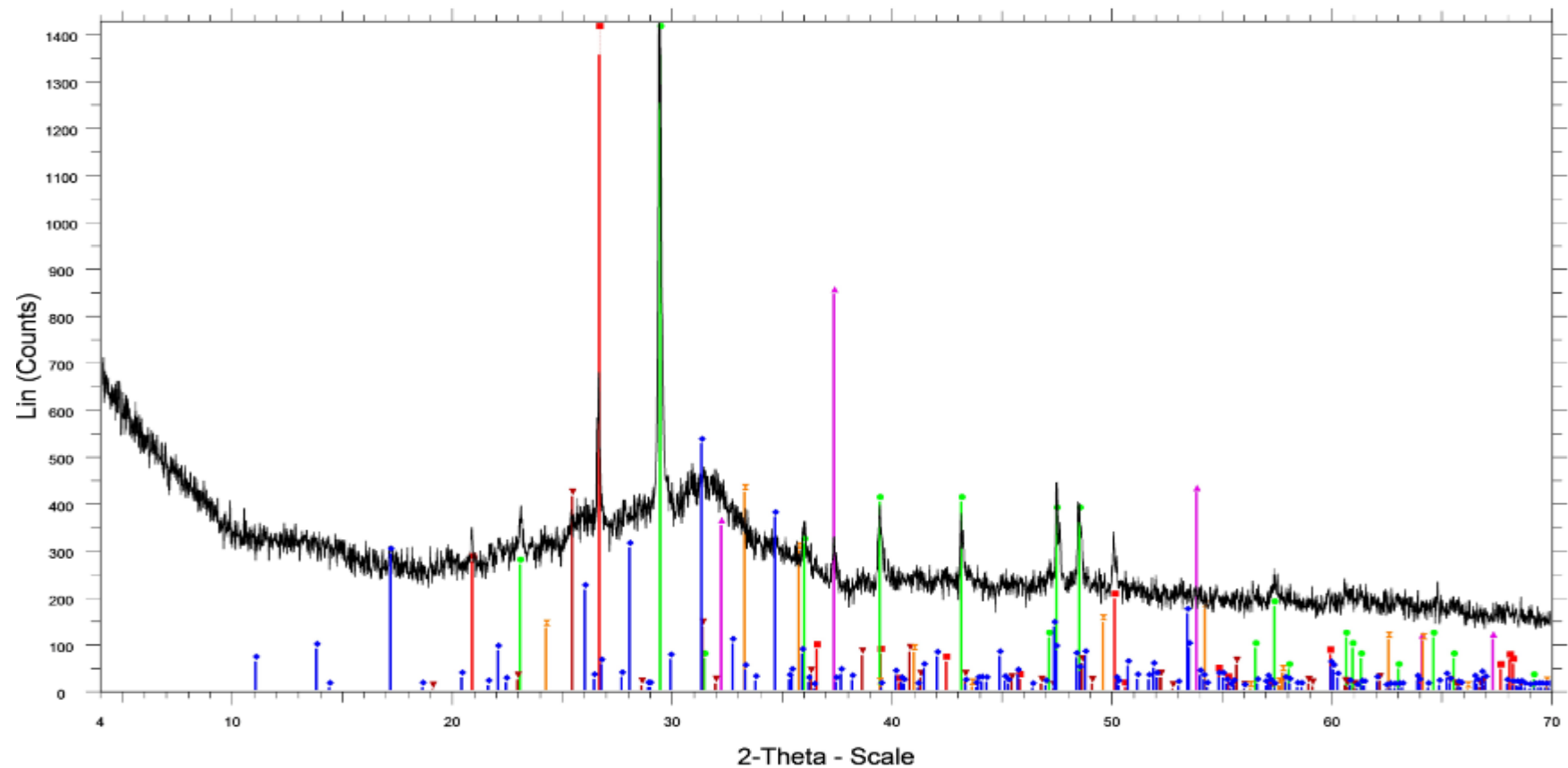
- Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.015 ° - Step: 0.019

Operations: Import

03-065-0466 (C) - Quartz low, syn - SiO ₂ - Y: 106.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexago	01-083-1768 (C) - Talc - Mg ₃ (OH) ₂ Si ₄ O ₁₀ - Y: 7.24 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic -
00-005-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO ₃ - Y: 96.34 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.	00-001-0705 (D) - Microcline - KAlSi ₃ O ₈ - Y: 8.10 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -
00-002-0905 (D) - Magnesite - MgCO ₃ - Y: 9.22 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.a	01-086-2270 (A) - Anhydrite - Ca(SO ₄) - Y: 6.54 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombi
01-074-1742 (D) - Aphthitalite - NaK ₃ (SO ₄) ₂ - Y: 15.07 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexa	00-044-1481 (*) - Portlandite, syn - Ca(OH) ₂ - Y: 7.23 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexago
00-041-1476 (*) - Sylvite, syn - KCl - Y: 13.89 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 6.291	00-003-0747 (D) - Hydroxylapatite - Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ - Y: 15.99 % - d x by: 1. - WL: 1.54
01-074-0345 (C) - Muscovite 2M1 - KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ - Y: 16.98 % - d x by: 1. - WL: 1.54	

ΑΣΑ

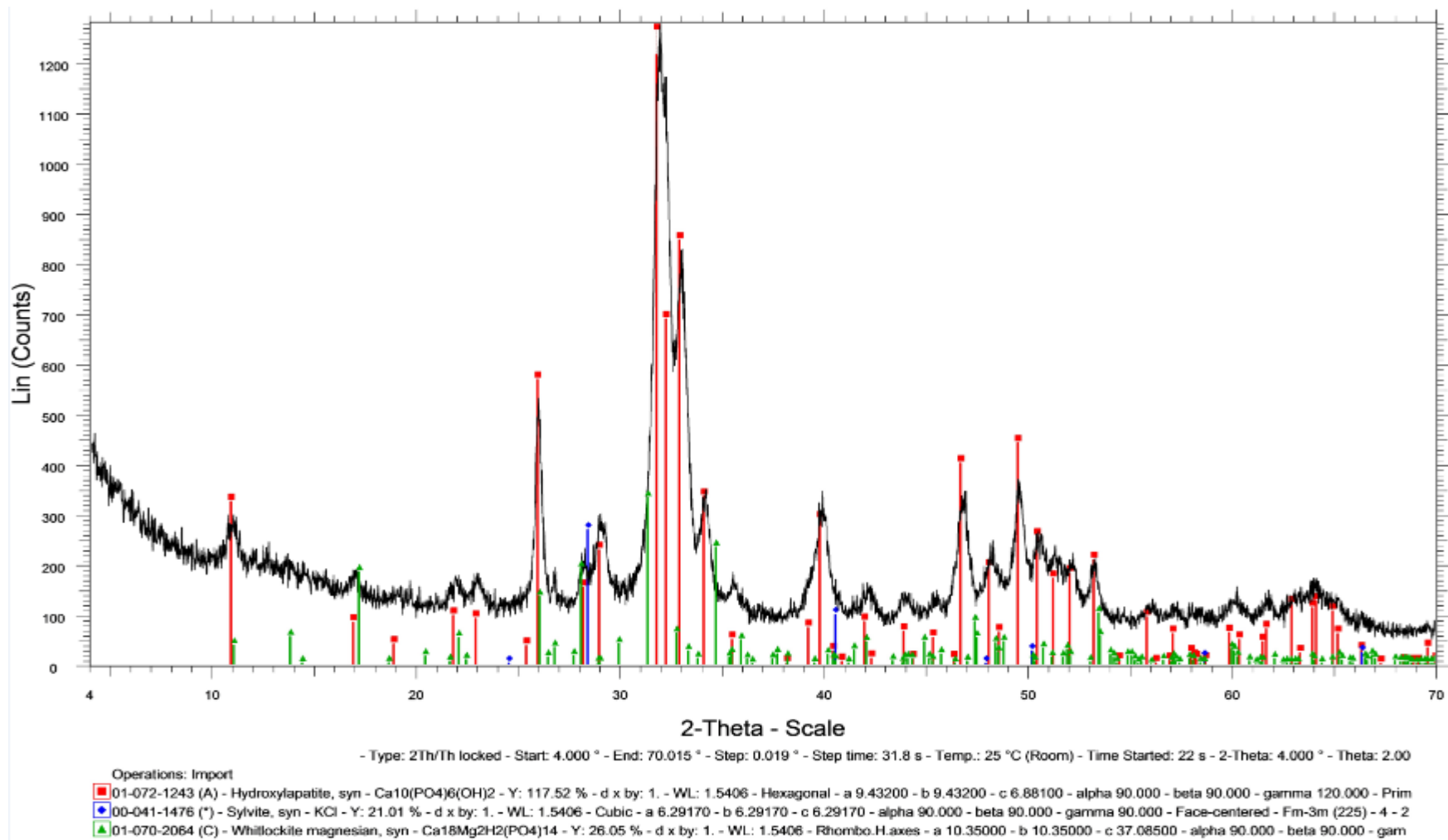
[361]



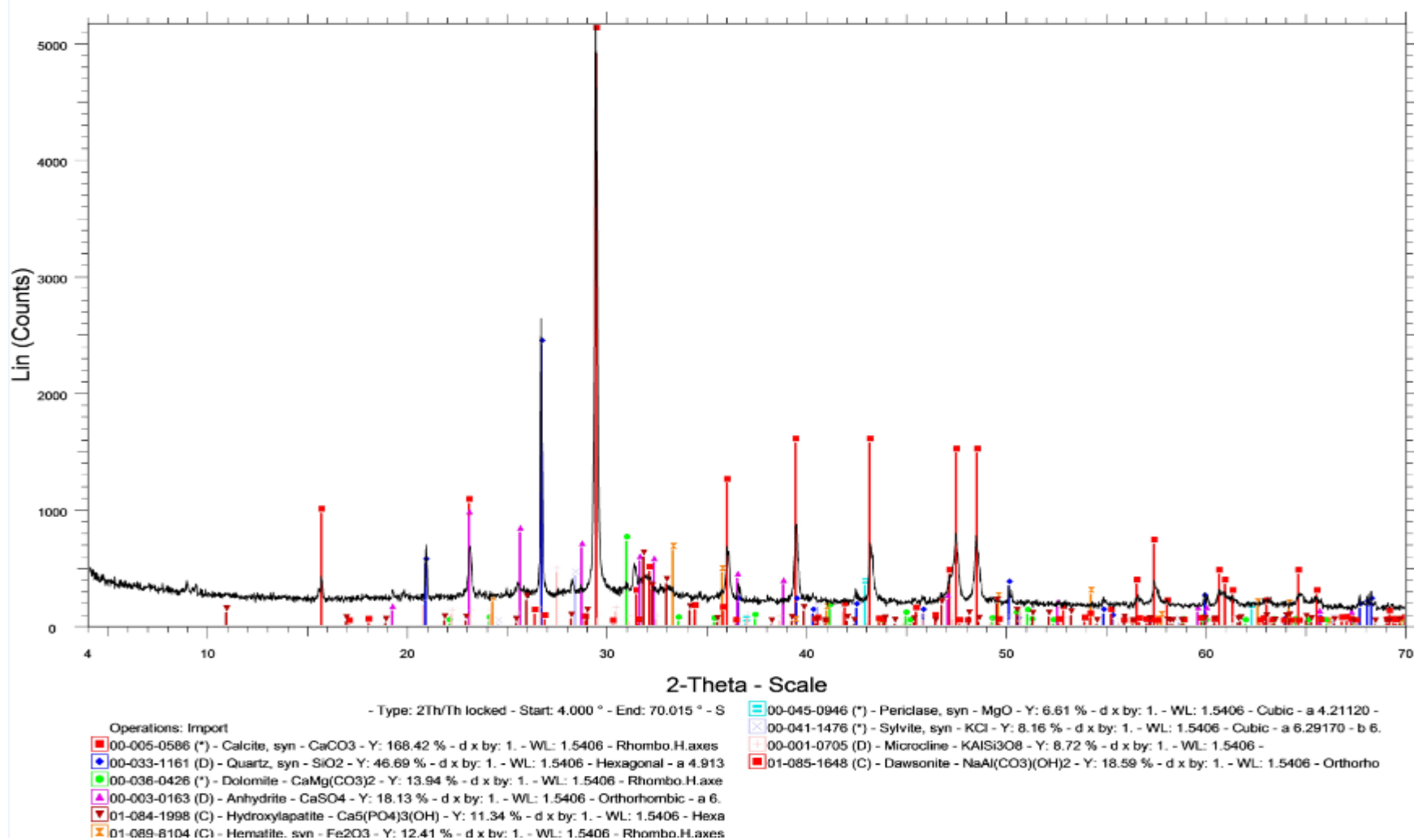
Operations: Import
 - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.015 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 22 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000

■ 03-065-0466 (C) - Quartz low, syn - SiO₂ - Y: 114.58 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91410 - b 4.91410 - c 5.40600 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154)
 ◆ 01-070-2064 (C) - Whitlockite magnesian, syn - Ca₁₈Mg₂H₂(PO₄)₁₄ - Y: 36.93 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 10.35000 - b 10.35000 - c 37.08500 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154)
 ● 00-005-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO₃ - Y: 156.58 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.98900 - b 4.98900 - c 17.06200 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (1)
 ▲ 01-077-2010 (A) - Lime - CaO - Y: 59.28 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.81200 - b 4.81200 - c 4.81200 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 111.4
 ▼ 01-072-0916 (C) - Anhydrite - Ca(SO₄) - Y: 28.98 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 7.00600 - b 6.99800 - c 6.24500 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Base-centered - Amma (1)
 × 01-089-8104 (C) - Hematite, syn - Fe₂O₃ - Y: 29.65 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 5.02300 - b 5.02300 - c 13.70800 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (1)

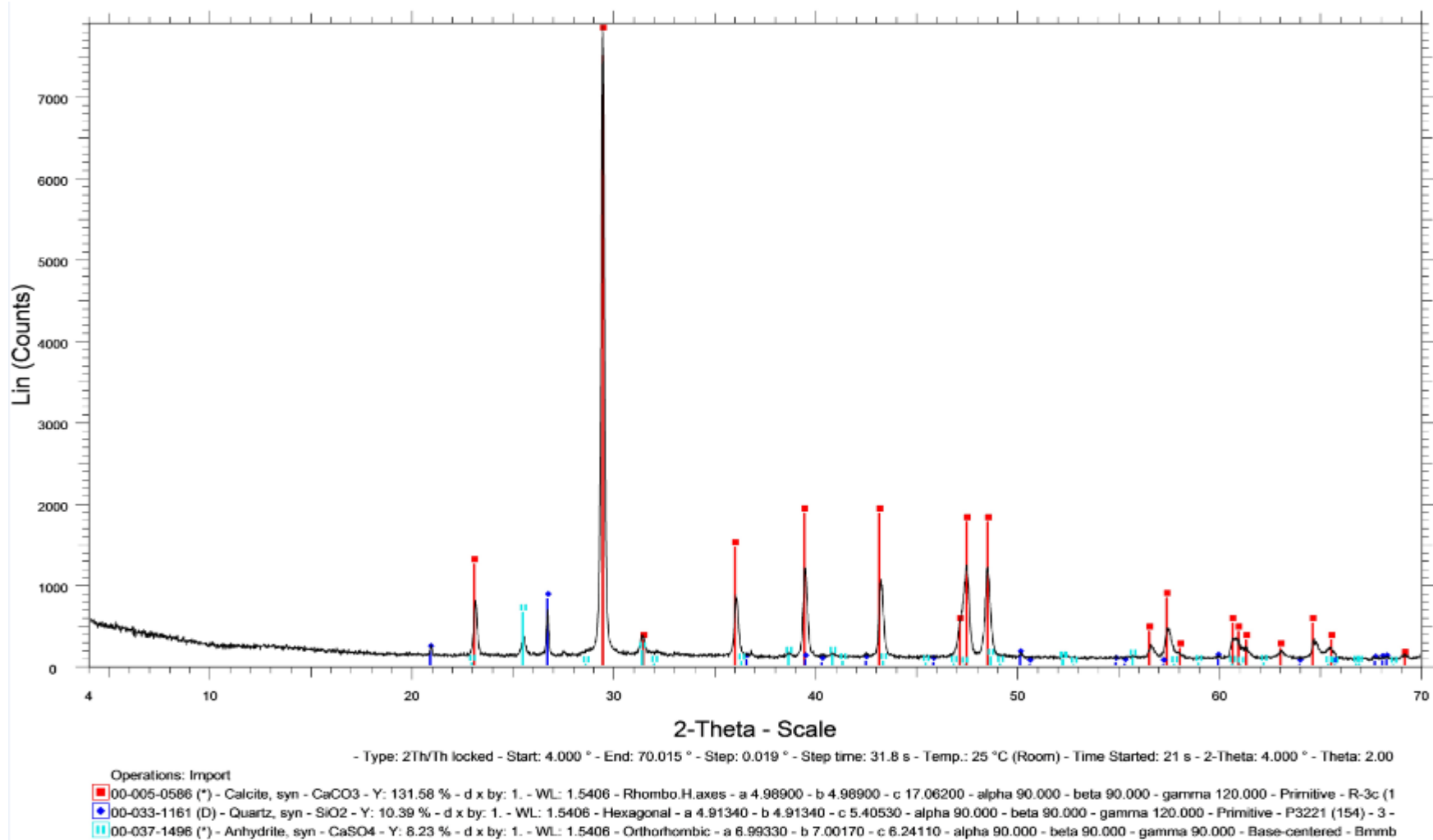
Λυματολόγηση CF (εκχυλισμένο)



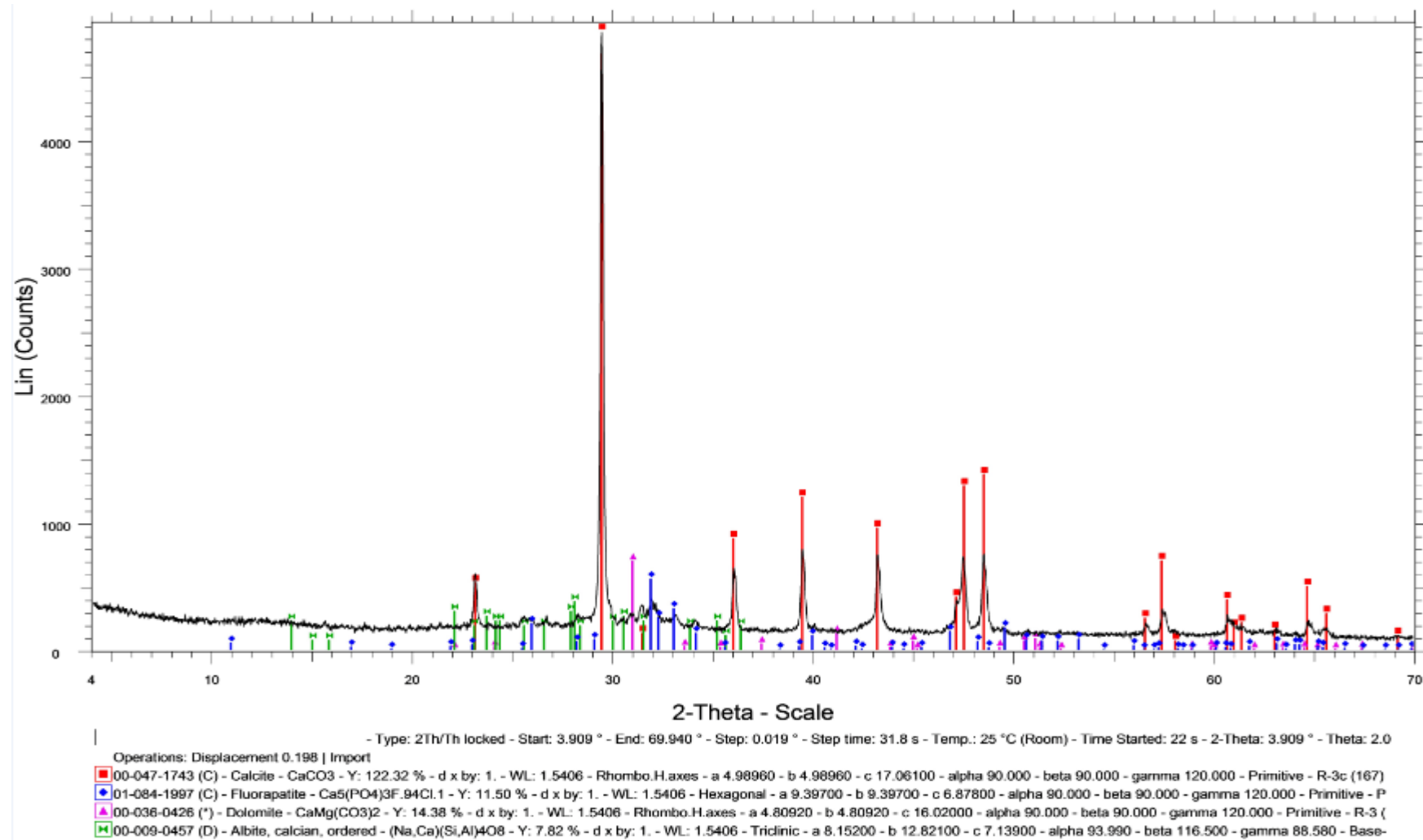
Ζωικά Απόβλητα CF (εκχυλισμένο)



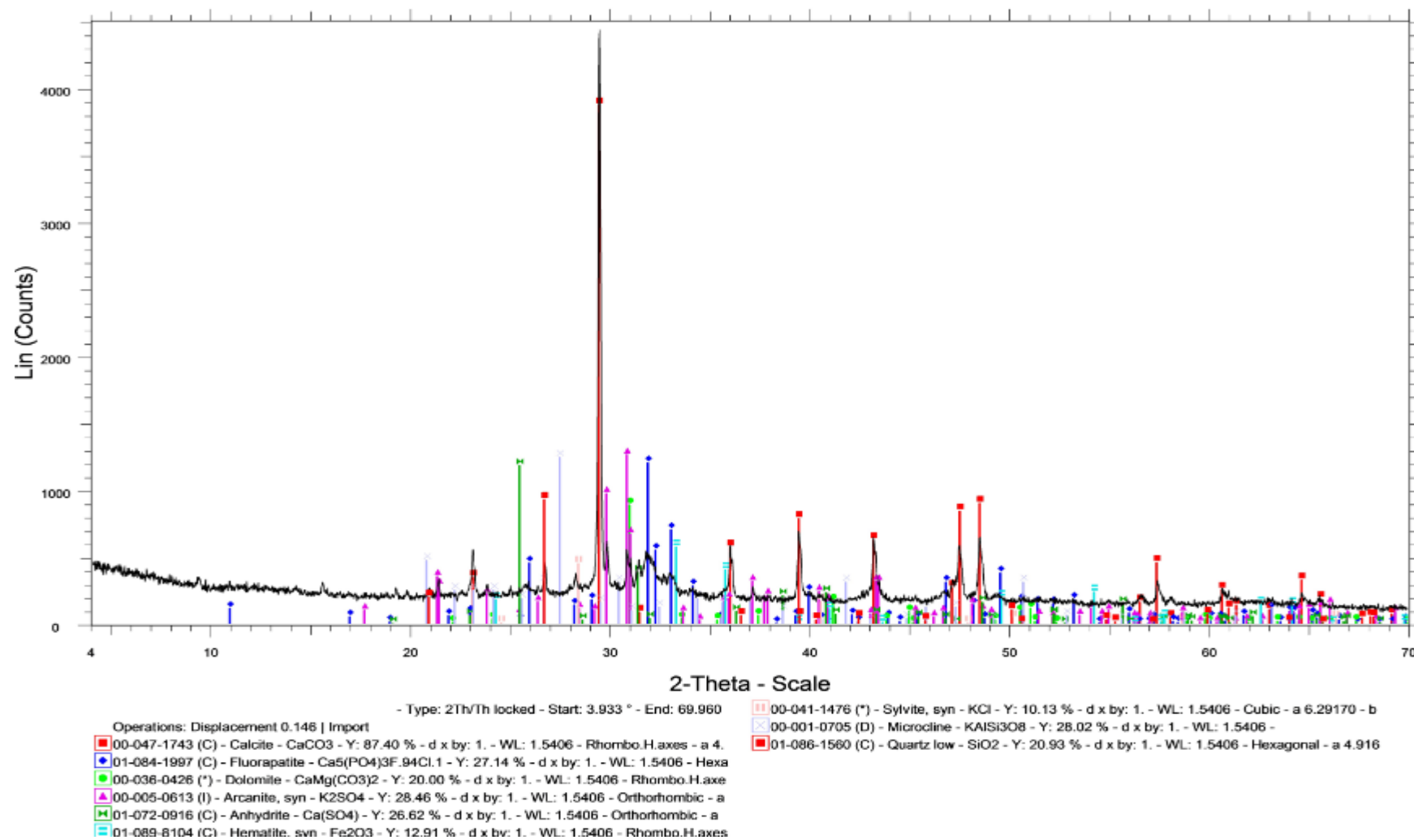
Πυρηνόζυλο (εκχυλισμένο)



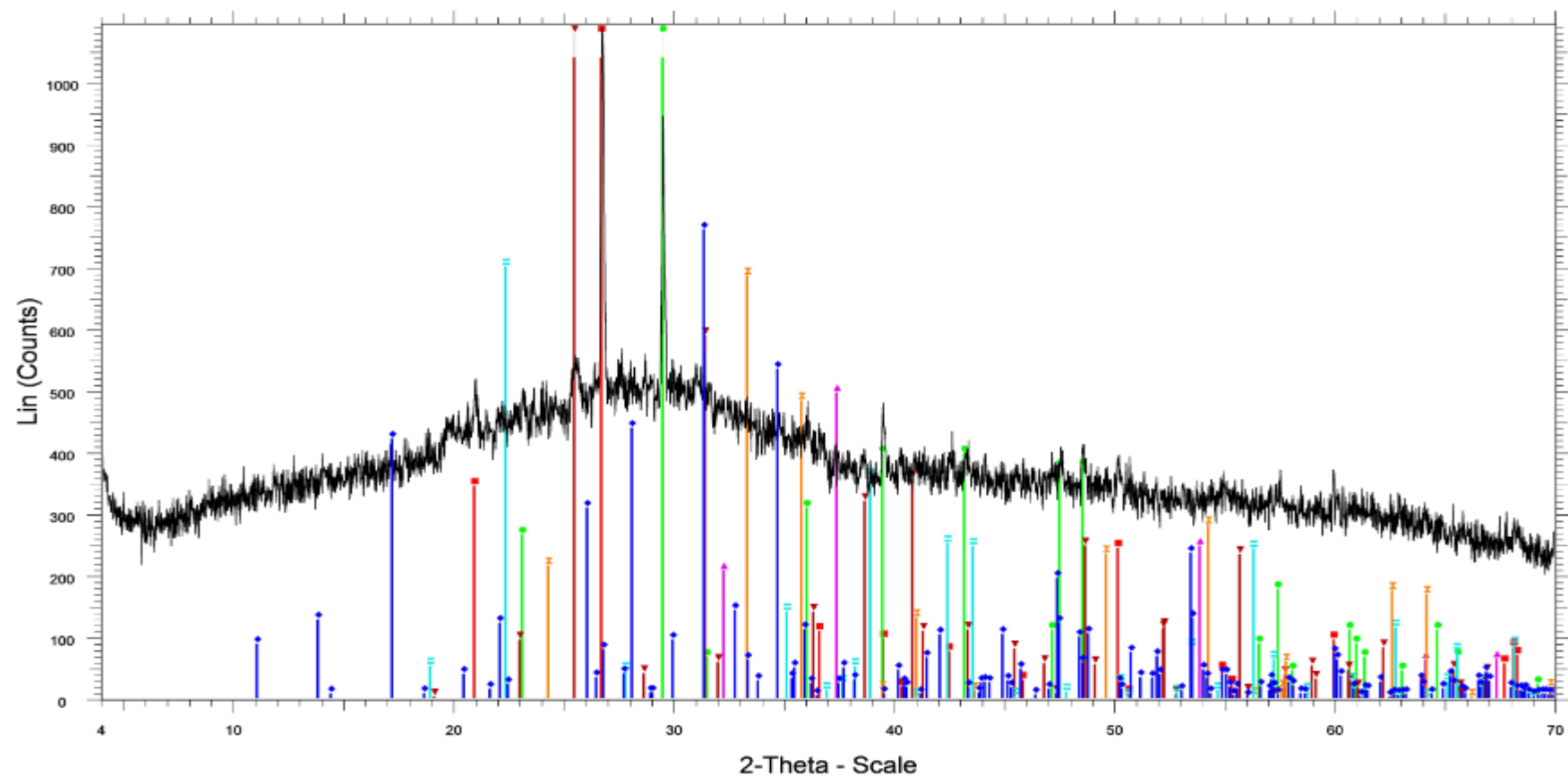
Κλαδιά ελιάς (εκχυλισμένο)



Κληματίδες (εκχυλισμένο)



Στέμφυλα (εκχυλισμένο)



- Type: 2Th/Th locked - Start: 3.943 ° - End: 69.968 ° - Step: 0.0101087-0705 (U) - Diaspore - AlO(OH) - Y: 64.35 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4

Operations: Displacement 0.125 | Displacement 0.083 | Import

03-065-0466 (C) - Quartz low, syn - SiO₂ - Y: 187.95 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a

01-070-2064 (C) - Whitlockite magnesian, syn - Ca₁₈Mg₂H₂(PO₄)₁₄ - Y: 69.88 % - d x by: 1. -

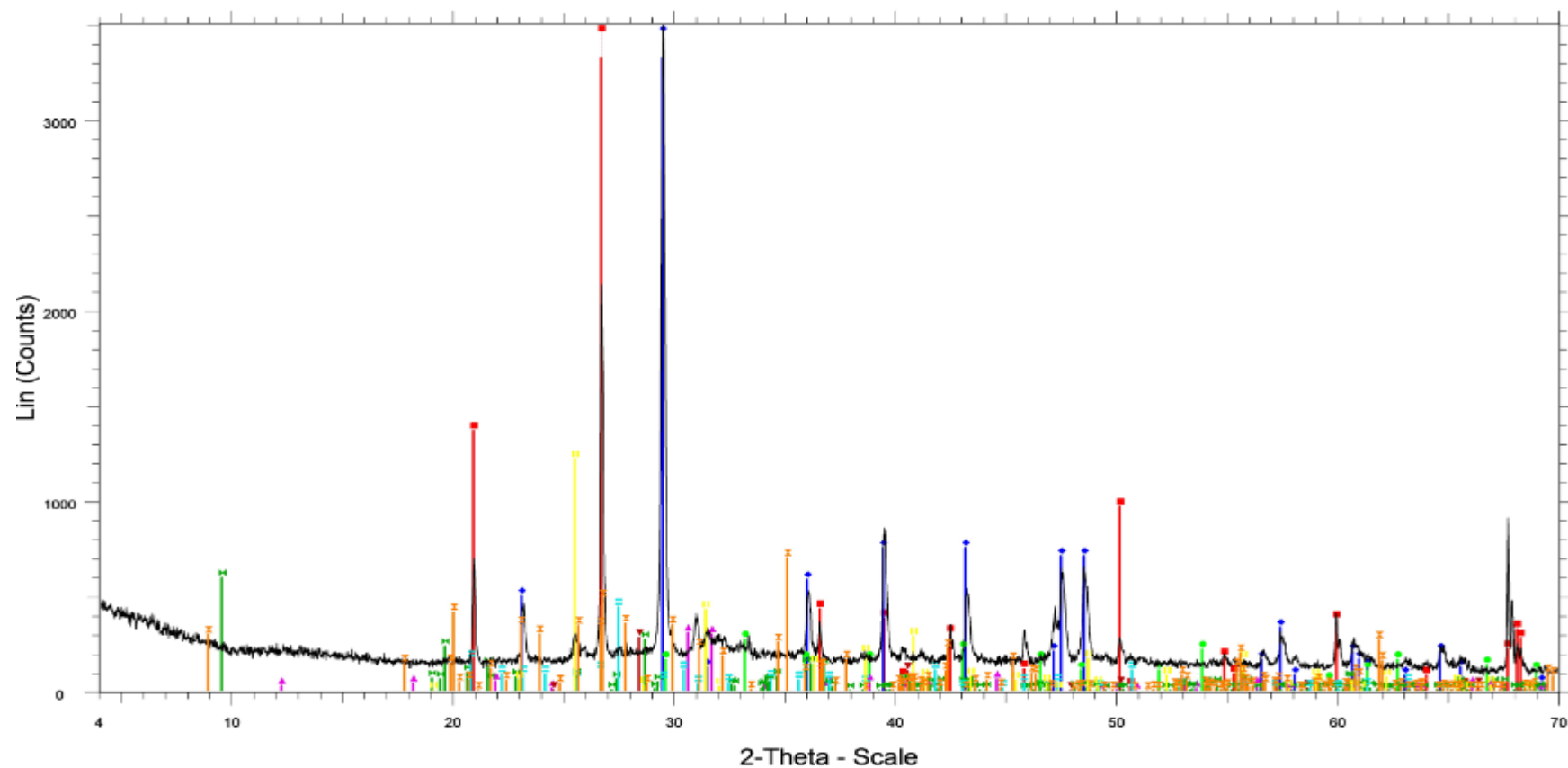
00-005-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO₃ - Y: 202.76 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes

01-077-2010 (A) - Lime - CaO - Y: 45.56 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.81200 - b 4.812

01-072-0916 (C) - Anhydrite - Ca(SO₄) - Y: 165.69 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a

01-089-8104 (C) - Hematite, syn - Fe₂O₃ - Y: 62.99 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes

Λυματολόγηση Ε.Ε.Λ.Χ. (εγκυλισμένο)



- Type: 2Th/Th locked - Start: 3.952 ° - End: 69.975 ° - Ste

Operations: Displacement 0.104 | Import

03-065-0466 (C) - Quartz low, syn - SiO ₂ - Y: 232.61 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a	01-083-1768 (C) - Talc - Mg ₃ (OH) ₂ Si ₄ O ₁₀ - Y: 17.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 5.2
00-005-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO ₃ - Y: 119.37 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes	00-001-0705 (D) - Microcline - KAlSi ₃ O ₈ - Y: 12.59 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -
00-002-0905 (D) - Magnesite - MgCO ₃ - Y: 7.79 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a	01-086-2270 (A) - Anhydrite - Ca(SO ₄) - Y: 34.87 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a
01-074-1742 (D) - Aphthitalite - NaK ₃ (SO ₄) ₂ - Y: 8.73 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a	
00-041-1476 (*) - Sylvite, syn - KCl - Y: 8.01 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 6.29170 - b 6.	
01-074-0345 (C) - Muscovite 2M1 - KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ - Y: 19.97 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -	

ΑΣΑ (εγκυλισμένο)