



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

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΗΠΙΑΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΣΥΝ-  
ΚΑΥΣΗΣ ΛΙΓΝΙΤΗ Ν. ΠΕΔΙΟΥ ΠΤΟΛΕΜΑΙΔΟΣ ΜΕ ΑΓΡΟΤΙΚΑ  
ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ**

**ΔΙΑΜΑΝΤΑΚΗ ΜΑΡΙΑ**  
**ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΛΟΓΟΣ**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ :**

**ΒΑΜΒΟΥΚΑ ΔΕΣΠΟΙΝΑ, Επιβλέπουσα Καθηγήτρια**  
**ΓΑΛΕΤΑΚΗΣ ΜΙΧΑΗΛ, Καθηγητής**  
**Δρ. ΣΦΑΚΙΩΤΑΚΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ, ΕΔΙΠ**

**ΧΑΝΙΑ**

**ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2020**

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου διατριβής, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου κυρία Δέσποινα Βάμβουκα – Καλούμενου, για την καθοδήγηση, την πολύτιμη βοήθεια και τη στήριξη που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας αλλά και για την συνεργασία και την στήριξη της στο διάστημα των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο του εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, κύριο Στυλιανό Σφακιωτάκη, για τις πολύτιμες γνώσεις και τη σημαντική προσφορά του για την εκπόνηση της εργασίας αυτής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Μιχάλη Γαλετάκη και τον κ. Στέλιο Σφακιωτάκη, για τη συμμετοχή τους ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της θερμικής και κινητικής συμπεριφοράς βιομαζικών υλικών (άγριας αγκινάρας, στελέχη βαμβακιού και στερεά αποβλητογενή καύσιμα) κατά τη συν-καύση τους με λιγνίτη Πτολεμαΐδας, Νοτίου Πεδίου. Πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA/DTG) των δειγμάτων για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών παραμέτρων της καύσης. Επίσης, διεξήχθησαν πειράματα ήπιας πυρόλυσης στα βιομαζικά δείγματα σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, με σκοπό την αύξηση της ενεργειακής τους πυκνότητας. Τέλος, αναπτύχθηκε κινητικό μοντέλο, που αποσκοπούσε στην κινητική της καύσης και τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων.

Η θερμοχημική αντιδραστικότητα των βιομαζικών υλικών ήταν υψηλότερη από αυτή του λιγνίτη. Η καύση των πυρολυμένων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε υψηλότερες θερμοκρασίες με μικρότερο ρυθμό, ομοιάζοντας περισσότερο με τη θερμική συμπεριφορά του λιγνίτη. Τα μίγματα λιγνίτη/βιομάζας παρουσίασαν φαινόμενα συνέργειας. Η προσαρμογή του κινητικού μοντέλου ήταν καλή, καθώς η απόκλιση κυμάνθηκε από 3-7%. Η ενέργεια ενεργοποίησης του λιγνίτη και των μιγμάτων με τα βιομαζικά υλικά ήταν 80-223kJ/mol.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	ii
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	3
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	3
2.1 Παγκόσμια Ενεργειακή Κατάσταση.....	3
2.1.1 Ο ρόλος των γαιανθράκων.....	3
2.1.2 Ο ρόλος των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και ειδικότερα της βιομάζας.....	5
2.2 Είδη Βιομάζας.....	8
2.2.1 Διαθεσιμότητα και ενεργειακό δυναμικό.....	8
2.2.2 Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά.....	11
2.3 Συν-καύση Γαιανθράκων και Βιομάζας.....	15
2.3.1 Επίδραση της τροφοδοσίας και των συνθηκών λειτουργίας στους κλιβάνους καύσης.....	16
2.3.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις.....	17
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	21
3.1 Δείγματα και Επεξεργασία.....	21
3.2 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων – Αναλύσεις Καυσίμου.....	21
3.2.1 Προσεγγιστική ανάλυση.....	21
3.2.2 Στοιχειακή ανάλυση.....	23
3.2.3 Θερμογόνος δύναμη.....	24
3.3 Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση TGA/DTG.....	24
3.3.1 Περιγραφή συστήματος θερμοζυγού.....	25
3.3.2 Πειραματική διαδικασία ήπιας πυρόλυσης.....	27
3.3.3 Πειραματική διαδικασία καύσης.....	28
3.3.4 Επεξεργασία θερμογραφημάτων.....	29
3.4 Κινητικό Μοντέλο.....	30
3.4.1 Μαθηματική θεμελίωση μοντέλου.....	30

3.4.2 Αλγόριθμος και μεθοδολογία προσδιορισμού κινητικών παραμέτρων....	31
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ.....	34
4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων Λιγνίτη και Βιομάζας.....	34
4.2 Χαρακτηρισμός Βιομάζας μετά από Ήπια Πυρόλυση.....	35
4.3 Καύση Αρχικών και Πυρολυμένων Δειγμάτων.....	36
4.3.1 Χαρακτηριστικές παράμετροι θερμικής ανάλυσης.....	36
4.3.2 Κινητικές παράμετροι θερμικής ανάλυσης.....	40
4.4 Συν-καύση Λιγνίτη και Βιομάζας.....	46
4.4.1 Συν-καύση αρχικών δειγμάτων.....	46
4.4.2 Συν-καύση λιγνιτών και πυρολυμένης βιομάζας.....	56
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	65
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	67

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Παγκοσμίως, υπάρχει ανάγκη μείωσης της χρήσης του γαιάνθρακα, κυρίως στον τομέα της παραγωγής ενέργειας. Τα ορυκτά καύσιμα καλύπτουν κατεξοχήν τις ενεργειακές απαιτήσεις σε παγκόσμιο επίπεδο, ωστόσο, η κατανάλωση τους προκαλεί σημαντικές επιπτώσεις στην ατμόσφαιρα. [3] Η συν-καύση γαιάνθρακα με βιομάζα είναι μια υποσχόμενη μέθοδος για τη μείωση κατανάλωσης ορυκτών καυσίμων. Επίσης, η συν-καύση γαιάνθρακα με βιομάζα αποτελεί μια βραχυπρόθεσμη, χαμηλού κινδύνου και κόστους, βιώσιμη επιλογή πηγών ενέργειας, που υπόσχεται μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>.

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας, εξετάστηκε η μελέτη της θερμικής και κινητικής συμπεριφοράς βιομαζικών υλικών, όπως υπολείμματα συγκομιδής από άγρια αγκινάρα, στελέχη βαμβακιού και στερεά αποβλητογενή καύσιμα, κατά τη συν-καύση τους με λιγνίτη Πτολεμαΐδας, συγκεκριμένα Νοτίου πεδίου, με στόχο τη διερεύνηση της αποδοτικότητας τους για παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας.

Πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυτομετρική ανάλυση με τη χρήση θερμοζυγού (thermogravimetry - TGA). Η TGA ανάλυση χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της προσεγγιστικής ανάλυσης των δειγμάτων, καθώς και για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών παραμέτρων της καύσης, τόσο για τα βιομαζικά υλικά και τον λιγνίτη, όσο και για τα μίγματά τους. Ακόμα, διεξήχθησαν πειράματα ήπιας πυρόλυσης σε θερμοκρασία 280°C στα βιομαζικά δείγματα σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν η αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας των βιομαζικών υλικών και η μελέτη της θερμική συμπεριφορά των μιγμάτων τους με τον λιγνίτη κατά την συν-καύση.

Μέσω των θερμογραφημάτων εξετάστηκαν φαινόμενα συνέργειας ή προσθετικότητας των συστατικών των μιγμάτων.

Επιπλέον, μέσω του κινητικού μοντέλου των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων έγινε προσομοίωση των αντιδράσεων (θεωρητικά υπολογισθέντος προφίλ από το μοντέλο) με βάση τον ρυθμό καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τον καθορισμό των κινητικών παραμέτρων (ενέργεια ενεργοποίησης, τάξη

αντίδρασης). Τέλος, με τις τιμές της τυπικής απόκλισης αξιολογήθηκε η προσαρμογή των δεδομένων με το μαθηματικό μοντέλο.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **2.1 Παγκόσμια Ενεργειακή Κατάσταση**

Ο παγκόσμιος πληθυσμός ανέρχεται στα 7,6 δις. ανθρώπους και συνεχίζει να αυξάνεται με ταχείς ρυθμούς. Μελέτες και υπολογιστικά μοντέλα εκτιμούν ότι ο πληθυσμός της γης το 2050 θα ανέρχεται στα 9 ή και 10 δις., με το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών να βρίσκεται σε χώρες όπως Κίνα, Ινδία και ΗΠΑ. [26]

Με τα σημερινά δεδομένα, η κατανάλωση ενέργειας ανέρχεται προσεγγιστικά σε 400.000.000 MWh ημερησίως. [27] Το 80% της σημερινής ζήτησης ενέργειας παράγεται από μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η ζήτηση της ενέργειας παγκοσμίως θα συνεχίσει να αυξάνεται όσο ο πληθυσμός αυξάνει.

Σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό ενέργειας για το 2016, η ζήτηση της ενέργειας για τις χώρες της Ασίας ήταν 27 EJ, για την Ινδία 36 EJ, για την Κίνα 124 EJ και για τον υπόλοιπο κόσμο 416 EJ/yr. Συνολικά, λοιπόν, η ζήτηση της ενέργειας ήταν περίπου στα 600 EJ/yr. Υπολογίζοντας την ζήτηση ενέργειας για το 2040, χωρίς τη χρήση του ‘Efficient World Scenario’ η συνολική ζήτηση φτάνει έως και τα 750 EJ/yr. Εφαρμόζοντας όμως το ‘Efficient World Scenario’ για τη ζήτηση της ενέργειας έως το 2040, δεν υπάρχει μεγάλη αύξηση σε σχέση με τη ζήτηση που υπήρχε το 2016, αφού υπολογίζεται ότι θα φτάσει συνολικά έως τα 650 EJ/yr. [28]

#### **2.1.1. Ο ρόλος των γαιανθράκων**

Ο γαιάνθρακας αποτελεί μια σημαντική ενεργειακή πρώτη ύλη παγκοσμίως. Σύμφωνα με τα στοιχεία του Παγκόσμιου Ινστιτούτου Άνθρακα, το 1999 το 37% της παγκόσμιας ηλεκτροπαραγωγής προερχόταν από γαιάνθρακα, ενώ η συμμετοχή του στις συνολικές ενεργειακές ανάγκες ανερχόταν περίπου στο 24%. Το ποσοστό αυτό κυμαινόταν από χώρα σε χώρα. Για παράδειγμα στις ΗΠΑ η συμμετοχή του γαιάνθρακα στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ήταν της τάξης του 56%. Στην Κίνα, Ινδία, Πολωνία, Ν. Αφρική και στα Βαλκάνια, το αντίστοιχο ποσοστό κατά μέσο όρο ξεπερνούσε το 70%, ενώ στην Ε.Ε. το ποσοστό αυτό ήταν κατά μέσο όρο περίπου 27%. [25]

Τα παγκόσμια εκμεταλλεύσιμα αποθέματα των στερεών καυσίμων έως το έτος 2015, ανέρχονται σε 13.647 Mtoe. Η παγκόσμια ζήτηση πρωτογενούς ενέργειας



το 2014 υπολογίστηκε για τους γαιάνθρακες στο 29%, για το πετρέλαιο 31% και το φυσικό αέριο 21%. Ενώ, μια μελλοντική προβολή το 2040 για την παγκόσμια ζήτηση πρωτογενούς ενέργειας, μέσω του new policies scenario, υπολογίζει τους γαιάνθρακες στο 23%, το πετρέλαιο 27% και το φυσικό αέριο 24%. [24]

Τα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα γαιάνθρακα παρουσιάζουν έντονη γεωγραφική εξάπλωση με ομαλή κατανομή σχεδόν σε όλες της ηπείρους. Αποθέματα γαιάνθρακα απαντώνται σε πάνω από 100 χώρες. Το γεγονός αυτό καθιστά τον γαιάνθρακα την ασφαλέστερη πηγή τροφοδοσίας. [25]

Παρόλα αυτά, επισημαίνεται πως η αύξηση της κατανάλωσης γαιάνθρακα επιβραδύνεται απότομα σε σχέση με το παρελθόν. Η παγκόσμια κατανάλωση γαιάνθρακα παραμένει σε γενικές γραμμές στάσιμη γύρω από τα σημερινά επίπεδα, σε αντίθεση με τα τελευταία 20 χρόνια περίπου που ήταν η μεγαλύτερη πηγή ενέργειας. Η μείωση της παγκόσμιας κατανάλωσης γαιάνθρακα επιδεινώνεται από τις σημαντικές μειώσεις στις χώρες του ΟΟΣΑ (Οργανισμός Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης), καθώς οι χώρες μεταβαίνουν σε καθαρότερα καύσιμα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα. [34]

Οι πολιτικές για την ποιότητα του αέρα και το κλίμα, οι εκστρατείες εκποίησης γαιάνθρακα, οι ανακοινώσεις σταδιακής κατάργησης, η μείωση του κόστους των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και οι άφθονες προμήθειες φυσικού αερίου τείνουν προς τον περιορισμό της χρήσης των γαιανθράκων. Ως εκ τούτου, η συμβολή του γαιάνθρακα στο παγκόσμιο ενεργειακό μείγμα προβλέπεται να μειωθεί μέχρι το 2023. [34]

Αντίθετα, η ζήτηση γαιάνθρακα στην Ινδία και σε άλλες αναπτυσσόμενες ασιατικές οικονομίες αυξάνεται. Η Ινδία είναι η μεγαλύτερη αναπτυσσόμενη αγορά γαιάνθρακα, με το μερίδιο της στην παγκόσμια κατανάλωση γαιάνθρακα να υπερδιπλασιάζεται μέχρι το 2040. Σημαντικές αυξήσεις στη χρήση του γαιάνθρακα αναμένονται επίσης στην Ινδονησία, το Βιετνάμ, τις Φιλιππίνες, τη Μαλαισία και το Πακιστάν. Ο γαιάνθρακας στην Κίνα αντιπροσωπεύει το 14% της παγκόσμιας πρωτογενούς ενέργειας, ενώ σε αυξανόμενο αριθμό χωρών, η σταδιακή εξάλειψη της παραγωγής άνθρακα είναι βασικός πολιτικός στόχος. [34]

Όσον αφορά την Ελλάδα, η κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας το 2016 ανερχόταν στους 25,9 Mtoe, ενώ η παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας στα 6,72 Mtoe και οι εισαγωγές ενέργειας στους 37,5 Mtoe. [24]

Με βάση τα σημερινά δεδομένα, σύμφωνα με τον οργανισμό IEA, ο γαιάνθρακας προμηθεύει το ένα τρίτο της συνολικής ενέργειας που χρησιμοποιείται παγκοσμίως και αντιπροσωπεύει το 38% της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Στον συνολικό παγκόσμιο ενεργειακό εφοδιασμό η κατανάλωση γαιάνθρακα το 1971 ήταν 1437Mtoe, ενώ έφθασε το 2016 στους 3731Mtoe. Παρά τις ανησυχίες για την ατμοσφαιρική ρύπανση και τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, η χρήση γαιάνθρακα θα συνεχίσει να είναι σημαντική και στο μέλλον. Ως εκ τούτου, απαιτούνται μεγαλύτερες προσπάθειες από την κυβέρνηση και τη βιομηχανία για την ενσωμάτωση λιγότερο ρυπογόνων και αποδοτικότερων τεχνολογιών, ώστε να διασφαλιστεί ότι ο γαιάνθρακας θα καταστεί πολύ καθαρότερη πηγή ενέργειας τις επόμενες δεκαετίες. [34]

### **2.1.2. Ο ρόλος των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και ειδικότερα της βιομάζας**

Η αύξηση του πληθυσμού και η ανάπτυξη της τεχνολογίας συνδέονται με την αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας. Μέχρι σήμερα, το 80% της κατανάλωσης ενέργειας καλύπτεται από ορυκτά καύσιμα. Η καύση όμως αυτών συνδέεται με την εκπομπή αερίων ρύπων, όπως  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , τα οποία επιφέρουν σημαντικές επιπτώσεις στην ατμόσφαιρα, εντείνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου με συνέπεια την αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη, αλλά και φαινόμενα όπως όξινη βροχή. Επίσης, τα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων εξαντλούνται ταχύρρυθμα και η εξάντληση είναι οριστική, γιατί η ποσότητα που χάνεται δεν αναπληρώνεται σύντομα, καθώς αποτελούν αποθηκευμένη ηλιακή ενέργεια εγκλωβισμένη στο υπέδαφος. Εκτιμάται, σύμφωνα με τα δεδομένα που υπάρχουν μέχρι σήμερα, για τα αποθέματα και τον ρυθμό με τον οποίο καταναλώνονται, πως μέχρι τα μέσα του 21<sup>ου</sup> αιώνα θα έχουν εξαντληθεί. Επομένως, τα μειονεκτήματα από την εκμετάλλευση των ορυκτών καυσίμων οδήγησαν στην κάλυψη των ενεργειακών αναγκών από άλλες πηγές ενέργειας πιο ‘‘φιλικές’’ προς το περιβάλλον και πρακτικά ανεξάντλητες, όπως είναι οι ανανεώσιμες.

Σύμφωνα με την ΟΔΗΓΙΑ 2001/77/ΕΚ, «Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) είναι οι μη ορυκτές ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, δηλαδή η αιολική, η

ηλιακή, η βιομάζα και η γεωθερμική ενέργεια, η ενέργεια κυμάτων, η παλιρροϊκή ενέργεια, η υδραυλική ενέργεια, τα αέρια τα εκλυόμενα από χώρους υγειονομικής ταφής, από εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού και τα βιοαέρια». [29] Επομένως, ως ΑΠΕ, χαρακτηρίζονται οι ενεργειακές πηγές, οι οποίες υπάρχουν σε αφθονία στο φυσικό περιβάλλον, όπως είναι ο ήλιος, ο άνεμος, το νερό και η βιομάζα. Αξιοσημείωτο είναι πως για την αξιοποίηση τους δεν είναι απαραίτητη κάποια ενεργειακή παρέμβαση, όπως για παράδειγμα η εξόρυξη, γι' αυτό χαρακτηρίζονται και ως ήπιες μορφές ενέργειας. Επίσης, είναι καθαρές μορφές ενέργειας, φιλικές προς το περιβάλλον. Η εκμετάλλευση αυτών μπορεί να γίνει είτε άμεσα, είτε έμμεσα. Άμεσα χρησιμοποιούνται κυρίως για θέρμανση, ενώ έμμεσα χρησιμοποιούνται μετατρέποντας την ενέργεια σε ηλεκτρική ή μηχανική.

Επί του παρόντος, η κατανάλωση ενέργειας από ΑΠΕ έχει αυξηθεί σημαντικά σε σχέση με το παρελθόν και σύμφωνα με εκτιμήσεις αναμένεται ραγδαία αύξηση στο μέλλον. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με στοιχεία από την έρευνα της BP, Energy Outlook 2019 Edition, η κατανάλωση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας το 1995 ήταν 45Mtoe, ενώ το 2017 ανήλθε στους 571 Mtoe. Εκτιμάται πως έως το 2040 θα υπάρξει ραγδαία αύξηση της κατανάλωσης ΑΠΕ, η οποία ενδέχεται να φθάσει και στους 2748 Mtoe. [30]

Μια σημαντική πηγή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας φαίνεται να είναι η βιομάζα, καθώς το μεγαλύτερο ποσό που καταναλώνεται ως ΑΠΕ προέρχεται τόσο από την παραδοσιακή, όσο και τη σύγχρονη βιομάζα, συμπεριλαμβανομένων των αγροτικών και δασικών απορριμμάτων, καθώς και των ενεργειακών καλλιεργειών.

Οι πόροι της παραδοσιακής βιομάζας είναι τα καυσόξυλα, φυτικά υπολείμματα και κοπριά ζώων. Η χρήση της περιορίζεται στις αναπτυσσόμενες χώρες και έχει μικρής κλίμακας εφαρμογές. Στη σύγχρονη βιομάζα, ανήκουν τα ξερά κλαδιά των δασικών εκτάσεων, γεωργικά υπολείμματα, τα οικιακά απόβλητα, τα βιοαέρια και τα βιοκαύσιμα που προέρχονται από ενεργειακές καλλιέργειες. Έχει εφαρμογή μεγάλης κλίμακας και η χρήση της στοχεύει στην υποκατάσταση των συμβατικών πηγών ενέργειας.

Σύμφωνα με την ΟΔΗΓΙΑ 2001/77/ΕΚ, 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». [31]

Αξιοσημείωτο είναι πως η βιομάζα θεωρείται σαν μια πηγή ενέργειας ουδέτερη στο ισοζύγιο του CO<sub>2</sub>. Επίσης, είναι μια ευρέως καταναεμημένη πηγή ενέργειας και αποτελεί μια καλή επιλογή στις αγροτικές περιοχές, όμως η πρόκληση έγκειται στην επίτευξη βιώσιμης διαχείρισης, μετατροπής και διανομής στην αγορά.

Η ενέργεια από βιομάζα ονομάζεται και ως πράσινη ενέργεια. Οι αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται όταν το CO<sub>2</sub> δεσμεύεται στην βιομάζα είναι φωτοχημικές και βιοχημικές. Αυτές περιλαμβάνουν την πρόσληψη CO<sub>2</sub>, νερού και ηλιακής ενέργειας, η οποία απορροφάται από τα φυτά. Το CO<sub>2</sub> υπόκειται σε αναγωγή και το νερό οξειδώνεται. Η διεργασία αυτή είναι η φωτοσύνθεση. Η ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται από τη φωτοσύνθεση σε χημική ενέργεια. Τα ανόργανα υλικά, το CO<sub>2</sub> και το νερό, μετατρέπονται σε οργανικά χημικά και απελευθερώνεται οξυγόνο. Τα αρχικά προϊόντα από τις βιοχημικές αντιδράσεις είναι σάκχαρα. Τα δευτερεύοντα προϊόντα είναι πολυσακχαρίδια, λιπίδια, πρωτεΐνες και οργανικές ενώσεις. Τα περισσότερα συστατικά της βιομάζας παράγονται από τα σάκχαρα με τη φωτοσύνθεση και είναι οι κυτταρίνες, οι ημικυτταρίνες και οι λιγνίνες. Όταν καίγεται η βιομάζα, η διεργασία αντιστρέφεται και η ενέργεια, η οποία απορροφάται κατά τη φωτοσύνθεση, απελευθερώνεται μαζί με τα αρχικά αντιδρώντα.[21]

Η βιομάζα χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας. Ειδικότερα, μπορεί να αξιοποιηθεί για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών όπως θέρμανση, ψύξη και ηλεκτρισμό, αλλά ακόμα και για την παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων όπως βιοαιθανόλη ή βιοντίζελ. Επομένως, από τη χρήση της βιομάζας έχουμε κάποια σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως:

- Αποτροπή του φαινομένου του θερμοκηπίου: οι παραγόμενες ποσότητες CO<sub>2</sub> που προκύπτουν κατά την καύση της βιομάζας δεσμεύονται εκ νέου μέσω της φωτοσύνθεσης.
- Η ατμόσφαιρα δεν επιβαρύνεται με SO<sub>2</sub> : η βιομάζα κατά το πλείστον είναι ελεύθερη θείου. Συνεπώς δεν επιβαρύνει την ατμόσφαιρα με SO<sub>2</sub> με την χρήση της.

- Η ανάγκη για εισαγωγές καυσίμων μειώνεται: η εκμετάλλευση φυτικών και ζωικών υπολειμμάτων για την παραγωγή ενέργειας μειώνει την εξάρτηση από τα εισαγόμενα καύσιμα.
- Δημιουργία θέσεων εργασίας

Παρά τα πλεονεκτήματα που αναφέρθηκαν, υπάρχουν και μειονεκτήματα κατά τη χρήση της βιομάζας, με σημαντικότερο τη δυσκολία εκμετάλλευσης της. Κάποια μειονεκτήματα, είναι:

- Το υψηλό κόστος αξιοποίησης της βιομάζας
- Ο μεγάλος όγκος και η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία
- Η δυσκολία συλλογής, μεταφοράς και αποθήκευσης
- Η μεγάλη διασπορά τόσο χωρική όσο και η εποχιακή, όπου αυτό δυσκολεύει την συνεχή τροφοδοσία των μονάδων ενεργειακής αξιοποίησης
- Η συνεργασία συστημάτων διαφορετικού τύπου: για την παραγωγή βιοενέργειας απαιτούνται δυο ειδών συστήματα. Ένα σύστημα τροφοδοσίας που παράγει, συλλέγει και παραδίδει το καύσιμο και ένα σύστημα σταθμός, όπου η βιοενέργεια παράγεται και διατίθεται.

## **2.2 Είδη Βιομάζας**

Η βιομάζα μπορεί να διακριθεί σε δυο τύπους, με βάση τον τρόπο με τον οποίο παράγεται. Αρχικά, σε ενεργειακές καλλιέργειες οι οποίες περιλαμβάνουν τις ετήσιες και πολυετείς γεωργικές ενεργειακές καλλιέργειες (π.χ. Ηλίανθος και Καλάμι, αντίστοιχα) και τις δασικές ενεργειακές καλλιέργειες (π.χ. Ευκάλυπτος). Δεύτερον, στις υπολειμματικές μορφές βιομάζας, οι οποίες περιλαμβάνουν τα αγροτικά απόβλητα, δασικά απόβλητα, βιομηχανικά απόβλητα και δημοτικά απόβλητα.

### **2.2.1 Διαθεσιμότητα και ενεργειακό δυναμικό**

Η βιομάζα κατά βάση είναι μια εγχώρια πηγή ενέργειας, διαθέσιμη στις περισσότερες χώρες, το οποίο οδηγεί σε ασφαλέστερο ενεργειακό εφοδιασμό. Κάθε είδος βιομάζας έχει συγκεκριμένη απόδοση, εξαρτώμενη από το κλίμα, το έδαφος αλλά και άλλους παράγοντες. Στην περίπτωση του ξύλου ο μέσος όρος της κατώτερης θερμογόνου δύναμης (LHV) είναι 18 MJ / kg. [14]

Στην ΕΕ28, η παραγωγή ενέργειας από στερεά βιομάζα αυξήθηκε κατά 134% από το 1990 έως το 2017. Το 2017, η παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας από στερεά βιομάζα ήταν 3986 PJ, που αντιστοιχούσε στο 12,5% της συνολικής παραγωγής πρωτογενούς ενέργειας και στο 69% της πρωτογενούς παραγωγής βιομάζας. Η μεγαλύτερη συνεισφορά για τα καύσιμα στερεάς βιομάζας προέρχεται από την ξυλώδη βιομάζα. Τα δασικά προϊόντα χρησιμοποιούνται για πολλούς διαφορετικούς σκοπούς, ένας από αυτούς είναι και η παραγωγή ενέργειας. Τα αναβαθμισμένα βιοκαύσιμα υπό μορφή πελλετών, αντιπροσώπευαν το 2016 το 9% της συνολικής ενέργειας στερεής βιομάζας που καταναλώνονταν στην ΕΕ28, που αντιστοιχεί σε περίπου 21,7 Mt. Οι μεγαλύτεροι παραγωγοί πελλετών ξύλου είναι η Γερμανία, η Σουηδία και η Λετονία, αλλά η Γαλλία, η Εσθονία, η Αυστρία, η Πορτογαλία, η Πολωνία, η Ρουμανία και η Τσεχική Δημοκρατία. Το μεγαλύτερο μέρος της στερεής βιομάζας χρησιμοποιήθηκε στα νοικοκυριά και στον ενεργειακό τομέα. Το 2017, η τελική κατανάλωση ενέργειας από στερεά βιομάζα της ΕΕ ήταν περίπου 898 PJ. [10]

Εκτιμάται ότι στην Ευρώπη το 2030, η συνολική διαθέσιμη ενέργεια από τη δασική βιομάζα θα κυμαίνεται μεταξύ 119 και 186 Mtoe. Αυτές οι τιμές υπερβαίνουν τη σημερινή ακαθάριστη εσωτερική κατανάλωση στερεής βιομάζας και την προβλεπόμενη συνολική πρωτογενή ζήτηση στερεάς βιομάζας για την επίτευξη των στόχων για το 2020 που ορίζονται στις προβλέψεις των εθνικών σχεδίων δράσης για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (118 Mtoe). Ωστόσο, δεν υπερβαίνουν την αναμενόμενη ζήτηση το 2030. Σημαντική μελλοντική συμβολή στη διαθεσιμότητα στερεών βιομάζας θα μπορούσε να προκύψει από τη γεωργία και τις δασικές ενεργειακές καλλιέργειες. Εκτιμάται επίσης, ότι το 2030 το ευρωπαϊκό δυναμικό παραγωγής γεωργικής βιομάζας θα παραμείνει αναξιοποίητο, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η ζήτηση βιοενέργειας θα είναι σαφώς χαμηλότερη από το δυναμικό. [10]

Ένας σημαντικός παράγοντας για τη χρησιμοποίηση της βιομάζας είναι η τιμή της. Υπάρχει μια μεγάλη διακύμανση των τιμών ανάλογα με την τοποθεσία του ενεργειακού συστήματος ή τον τύπο, την ποιότητα και την ποσότητα της βιομάζας που αποκτήθηκαν. Επιπλέον, η πρόβλεψη του μελλοντικού κόστους της βιομάζας εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως οι τοπικές αλυσίδες εφοδιασμού, η διαθεσιμότητα πόρων, τα κριτήρια βιωσιμότητας, οι πολιτικές επιλογές ή οι ανταγωνιστικές χρήσεις για τη βιομάζα. [10]

Το 2017, ο μεγαλύτερος παραγωγός ενέργειας από στερεά βιομάζα της ΕΕ28 ήταν η Γερμανία (503 PJ), ακολουθούμενη από τη Γαλλία, τη Σουηδία, τη Φινλανδία και την Ιταλία (328-452 PJ η κάθε μια). Αυτές οι πέντε χώρες αντιπροσώπευαν το 51,2% της συνολικής παραγωγής πρωτογενούς ενέργειας στερεάς βιομάζας στην ΕΕ28. Η Πολωνία, η Ισπανία, η Αυστρία, η Ρουμανία και το Ηνωμένο Βασίλειο είχαν μερίδιο 25,3%, ενώ η Τσεχική Δημοκρατία, η Πορτογαλία, η Ουγγαρία και η Λετονία 10,5%. Οι υπόλοιπες δεκατέσσερις χώρες έχουν παραγωγές χαμηλότερες από 75 PJ. Οι περισσότερες χώρες είναι εισαγωγείς στερεάς βιομάζας για ενέργεια. Η Μάλτα εισήγαγε όλη τη στερεά βιομάζα που καταναλώνει για ενέργεια. Η δεύτερη χώρα που εισάγει βιομάζα είναι η Δανία, της οποίας η πρωτογενής παραγωγή αντιπροσωπεύει το 46,3% της ακαθάριστης εσωτερικής κατανάλωσης. Η χώρα με τις μεγαλύτερες εισαγωγές ήταν το Ηνωμένο Βασίλειο και οι μεγαλύτεροι εξαγωγείς Λετονία και Γερμανία. [10]

Οι χώρες με τη μεγαλύτερη (>1100 PJ) διαθεσιμότητα ξυλώδους βιομάζας για το 2012 είναι η Γερμανία, η Σουηδία και η Γαλλία και οι χώρες με τη χαμηλότερη είναι το Λουξεμβούργο και οι Κάτω Χώρες (<20PJ, εκτός Κύπρου και Μάλτας που δεν παράγουν ξυλεία βιομάζας για ενέργεια). Πέντε από τις υπόλοιπες χώρες παρουσιάζουν τιμές κάτω από 100 PJ (Ιρλανδία, Δανία, Ελλάδα, Βέλγιο και Κροατία), έξι μεταξύ 100 και 200 PJ (Σλοβενία, Βουλγαρία, Εσθονία, Λιθουανία, Σλοβακία και Ουγγαρία), οκτώ μεταξύ 200 και 400 PJ , Πορτογαλία, Τσεχική Δημοκρατία, Ηνωμένο Βασίλειο, Ισπανία, Ιταλία, Αυστρία και Ρουμανία) και δύο μεταξύ 500 και 900 PJ (Πολωνία και Φινλανδία). Οι χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή είναι επίσης οι μεγαλύτεροι καταναλωτές (Γερμανία, Γαλλία, Σουηδία, Ιταλία, Φινλανδία, Ηνωμένο Βασίλειο, Πολωνία, Ισπανία, Αυστρία και Ρουμανία). Σημαντικό δυναμικό υπάρχει στη Σλοβενία, τη Σλοβακία, τη Λετονία, την Εσθονία, την Ιρλανδία, τη Σουηδία, το Λουξεμβούργο, τη Ρουμανία, την Πορτογαλία, τη Γαλλία, τη Βουλγαρία, τη Φινλανδία, τη Λιθουανία. [10]

Επιπλέον, στις Ηνωμένες Πολιτείες το 2017 τα καύσιμα βιομάζας παρείχαν περίπου το 5% της συνολικής κατανάλωσης πρωτογενούς ενέργειας. Από το 5% περίπου το 47% προέρχονταν από βιοκαύσιμα (κυρίως αιθανόλη), το 44% προέρχονταν από ξύλο και βιομάζα από ξύλο και το 10% βιομάζα από αστικά απόβλητα. [32]

Τέλος, σύμφωνα με τη μηνιαία ανασκόπηση ενέργειας για το Φεβρουάριο 2020 από το Energy Information Administration –EIA [33], εκτιμάται ότι η συνολική παραγωγή ενέργειας από βιομάζα τον Νοέμβριο του 2019 ήταν 423,871 Trillion Btu ενώ αντίστοιχα, η συνολική κατανάλωση ενέργειας από βιομάζα υπολογίστηκε στα 411,039 Trillion Btu. Επίσης, σύμφωνα με τον EIA[35] η παραγωγή βιοκαυσίμων παγκοσμίως για το 2015 υπολογίστηκε στα 2285,22 Mb/d (Millions of barrels per day), ενώ για την Ελλάδα υπολογίστηκε στα 2,99 Mb/d. Η κατανάλωση βιοκαυσίμων αντίστοιχα [36] υπολογίστηκε παγκοσμίως για το 2015 στα 2227,534 Mb/d και για την Ελλάδα στα 3,883141 Mb/d.

### **2.2.2. Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά**

Τα χαρακτηριστικά του βιοκαυσίμου, εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από τον τύπο της βιομάζας και από την επεξεργασία στην οποία έχει υποβληθεί. Υπάρχουν σημαντικές διαφορές ακόμα και από είδος σε είδος. Επίσης, επηρεάζονται από τις τοπικές καιρικές συνθήκες, τη διαχείριση της καλλιέργειας, όπως για παράδειγμα τη λίπανση και το χρόνο συγκομιδής της σοδειάς.[21]

Η βιομάζα περιέχει ποικίλες ποσότητες κυτταρίνης, ημικυτταρίνης, λιγνίνης. Οι σχετικές αναλογίες κυτταρίνης και λιγνίνης είναι ένας από τους καθοριστικούς παράγοντες για τον προσδιορισμό της καταλληλότητας για μετέπειτα επεξεργασία ως ενεργειακές καλλιέργειες.[14] Η κυτταρίνη είναι γενικά το μεγαλύτερο κλάσμα, το οποίο αντιπροσωπεύει περίπου το 40-50% της βιομάζας κατά βάρος. Η ημικυτταρίνη αντιπροσωπεύει 20-40% του υλικού κατά βάρος. [14]

Για να χρησιμοποιηθεί η στερεή βιομάζα ως καύσιμο, πρέπει να γνωρίζουμε και να κατανοούμε τις φυσικές, χημικές και καύσιμες ιδιότητες της. Οι ιδιότητες που θεωρούνται οι πιο σημαντικές όσον αφορά τη θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας είναι: στοιχειακή σύνθεση, περιεκτικότητα σε τέφρα, περιεκτικότητα σε πτητική ύλη, υγρασία, θερμαντική αξία και πυκνότητα όγκου. [10]

Όσον αφορά τις φυσικές ιδιότητες των βιοκαυσίμων, θα πρέπει να προσδιοριστούν η πυκνότητα των σωματιδίων, το βάρος και ο όγκος τους, η περιεκτικότητά τους σε υγρασία και το μέγεθος των σωματιδίων. Επίσης, σημαντικά είναι η περιεκτικότητά τους σε πτητική ύλη και σε τέφρα. [1]



Οι κύριες ιδιότητες που ενδιαφέρουν, κατά την επεξεργασία ως πηγή ενέργειας, αφορούν την περιεκτικότητα σε υγρασία, τη θερμογόνο δύναμη (CV), τις αναλογίες άνθρακα και πτητικών, το περιεχόμενο τέφρας/υπολειμμάτων, την περιεκτικότητα σε αλκάλια και τον λόγο κυτταρίνης / λιγνίνης. [14]

Περιεκτικότητα σε υγρασία: Δύο μορφές υγρασίας παρουσιάζουν ενδιαφέρον για τη βιομάζα, η εγγενής υγρασία δηλαδή η περιεκτικότητα σε υγρασία του υλικού χωρίς την επίδραση των καιρικών επιδράσεων, και η εξωτερική υγρασία που αφορά την επίδραση των επικρατουσών καιρικών συνθηκών κατά τη συγκομιδή στη συνολική υγρασία της βιομάζας. [14]

Τα ξυλώδη και τα χαμηλής περιεκτικότητας σε υγρασία ποώδη είδη φυτών είναι οι πιο αποδοτικές πηγές βιομάζας για τη θερμική μετατροπή σε υγρά καύσιμα, όπως η μεθανόλη. Για την παραγωγή αιθανόλης με βιοχημική μετατροπή (ζύμωση), τα ποώδη φυτά υψηλής υγρασίας, όπως το ζαχαροκάλαμο, είναι πιο κατάλληλα. Αυτά τα είδη μπορούν επίσης να υποστούν ζύμωση μέσω άλλης βιοχημικής διαδικασίας, αναερόβιας χώνευσης, για την παραγωγή μεθανίου. [14]

Η θερμογόνο δύναμη (CV): ενός υλικού είναι μια έκφραση του ενεργειακού περιεχομένου ή της θερμότητας που απελευθερώνεται όταν καίγεται στον αέρα. Το CV ενός καυσίμου μπορεί να εκφράζεται σε δύο μορφές, την ανώτερη θερμογόνο δύναμη (HHV) και την κατώτερη θερμογόνο δύναμη (LHV). Το HHV είναι το συνολικό ενεργειακό περιεχόμενο που απελευθερώνεται όταν το καύσιμο καίγεται στον αέρα, αντιπροσωπεύει τη μέγιστη ποσότητα ενέργειας που μπορεί να ανακτηθεί από μια δεδομένη πηγή βιομάζας. Η πραγματική ποσότητα ενέργειας που ανακτάται ποικίλλει ανάλογα με την τεχνολογία μετατροπής. [14]

Ποσοστά μόνιμου άνθρακα και πτητικών: Η περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά ή η πτητική ύλη (VM) ενός στερεού καυσίμου είναι αυτή που εκλύεται ως αέριο κατά την πυρόλυση. Ο μόνιμος άνθρακας (FC), είναι η μάζα που απομένει μετά την απελευθέρωση πτητικών, εξαιρουμένων των περιεκτικότητων τέφρας και υγρασίας. Η στοιχειακή ανάλυση ενός καυσίμου, δηλαδή των C, N, H, O και S μαζί με την περιεκτικότητα σε τέφρα, είναι η τελική ανάλυση ενός καυσίμου. Η σημασία των περιεχομένων VM και FC είναι ότι παρέχουν ένα μέτρο της ευκολίας με την οποία η βιομάζα μπορεί να αναφλεγεί και στη συνέχεια να αεριοποιηθεί ή να οξειδωθεί, ανάλογα με το πώς θα χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας. Η σύγκριση των

βιοκαυσίμων με τα ορυκτά καύσιμα, όπως ο άνθρακας, δείχνει ότι η υψηλότερη αναλογία οξυγόνου και υδρογόνου, μειώνει την ενεργειακή αξία ενός καυσίμου, λόγω της χαμηλότερης ενέργειας που περιέχεται στους δεσμούς άνθρακα-οξυγόνου και άνθρακα-υδρογόνου, από ό, τι στους δεσμούς άνθρακα-άνθρακα. [14]

Περιεκτικότητα σε τέφρα/υπολείμματα: Η χημική διάσπαση ενός καυσίμου βιομάζας, είτε με θερμοχημικές είτε με βιοχημικές διεργασίες, παράγει ένα στερεό υπόλειμμα. Όταν καίγεται με αέρα, αυτό το στερεό υπόλειμμα καλείται «τέφρα» και αποτελεί μια τυπική παράμετρο μέτρησης για στερεά και υγρά καύσιμα. Η περιεκτικότητα σε τέφρα της βιομάζας επηρεάζει τόσο το κόστος διαχείρισης, όσο και τη μεταποίηση του συνολικού κόστους μετατροπής της ενέργειας από βιομάζα. Ανάλογα με το μέγεθος της περιεκτικότητας σε τέφρα, η διαθέσιμη ενέργεια του καυσίμου μειώνεται αναλογικά. Σε μια διαδικασία θερμοχημικής μετατροπής, η χημική σύνθεση της τέφρας μπορεί να δημιουργήσει σημαντικά λειτουργικά προβλήματα. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για τις διεργασίες καύσης, όπου η τέφρα μπορεί να αντιδράσει για να σχηματίσει μια «σκωρία», μια υγρή φάση που σχηματίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που μπορεί να μειώσει την απόδοση του κλιβάνου και να οδηγήσει σε αυξημένο λειτουργικό κόστος. [14]

Περιεκτικότητα σε αλκάλια: Η περιεκτικότητα σε αλκάλια της βιομάζας, όπως Na, K, Mg, P και Ca, είναι ιδιαίτερα σημαντική για οποιεσδήποτε διαδικασίες θερμοχημικής μετατροπής. Η αντίδραση αλκαλικών μετάλλων με διοξείδιο του πυριτίου που υπάρχει στην τέφρα παράγει μια κολλώδη, ρευστή υγρή φάση, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε μπλοκαρίσματα των αεραγωγών στο φούρνο και στο λέβητα. [14]

Ο λόγος κυτταρίνης/λιγνίνης: Οι αναλογίες κυτταρίνης και λιγνίνης στη βιομάζα είναι σημαντικές μόνο στις διεργασίες βιοχημικής μετατροπής. Η βιοαποικοδομησιμότητα της κυτταρίνης είναι μεγαλύτερη από αυτή της λιγνίνης και συνεπώς η συνολική μετατροπή του περιέχοντος άνθρακα φυτικού υλικού που υπάρχει ως κυτταρίνη είναι μεγαλύτερη από ότι για τα φυτά με υψηλότερη αναλογία λιγνίνης. [14]

Σε σχέση με το γαιάνθρακα, η βιομάζα έχει υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία και πτητικά. Αυτό σημαίνει πως το κόστος μεταφοράς της είναι υψηλό και είναι απαραίτητα η λήψη ειδικών μέτρων για τη διανομή, την επεξεργασία και την

τροφοδοσία των υλικών στις μονάδες μετατροπής. Αντίθετα, η περιεκτικότητα της βιομάζας σε τέφρα είναι χαμηλότερη απ' ό τι στους γαιάνθρακες. Η τέφρα της βιομάζας περιέχει περισσότερο πυρίτιο και κάλιο και λιγότερο αργίλιο και σίδηρο από το γαιάνθρακα. [21]

Στα βιοκαύσιμα περιέχονται στοιχεία όπως ο άνθρακας (C), το υδρογόνο (H), και το οξυγόνο (O), τα οποία είναι τα κύρια συστατικά αυτών, έπειτα το άζωτο (N), το χλώριο (Cl), το θείο (S) και κάποια επιπλέον στοιχεία, όπως το κάλιο (K), το νάτριο (Na), το μαγνήσιο (Mg), το ασβέστιο (Ca), ο φώσφορος (P), καθώς και βαρέα μέταλλα. [2]

Ο άνθρακας στα βιοκαύσιμα βιομάζας βρίσκεται υπό μορφή μερικής οξειδωσης, πράγμα το οποίο εξηγεί τις χαμηλότερες τιμές ανώτερης θερμογόνου δύναμης της βιομάζας, σε σύγκριση με αυτές για τους γαιάνθρακες. Οι συγκεντρώσεις άνθρακα στα καύσιμα ξύλα είναι υψηλότερες από αυτές στα αργοστώδη καύσιμα βιομάζας. Υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των στοιχειακών αναλύσεων της βιομάζας και του γαιάνθρακα. Η βιομάζα έχει σημαντικά περισσότερο οξυγόνο και λιγότερο άνθρακα από τους γαιάνθρακες. Επίσης, το άζωτο είναι πολύ λιγότερο για τη βιομάζα απ' ό τι για τον γαιάνθρακα, πράγμα το οποίο οδηγεί στη μείωση των εκπομπών NO<sub>x</sub>, που συμβάλουν στην όξινη βροχή. Σε αντίθεση με τους γαιάνθρακες, οι οποίοι περιέχουν S της τάξης του 2-3%, η βιομάζα δεν περιέχει πρακτικά καθόλου θείο. Έτσι, η χρήση βιομάζας οδηγεί σε μείωση εκπομπών SO<sub>2</sub>, που ευθύνονται επίσης για την όξινη βροχή. Η περιεκτικότητα σε Cl ορισμένων καυσίμων βιομάζας όπως το άχυρο, μπορεί να υπερβεί τα επίπεδα περιεκτικότητας του σε γαιάνθρακες. [21]

### **2.3. Συν-καύση Γαιανθράκων και Βιομάζας**

Παγκοσμίως, υπάρχει η ανάγκη μείωσης της χρήσης του γαιάνθρακα, κυρίως στον τομέα της παραγωγής ενέργειας. Γι' αυτό εξετάζεται η χρήση δευτερογενών καυσίμων, όπως ζωικά και γεωργικά απόβλητα.[4] Τα ορυκτά καύσιμα καλύπτουν κατεξοχήν τις ενεργειακές απαιτήσεις σε παγκόσμιο επίπεδο, ωστόσο, η κατανάλωση τους προκαλεί υψηλές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. [3]

Η αφθονία και οι σημαντικές περιβαλλοντικές ιδιότητες των καυσίμων βιομάζας, που σχετίζονται κυρίως με τη μείωση των εκπομπών αερίων του

θερμοκηπίου, οδηγούν στην αυξανόμενη χρήση τους για την παραγωγή ενέργειας. Στόχος της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι η αύξηση του ποσοστού των καυσίμων βιομάζας στην κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας. Μέχρι το 2050, έως και το 33,5% της τρέχουσας κατανάλωσης παγκοσμίως θα μπορούσε να καλυφθεί από βιομάζα. [5]

Η συν-καύση γαιάνθρακα με βιομάζα είναι μια υποσχόμενη μέθοδος για τη μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> από υφιστάμενες εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Η συν-καύση έχει εισαχθεί ευρέως ιδιαίτερα στην Ευρωπαϊκή Ένωση, αλλά και στην Ιαπωνία σε αρκετές μονάδες ηλεκτροπαραγωγής με καύση γαιάνθρακα, με την αναλογία της βιομάζας να φτάνει πάνω από 30%. [9] Ο βέλτιστος λόγος ανάμιξης γαιάνθρακα με βιομάζα για συν-καύση υπολογίζεται στο 70%. [8] Επίσης, η ανάμιξη αυτή κατά την συν-καύση μπορεί να συμβάλει στη μείωση των ρυπογόνων εκπομπών, πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και ιχνοστοιχείων, στη βελτίωση της απόδοσης καύσης και στη μείωση της κατανάλωσης ορυκτών καυσίμων. [8]

Οι επιλογές συν-καύσης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

- Άμεση συν-καύση όπου η προ-επεξεργασμένη βιομάζα τροφοδοτείται στον κλίβανο του λέβητα
- Έμμεση συν-καύση, κατά την οποία το παραγόμενο αέριο καύσιμο τροφοδοτείται στον κλίβανο του λέβητα μετά από την αεριοποίηση της βιομάζας
- Παράλληλη καύση, όπου η καύση της βιομάζας διεξάγεται σε ξεχωριστό λέβητα και ο παραγόμενος ατμός χρησιμοποιείται μέσα στη μονάδα παραγωγής ισχύος.

### **2.3.1. Επίδραση της τροφοδοσίας και των συνθηκών λειτουργίας στους κλιβάνους καύσης**

Κατά την τροφοδοσία της πρώτης ύλης στους αντιδραστήρες είναι σημαντική η προετοιμασία της, γι' αυτό είναι απαραίτητες κάποιες διεργασίες, όπως η μεταφορά της βιομάζας και η αποθήκευση της, η έκπλυση της για την απομάκρυνση της ανόργανης ύλης και των ανεπιθύμητων προσμίξεων, η ξήρανση καθώς και η άλεση. [4,5,8,11,12,13]

Η περιεκτικότητα σε υγρασία και τέφρα, αλλά και το μέγεθος των σωματιδίων, είναι σημαντικοί παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν το σχεδιασμό, τη λειτουργία και την απόδοση των συστημάτων. Για την συν-καύση βιομάζας με γαιάνθρακα, το μέγεθος των σωματιδίων θα πρέπει να πληροί κάποιες προϋποθέσεις. Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων τόσο ταχύτερα και πληρέστερα θα πραγματοποιηθεί η καύση, ενώ τα μεγαλύτερα σωματίδια απαιτούν μεγαλύτερους χρόνους παραμονής σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. [8,21] Η περιεκτικότητα της βιομάζας σε υγρασία συνήθως είναι υψηλότερη από αυτή του γαιάνθρακα και αυτό μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τη διεργασία, οδηγώντας σε ατελή καύση, χαμηλή αποδοτικότητα, υψηλές εκπομπές διοξειδίου και μονοξειδίου του άνθρακα και σε σχηματισμό προϊόντων, όπως πίσσα. [8,21] Επίσης, η ανόργανη ύλη της βιομάζας συνεισφέρει στις εκπομπές, μειώνει τη μεταφορά θερμότητας, τροποποιεί τη ροή των αερίων και επικάθεται στις επιφάνειες του συστήματος, συντελεί στη δημιουργία τέφρας η οποία επηρεάζει την αποδοτικότητα και τη λειτουργία του λέβητα. [21]

Σύμφωνα με μελέτες [8,4, 5, 6], παρατηρείται ότι η βιομάζα σε σχέση με τον γαιάνθρακα έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε πτητικές ύλες και χαμηλότερη σε τέφρα, μόνιμο άνθρακα και βαρέα μέταλλα. Ενώ, η περιεκτικότητα σε στοιχεία, όπως το νάτριο, το θείο και το χλώριο, εξαρτάται από το είδος της βιομάζας. Επίσης, έχει βραχύ χρόνο καύσης και χαμηλή θερμοκρασία ανάφλεξης. [8] Προτιμάται ξυλώδης βιομάζα, καθώς η περιεκτικότητα σε αυτά τα στοιχεία (νάτριο, θείο, χλώριο) είναι συνήθως χαμηλή ώστε να αποφεύγονται τοξικές εκπομπές κατά την καύση της. [4,5,6,11,12,13] Επίσης, σύμφωνα με μελέτη [8], η βιομάζα σε μορφή πελλετών έχει πλεονεκτήματα, είναι εύκολη στην αποθήκευση και τη μεταφορά και έχει υψηλή απόδοση κατά την καύση της. [8]

Η θερμική αποσύνθεση της βιομάζας είναι διαφορετική από τον γαιάνθρακα. Η αποσύνθεσή θα μπορούσε να χωριστεί σε τρία στάδια: εξάτμιση υγρασίας ( $50^{\circ}\text{C}$ - $150^{\circ}\text{C}$ ), απελευθέρωση και καύση πτητικών ουσιών ( $180^{\circ}\text{C}$ - $400^{\circ}\text{C}$ ) και καύση μόνιμου άνθρακα ( $400^{\circ}\text{C}$  - $550^{\circ}\text{C}$ ). Σύμφωνα με τη μελέτη [27,8] ο γαιάνθρακας απαιτεί υψηλότερη θερμοκρασία και μεγαλύτερο χρόνο για να ολοκληρωθεί η καύση. Οι διαφορετικές συνθήκες καύσης και τροφοδοσίας επηρεάζουν την πτητικότητα και την κατανομή των ιχνοστοιχείων, αλλά και η διακύμανση των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων οφείλεται κυρίως στις θερμοκρασίες καύσης και στις ιδιότητες του καυσίμου. [8]

### 2.3.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Η χρήση ορυκτών καυσίμων οδηγεί στην εκπομπή αερίων θερμοκηπίου με συνέπειες όπως η τρύπα του όζοντος, η υπερθέρμανση του πλανήτη και η όξινη βροχή. Συνεπώς, εφαρμόζονται εναλλακτικοί τρόποι για την εξάλειψη των επιπτώσεων αυτών. Δεδομένου ότι η βιομάζα αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, η συν-κάυση του γαιάνθρακα με βιομάζα μπορεί να μειώσει σημαντικά τις εκπομπές CO<sub>2</sub>. [3, 12] Η συν-κάυση βιομάζας έχει ήδη εφαρμοστεί για τη μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> και με την ορθή λειτουργία των εγκαταστάσεων μπορεί να οδηγήσει σε μείωση και των πτητικών οργανικών ενώσεων, αλλά και των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων. [21] Όσον αφορά τους υδρογονάνθρακες, είναι ενδιάμεσες μορφές του σχηματισμού του CO [22]. Οι εκπομπές μεθανίου, πτητικών οργανικών συστατικών και πολυ-αρωματικών υδρογονανθράκων είναι το αποτέλεσμα ιδιαίτερα χαμηλών θερμοκρασιών καύσης, πολύ μικρών χρόνων παραμονής ή έλλειψης διαθέσιμου οξυγόνου [22]. Οι περισσότεροι από τους εκπεμπόμενους υδρογονάνθρακες παρουσιάζουν αρνητικές επιπτώσεις, καθώς οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν ικανότητα μεταλλαξιογένεσης και είναι καρκινογόνοι. Επίσης, λόγω της κινητικότητάς τους μπορούν να μεταφερθούν άμεσα σε ποταμούς και λίμνες, απειλώντας φυτά και ζώα. Επιπλέον, πολλές χημικές ουσίες της πίσσας μπορούν να προκαλέσουν αναπνευστικές και μεταβολικές ασθένειες στα θηλαστικά [22]. Γενικότερα, η ρύπανση του αέρα σχετίζεται με εκτεταμένες αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, στη χλωρίδα και πανίδα, στα υλικά και στα μνημεία, στη ρύπανση του εδάφους, στις κλιματικές αλλαγές, στη μείωση της ορατότητας, στη μεταβολή της αλληλεπίδρασης της ηλιακής ακτινοβολίας με τη Γη, στο κόστος παραγωγής προϊόντων και σε κοινωνικο-πολιτικά θέματα. [23]

Με την καύση του γαιάνθρακα παράγονται μικρά σωματίδια και διάφοροι αέριοι ρύποι, κυρίως CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>x</sub> και NO<sub>x</sub>, σταγονίδια οργανικών ενώσεων και ιχνοστοιχεία. Όμως, με την διεργασία καθαρισμού του γαιάνθρακα μπορούν να μειωθούν οι εκπομπές σωματιδίων, καθώς και των SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, των υδρογονανθράκων και των ιχνοστοιχείων από τους λέβητες καύσης γαιάνθρακα. [22] Όσον αφορά τους γαιάνθρακες χαμηλής τάξης, η περιεκτικότητά τους σε θείο είναι χαμηλότερη, επομένως, έχουν μειωμένες εκπομπές SO<sub>2</sub>. [22]

Οι αέριες εκπομπές από την καύση της βιομάζας αποτελούνται από οξείδια του άνθρακα, ενώσεις του θείου και του αζώτου, αλογόνα, βαρέα μέταλλα, πτητικές οργανικές ενώσεις και υδρογονάνθρακες, διοξίνες και φουράνια και σωματίδια. Οι διοξίνες και τα φουράνια είναι μια ομάδα τοξικών συστατικών, η οποία μπορεί να σχηματιστεί σε πολύ μικρές ποσότητες από όλα τα καύσιμα βιομάζας τα οποία περιέχουν χλώριο. Οι εκπομπές εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες υπό τις οποίες λαμβάνει χώρα η καύση και η ψύξη των απαερίων.[22] Το CO είναι προϊόν ατελούς καύσης, μη ικανοποιητικής ανάμειξης του καυσίμου με αέρα της καύσης και πολύ βραχέων χρόνων παραμονής των καυσίμων στη ζώνη της καύσης.[21] Οι εκπομπές NO<sub>x</sub> από εφαρμογές καύσης βιομάζας είναι κυρίως αποτέλεσμα της πλήρους οξείδωσης του αζώτου του καυσίμου. Οι εκπομπές καυσίμου NO<sub>x</sub> αυξάνουν όσο αυξάνει η περιεκτικότητα του καυσίμου σε άζωτο, η αναλογία περίσσειας αέρα και η θερμοκρασία καύσης [21]. Κατά την καύση της βιομάζας, τα αλκαλικά μέταλλα και κυρίως το κάλιο απελευθερώνονται στην αέρια φάση, οδηγώντας σε ρύπανση, διάβρωση, εναπόθεση και σκωρία σε μονάδες παραγωγής ενέργειας. [13] Όλα τα καύσιμα παρθένας βιομάζας περιέχουν βαρέα μέταλλα, ακόμα και σε επίπεδο ιχνοστοιχείων (Hg, Sb, As, Cd, Cr, Co, Pb, Ni, Cu, Se). Αυτά θα παραμείνουν στην τέφρα ή θα εξατμισθούν και θα επικολληθούν στην επιφάνεια των εκπεμπόμενων σωματιδίων ή θα περιέχονται σε σωματίδια ιπτάμενης τέφρας. [21]

Οι εκπομπές σωματιδίων έχουν τη μορφή αιθάλης, εξανθρακώματος ή συμπυκνωμένων βαρέων υδρογονανθράκων (πίσσες) [21]. Ανάμεσα στις σωματιδιακές εκπομπές περιλαμβάνεται και η ιπτάμενη τέφρα, η οποία είναι αποτέλεσμα συμπαράσυρσης των σωματιδίων τέφρας και αλάτων (KCl, NaCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) στα απαέρια [21]. Η τέφρα δημιουργεί διάφορα λειτουργικά αλλά και περιβαλλοντικά προβλήματα, τα οποία μειώνουν την απόδοση των εγκαταστάσεων και αυξάνουν το κόστος διαχείρισης τους, όπως η σκωρίαση, αλλά και οι εκπομπές ρύπων λόγω της παρουσίας αλκαλίων, πυριτίου, χλωρίου και θείου. [4] Επομένως, τα στερεά απόβλητα από μια μονάδα είτε απορρίπτονται, είτε ανακυκλώνονται σε εδάφη, σε αγρούς και δάση. Η απόθεση αυτή μπορεί να οδηγήσει σε ρύπανση των επιφανειακών, αλλά και των υπόγειων υδάτων. [21] Τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται στην τέφρα ενδέχεται να αποτελέσουν σοβαρή απειλή για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, σε περίπτωση μη σωστής διαχείρισης, λόγω της πιθανής έκλυσης τους στο έδαφος και στα υπόγεια νερά. [4] Ενώ, ορισμένα θρεπτικά

συστατικά της τέφρας, όπως το Ca, Mg, N, K, P και τα ιχνοστοιχεία, μπορεί να έχουν ευεργετική δράση κατά την απόθεση τους σε εδάφη (χρήση για λίπανση εδαφών), ή ακόμα και να προκαλέσουν προβλήματα ευτροφισμού. Επομένως, είναι σημαντικό να γνωρίζουμε τα συστατικά της τέφρας, για την σωστή διαχείριση και αξιοποίηση της σε διάφορες εφαρμογές, αλλά και για την προστασία του περιβάλλοντος.[4]

Όσον αφορά στα υγρά απόβλητα από την διεργασία της καύσης, ανάλογα με την δυναμικότητα της μονάδας, τις συνθήκες λειτουργίας και το είδος της βιομάζας, μερικοί ρυπαντές των υγρών αποβλήτων βρίσκονται σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις και αποτελούν κίνδυνο για το περιβάλλον αν διοχετευθούν σε ένα ποτάμι ή μια λίμνη. [21] Κατά την διεργασία της καύσης της βιομάζας γίνεται συμπύκνωση του αερίου, μια διεργασία ανάκτησης θερμότητας με την οποία αυξάνεται η συνολική αποδοτικότητα της μονάδας. Η διεργασία συμπύκνωσης περιλαμβάνει την καθίζηση της ιπτάμενης τέφρας. Επίσης, η επαφή μεταξύ ιπτάμενης τέφρας, αερίου και νερού έχει σαν αποτέλεσμα τη διάλυση των στερεών ενώσεων στην τέφρα και την απορρόφηση αέριων συστατικών στο συμπύκνωμα. Όταν γίνεται καύση της βιομάζας με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, είναι σημαντικό να γίνει συμπύκνωση του αερίου, και αυτό γιατί το συμπύκνωμα αυτό περιέχει διάφορα επιβλαβή στοιχεία, εκ των οποίων και βαρέα μέταλλα. [21] Επιπλέον, τα υγρά απόβλητα από τα συστήματα ψύξης αυξάνουν τη θερμοκρασία των υδάτινων οικοσυστημάτων όπου εκβάλλουν, μεταβάλλοντας έτσι τη φύση των οικοσυστημάτων. Άρα, θα έχει επιπτώσεις στα ψάρια, στη μεταβολή της σύνθεσης του φυτοπλαγκτού, αλλά και στην αυξημένη ανάπτυξη νηματοειδών μικροφυκών και μουςκλιών. [21]



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **3.1 Δείγματα και Επεξεργασία**

Στην παρούσα εργασία τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν είδη βιομάζας, όπως υπολείμματα συγκομιδής από άγρια αγκινάρα και στελέχη βαμβακιού. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν στερεά αποβλητογενή καύσιμα (RDF), τα οποία προέρχονται από αστικά απορρίμματα.

Η άγρια αγκινάρα παραχωρήθηκε από το ΚΑΠΕ (Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας) και τα στελέχη βαμβακιού από τη Στερεά Ελλάδα. Τα RDF συλλέχθηκαν από το εργοστάσιο της ΔΕΔΙΣΑ (Διαδημοτική Επιχείρηση Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων). Το μίγμα αυτό περιείχε κυρίως βιοαποικοδομήσιμα οργανικά υλικά από κήπους και τρόφιμα, χαρτί έντυπο (εφημερίδες, περιοδικά) και συσκευασίας (τετραπάκ, χαρτοκιβώτια, χαρτοσακούλες) και πλαστικό (PET). Το δείγμα λιγνίτη προήλθε από το λιγνιτωρυχείο του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας, του Νοτίου Πεδίου.

Η κοκκομετρία των δειγμάτων επιλέχθηκε να είναι -250  $\mu\text{m}$ , ώστε να ελεγχθούν φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας κατά τις διεργασίες πυρόλυσης και καύσης. Αρχικά, τα δείγματα κονιοποιήθηκαν με τη χρήση μαχαιρόμυλου τύπου Pulverisette 15, της εταιρείας FRITSCH. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε κοσκίνηση σε δονούμενα κόσκινα τύπου Analyssete 3 PRO της εταιρείας FRITSCH. Στον λιγνίτη έγινε άλεση σε σπαστήρα σιαγόνων και σφαιρόμυλο. Τα δείγματα αναμείχθηκαν με τον λιγνίτη και παρασκευάστηκαν μίγματα με συμμετοχή της βιομάζας σε ποσοστό 30% κατά βάρος.

### **3.2 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων – Αναλύσεις Καυσίμου**

#### **3.2.1 Προσεγγιστική ανάλυση**

Προσδιορισμός Υγρασίας:

Σύμφωνα με τα πρότυπα CEN/TC 335 για τις βιομάζες και ASTM D1102-84 για τον λιγνίτη, ζυγίστηκε αντιπροσωπευτικό δείγμα 2g σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 0,1 mg και θερμάνθηκε για 2hr στους 110°C. Έπειτα, παρέμεινε για 30min σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας (ξηραντήρα), έως ότου απέκτησε θερμοκρασία

περιβάλλοντος και κατόπιν ζυγίστηκε ξανά. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε για όλα τα δείγματα. Η υγρασία υπολογίστηκε από τη σχέση:

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

Όπου W: αρχικό βάρος δείγματος σε γραμμάρια (g) και  $W_{110}$ : το βάρος του δείγματος στους 110° C όπου έχει απολέσει την υγρασία του (g)

Προσδιορισμός Τέφρας:

Ο προσδιορισμός της τέφρας πραγματοποιήθηκε κατά τα πρότυπα EN 14775 για τα υλικά βιομάζας και ASTM D1102-84 για τον λιγνίτη, σύμφωνα με τα οποία για κάθε ξηρό δείγμα (110° C) κάηκε σε θερμοκρασία 550° C και 900° C, αντίστοιχα. Έπειτα, η τέφρα που παράχθηκε μεταφέρθηκε σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έως ότου να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα ζυγίστηκε ξανά. Ο υπολογισμός της τέφρας δίνεται από τη σχέση:

$$\text{Τέφρα (\% επί ξηρού)} = \frac{\text{τελικό βάρος}}{\text{ξηρό βάρος}} * 100 \quad (3.2)$$

Προσδιορισμός Πτητικών Συστατικών:

Για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών, πραγματοποιήθηκαν πειράματα πυρόλυσης με χρήση του θερμοζυγού TGA-6 της εταιρείας Perkin Elmer. Στον υποδοχέα του θερμοζυγού τοποθετήθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα (περίπου 25 mg) από κάθε δείγμα. Στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξήθηκε σταδιακά μέχρι τους 110° C, όπου και διατηρήθηκε για 15 min, έως ότου το δείγμα έχασε όλη του την υγρασία. Κατόπιν, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 850° C, όπου και παρέμεινε για 10 λεπτά. Το ποσοστό των πτητικών συστατικών υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$\text{Πτητικά (\% επί ξηρού)} = \frac{W_{110} - W_{850}}{W_{110}} * 100 \quad (3.3)$$

Όπου  $W_{110}$ : το βάρος του δείγματος στους 110° C και  $W_{850}$ : το τελικό βάρος του δείγματος στους 850° C.

Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα:

Το ποσοστό μόνιμου άνθρακα για κάθε δείγμα υπολογίστηκε μέσω της σχέσης:

*Μόνιμος άνθρακας (% επί ξηρού)= 100- Τέφρα (% επί ξηρού)- Πτητικά (% επί ξηρού)*

### 3.2.2 Στοιχειακή ανάλυση

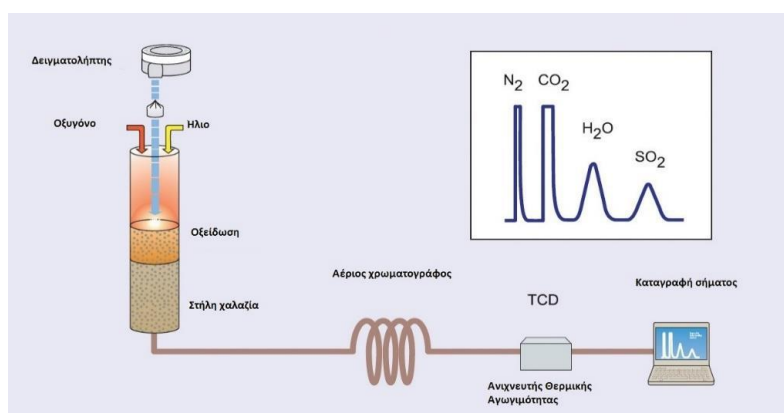
Προσδιορισμός άνθρακα (C), υδρογόνου (H), αζώτου (N), θείου (S) και οξυγόνου (O):

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων C,H,N,S έγινε με τη χρήση του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή, τύπου Flash 200 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific (Σχήμα 3.1), στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.



**Σχήμα 3.1:** Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής Flash 200 Series, της εταιρείας ThermoFisher Scientific.

Ο αναλυτής (Σχήμα 3.2) αποτελείται από αναλυτικό ζυγό τύπου XP6 και αυτόματο δειγματολήπτη, τύπου MAS 200R, συνδεδεμένο με στήλη χαλαζία. Η στήλη χαλαζία βρίσκεται σε φούρνο θερμοκρασίας 900°C ηλίου (He) και είναι συνδεδεμένη με αέριο χρωματογράφο. Ο αναλυτής λειτουργεί στα 220 V και 50Hz.



**Σχήμα 3.2:** Διάταξη λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή

Ο στοιχειακός αναλυτής περιέχει ένα φούρνο καύσης, ο οποίος διατηρείται κατά την ανάλυση σε θερμοκρασία 900 °C. Στο φούρνο καύσης υπάρχει στήλη από χαλαζία, η οποία περιέχει δυο καταλύτες, που διευκολύνουν διαδοχικά την οξείδωση και την αναγωγή του στερεού δείγματος. Το οξειδωτικό τμήμα αποτελείται από CuO και το αναγωγικό τμήμα από Cu.

Κατά την οξείδωση, στο οξειδωτικό τμήμα του φούρνου (CuO) επιτυγχάνονται στιγμιαίες θερμοκρασίες περίπου ίσες με 1800°C. Στη θερμοκρασία αυτή, το στερεό δείγμα οξειδώνεται πλήρως στα αέρια CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> και SO<sub>3</sub>. Στη συνέχεια, τα αέρια αυτά εισέρχονται δια μέσω της αναγωγικής ζώνης (Cu), στην οποία τα NO<sub>x</sub> ανάγονται σε N<sub>2</sub> και το SO<sub>3</sub> ανάγεται σε SO<sub>2</sub>.

Το ποσοστό του οξυγόνου υπολογίστηκε από τη διαφορά των C, H, N, S συμπεριλαμβανομένου του ποσοστού της τέφρας επί ξηρού, από το 100, όπως φαίνεται στην σχέση:

$$O(\% \text{ επί ξηρού}) = 100 - [C\% + H\% + N\% + S\% + \text{τέφρα } \%] \quad (3.4)$$

Η σχέση αυτή ισχύει με την παραδοχή ότι στα δείγματα είτε δεν περιέχονταν ποσότητες άλλων στοιχείων, είτε οι ποσότητες αυτές ήταν αμελητέες.

### 3.2.3. Θερμογόνος δύναμη

Ο προσδιορισμός της ανώτερης θερμογόνου δύναμης έγινε με τη χρήση της παρακάτω συσχέτισης:

$$HHV = [(33,5 (C) + 142,3 (H) - 15,4 (O) - 14,5 (N)] * 10^{-2} \quad (MJ/Kg) [16] \quad (3.5)$$

όπου C, H, O, N: οι ποσότητες άνθρακα, υδρογόνου, οξυγόνου και αζώτου επί ξηρού άνευ τέφρας, αντίστοιχα, που υπάρχουν στο δείγμα.

### 3.3 Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση TGA/DTG

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση δειγμάτων με θερμοζυγό (thermogravimetry-TGA), αποτελεί ένα κλάδο της οικογένειας των θερμικών μεθόδων ανάλυσης. Σκοπός των πειραμάτων που γίνονται με την TGA ανάλυση είναι η προσεγγιστική ανάλυση του δείγματος, μέσω πυρόλυσης και καύσης του εξανθρακωμάτος σε σύστημα θερμοζυγού, καθώς και ο προσδιορισμός των χαρακτηριστικών παραμέτρων της

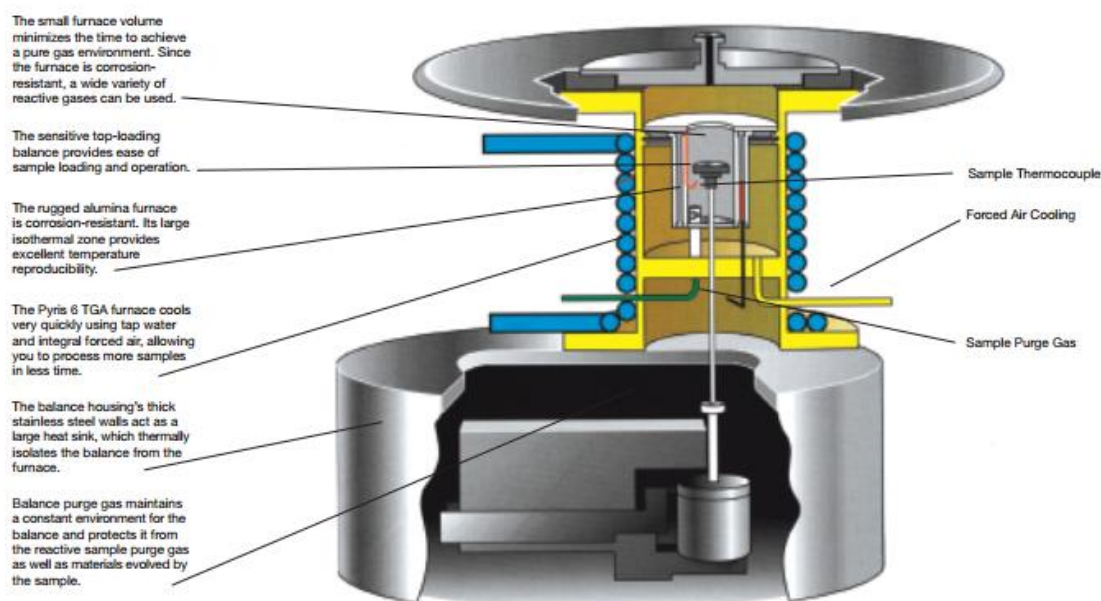
πυρόλυσης και της καύσης, τόσο για τα υλικά βιομάζας και τους λιγνίτες, όσο και για τα μίγματα τους.

### 3.3.1. Περιγραφή συστήματος θερμοζυγού

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του θερμοζυγού τύπου TGA 6, της εταιρίας PerkinElmer (Σχήμα 3.3) στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Στο Σχήμα 3.4 απεικονίζονται τα κύρια μέρη του θερμοζυγού που είναι το σύστημα θέρμανσης, ψύξης και σύστημα μέτρησης του σήματος, ο φούρνος και ο ηλεκτρονικός θερμοζυγός.



Σχήμα 3.3: Θερμοζυγός Pyris 6 TGA, εταιρίας PerkinElmer



Σχήμα 3.4: Διάγραμμα της συσκευής του θερμοζυγού [39]

Η θερμοκρασιακή κλίμακα λειτουργίας του φούρνου κυμαίνεται από 0 έως 1000°C, με ακρίβεια 2°C, ενώ ο ρυθμός θέρμανσης μπορεί να τεθεί από 0 έως 100°C/min. Η θέρμανση του δείγματος πραγματοποιείται με συνδυασμό ακτινοβολίας και βεβιασμένης κυκλοφορίας, μέσω του φέροντος αερίου που διασχίζει το χώρο. Η διάταξη του συστήματος θέρμανσης περιβάλλεται από έναν σωλήνα που βρίσκεται γύρω από τον φούρνο, χρησιμοποιώντας νερό ως ψυκτικό μέσο. Το σύστημα είναι θερμικά μονωμένο και συνδέεται με το σύστημα μέτρησης σήματος, το οποίο αποτελείται από ένα ηλεκτρονικό μικροζυγό.

Για την εκτέλεση του πειράματος, το δείγμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα και έπειτα στον υποδοχέα μέσα στο φούρνο. Ο υποδοχέας συνδέεται με το ζυγό, μέσω ενός βραχίονα με δύο μέρη, ο οποίος αντισταθμίζεται από ένα απόβαρο. Ο βραχίονας στηρίζεται σε ηλεκτρικό πηνίο, που βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο. Η θέση του υπολογίζεται από ένα οπτικό αισθητήρα και οποιαδήποτε εκτροπή προκαλεί παροχή ρεύματος στο πηνίο (ρευματοδότηση του πηνίου). Η σχετική αλλαγή θέσης του βραχίονα, σε σχέση με τη θέση αναφοράς, προσδιορίζει τη μέτρηση της μάζας του δείγματος.

Ο μικροζυγός και το σύστημα θέρμανσης είναι συνδεδεμένα με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Έτσι καταγράφεται το σήμα από το μικροζυγό και ελέγχει τη λειτουργία του θερμοζυγού και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν με τη βοήθεια του λογισμικού Pyris, της PerkinElmer έχουν μορφή γραφημάτων.

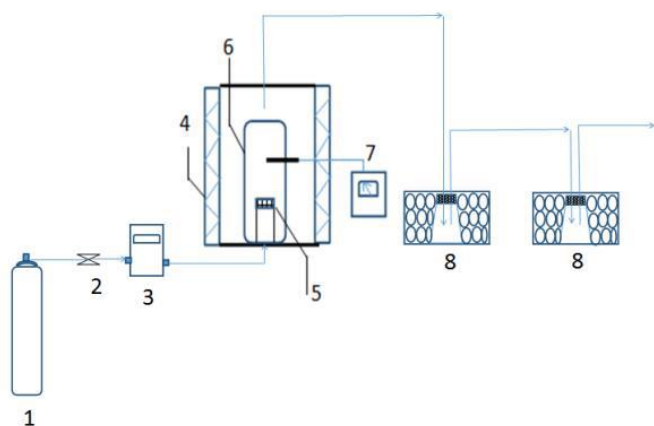
Στα γραφήματα απεικονίζεται η μάζα (TG καμπύλες) και ο ρυθμός μεταβολής της μάζας (DTG καμπύλες) του δείγματος, συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου ανάλυσης. Τα αέρια που εισέρχονται στο θερμοζυγό μπορεί να είναι αέρας, άζωτο, ευγενές αέριο (ήλιο, αργό) κι άλλα αέρια, ανάλογα με το είδος της αντίδρασης που θέλουμε να πραγματοποιηθεί. Επίσης, τα αέρια χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- Στα αέρια της ατμόσφαιρας της αντίδρασης (αέρας αν πρόκειται για καύση ή άζωτο αν πρόκειται για πυρόλυση).
- Στο φέρον αέριο απομάκρυνσης των προϊόντων (ήλιο, αργό ή άζωτο). Εισέρχονται από το κάτω τμήμα του θερμοζυγού.

### 3.3.2 Πειραματική διαδικασία ήπιας πυρόλυσης

Τα πειράματα για την ήπια πυρόλυση των υλικών βιομάζας πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο μηχανολογικός εξοπλισμός που πραγματοποιήθηκε ήταν αντιδραστήρας πυρόλυσης στερεάς κλίνης.

Η στερεά κλίνη, αποτελείται από έναν κυλινδρικό αντιδραστήρα εσωτερικής διαμέτρου 7cm και ύψους 13cm κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα, που σφραγίζεται με καπάκι και ειδική πυράντοχη φλάντζα. Η συσκευή φέρει δύο οπές. Στην πρώτη συνδέεται ο σωλήνας εισόδου αερίου αζώτου, ενώ στη δεύτερη το αντίστοιχο του θερμοστοιχείου, για να υπάρχει διαρκής έλεγχος της εσωτερικής θερμοκρασίας της κλίνης και των επιμέρους θερμοκρασιών της (στη βάση του αντιδραστήρα πυρόλυσης και στο μέσον). Στο καπάκι υπάρχει μια οπή που εξυπηρετεί στη διαφυγή των πτητικών συστατικών, τα οποία απομακρύνονται μέσω ενός μεταλλικού σωλήνα εξόδου, ο οποίος με τη σειρά του είναι συνδεδεμένος με ένα πλαστικό σωλήνα. Τα επί μέρους τμήματα του εξοπλισμού παρουσιάζονται στην Σχήμα 3.5.



**Σχήμα 3.5:** Σχηματική απεικόνιση της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την πυρόλυση των δειγμάτων

όπου: 1. Φιάλη φέροντος αερίου  $N_2$ , 2. Βαλβίδα ελέγχου ροής, 3. Μετρητής ροής, 4. Προγραμματιζόμενος φούρνος, 5. Δείγμα, 6. Αντιδραστήρας, 7. Θερμοστοιχείο με δείκτη, 8. Παγόλουτρο

Αντιπροσωπευτική ποσότητα βιομάζας της τάξεως 15-20 g τοποθετήθηκε σε μία διάτρητη επιφάνεια, η οποία ήταν τοποθετημένη επάνω σε μεταλλική βάση εντός του αντιδραστήρα. Κατόπιν, ο αντιδραστήρας σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε μέσα στο φούρνο. Το αέριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν άζωτο και η εισαγωγή του έγινε με ρύθμιση και εξασφάλιση σταθερής ροής με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού ροόμετρου, στα 200 mL/min, ώστε να επιτευχθούν συνθήκες σταθερής κλίνης μέσα στον αντιδραστήρα.

Ο αντιδραστήρας συνδέθηκε με αγωγό συνεχούς ροής αζώτου για 30min, για την επικράτηση συνθηκών απουσίας οξυγόνου. Μετά το πέρας των 30min, ο πλαστικός σωλήνας εξόδου των αερίων βυθίστηκε σε διάλυμα ισοπροπανόλης, που χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης των συμπυκνώσιμων συστατικών, ευρισκόμενη εντός παγόλουτρου. Παράλληλα, ξεκίνησε η διαδικασία της πυρόλυσης με την εισαγωγή του αντιδραστήρα εντός του θερμοπρογραμματιζόμενου κλιβάνου, ο οποίος είχε τεθεί σε λειτουργία για προκαθορισμένη θερμοκρασία με ρυθμό αύξησης 10°C/min. Όταν η θερμοκρασία έφτασε την τελική της τιμή, 280°C παρέμεινε σταθερή για χρόνο παραμονής 30min, μέχρι το σβήσιμο του φούρνου. Τέλος, τα εξανθρακώματα που παράχθηκαν αφαιρέθηκαν από τον αντιδραστήρα και αποθηκεύτηκαν για περαιτέρω χρήση.

### **3.3.3 Πειραματική διαδικασία καύσης**

Πριν την εκτέλεση των πειραμάτων θερμοβαρυτικής ανάλυσης έπρεπε να προσδιοριστούν βασικοί παράμετροι. Η πρώτη βασική παράμετρος που έπρεπε να ληφθεί υπόψη είναι η κοκκομετρία του δείγματος, διότι όσο πιο μικρή είναι η κοκκομετρία, τόσο πιο μεγάλος ο λόγος επιφάνειας προς όγκο, καθιστώντας ταχύτερη και πληρέστερη τη διαδικασία της καύσης. Ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας ήταν η πυκνότητα του δείγματος στον δειγματοφορέα. Η αραιή τοποθέτηση του δείγματος επιφέρει μείωση της θερμικής αγωγιμότητας, λόγω ύπαρξης θυλάκων αέρα μεταξύ στρωμάτων του υλικού, με αποτέλεσμα να υπάρξουν αποκλίσεις μεταξύ θερμοκρασίας δείγματος και θερμοκρασίας φούρνου και την ανομοιόμορφη κατανομή μέσα στο δείγμα. Με την πυκνή τοποθέτηση του υλικού εμποδίζεται η έξοδος των εκλυόμενων αερίων, προκαλώντας θερμοκρασιακή μετατόπιση της TG καμπύλης. Τέλος μικρές μάζες δειγμάτων (15-20 mg), με μεγέθη κόκκων μικρότερα των 250  $\mu\text{m}$ , είναι κατάλληλες για να χρησιμοποιηθούν στα πειράματα.



Στο θερμοζυγό εκτελέστηκαν πειράματα πυρόλυσης και καύσης. Για την εκτέλεση των πειραμάτων πυρόλυσης διοχετεύτηκε στο φούρνο, αέριο άζωτο, ενώ για την καύση διοχετεύτηκε αέρας, και στις δύο περιπτώσεις με ρυθμό ροής 35 ml/min. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το άζωτο για τον έλεγχο της ατμόσφαιρας στο εσωτερικό του φούρνου, καθώς και την απομάκρυνση των πτητικών αερίων προϊόντων από το χώρο της αντίδρασης, για την ελαχιστοποίηση των δευτερογενών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των αερίων προϊόντων και του θερμού στερεού. Κάθε δείγμα παρέμεινε στους 30°C για 1 min και μετά η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 110°C με ρυθμό 10°C/min με παραμονή 15min για την απομάκρυνση της υγρασίας. Κατόπιν η θερμοκρασία αυξήθηκε από τους 110°C στους 850°C με σταθερό ρυθμό 10°C/min και παρέμεινε σε αυτή την τιμή για 10min.

### 3.3.4 Επεξεργασία θερμογραφημάτων

Τα θερμογραφήματα TGA αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό των σχετικών παραμέτρων καύσης, όπως την θερμοκρασία ανάφλεξης ( $T_i$ ) και την τελική ( $T_f$ ) θερμοκρασία καύσης, την μέγιστη θερμοκρασία  $T_{max}$  και τον μέγιστο ρυθμό απώλειας βάρους ( $R_{max}$ ).

Επομένως, από την επεξεργασία των θερμογραφημάτων καύσης, υπολογίστηκαν τα εξής χαρακτηριστικά της καύσης:

α) Ο μέγιστος ρυθμός –  $R_{max}$  της αντίδρασης, ο οποίος αντιστοιχεί στην τιμή του ακρότατου σημείου της DTG καμπύλης, διαιρεμένος με την ξηρή μάζα του δείγματος (1/min).

β) Η θερμοκρασία –  $T_{max}$  (°C), η οποία αντιστοιχεί στο μέγιστο ρυθμό της αντίδρασης ( $R_{max}$ ).

γ) Η θερμοκρασία έναρξης –  $T_i$  (°C) της καύσης (ανάφλεξη δείγματος), η οποία αντιστοιχεί στο σημείο τομής δύο εφαπτομένων της TG καμπύλης: της εφαπτομένης στο σταθερό τμήμα της καμπύλης μάζας - θερμοκρασίας, όπου το δείγμα έχει απαλλαγεί από υγρασία και της εφαπτομένης στο σημείο εκείνο της καμπύλης που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία της πρώτης κορυφής της καμπύλης DTG.

δ) Η θερμοκρασία λήξης –  $T_f$  (°C) της καύσης, η οποία αντιστοιχεί στο σημείο όπου η καμπύλη μάζας – θερμοκρασίας έχει σταθεροποιηθεί.

ε) Η αντιδραστικότητα ( $R_f$ ) υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$R_f = R_{max}/(T_{max}) \times 100$$

Όπου το  $R_{\max}$  υπολογίζεται σε ( $\% \text{ min}^{-1}$ ) και το  $T_{\max}$  σε  $^{\circ}\text{K}$

### 3.4 Κινητικό Μοντέλο

#### 3.4.1 Μαθηματική θεμελίωση μοντέλου

Σύμφωνα με το μοντέλο των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων για την κινητική της καύσης της βιομάζας, η συνολική αντίδραση 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 καύση αποδομούνται σε ορισμένα εύρη θερμοκρασιών. Ορίζοντας ως μετατροπή του ψευδοσυστατικού  $i$ ,

$$\alpha_i = \frac{m_{0i} - m_i}{m_{0i} - m_{comb_i}} \quad \text{με} \quad 0 < \alpha_i < 1$$

όπου:

$m_i$ : η μάζα του ψευδοσυστατικού τη χρονική στιγμή  $t$

$m_{0i}$ : η αρχική μάζα του ψευδοσυστατικού  $i$

$m_{comb_i}$ : η τελική μάζα του ψευδοσυστατικού  $i$

άρα, ο συνολικός ρυθμός μεταβολής μάζας της βιομάζας για  $N$  αντιδράσεις μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\frac{d(\frac{m}{m_0})}{dt} = - \sum_{i=1}^N c_i * \frac{d\alpha_i}{dt}, i=1,2,3,\dots,N\{1\}$$

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

$$\frac{m(t)}{m_0} = 1 - \sum_{i=1}^N c_i * \alpha_i, \quad i=1,2,3,\dots,N\{2\}$$

όπου:

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

$m_0$ : η αρχική μάζα της βιομάζας

$$c_i = \frac{m_{0i} - m_{comb_i}}{m_0}, \text{ ο στοιχειομετρικός συντελεστής που εκφράζει το κλάσμα των}$$

αερίων που παράγονται κατά την αποδόμηση του ψευδοσυστατικού  $i$ .

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

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = A_i * \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) * (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad \{3\}$$

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 {3} επιλύεται, ώστε να υπολογιστεί η μετατροπή ως συνάρτηση της θερμοκρασίας:

$$\alpha_i = 1 - e^{-\frac{A_i}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_i}{RT}} dT}, \text{ για } n_i = 1 \quad \{4\}$$

και

$$\alpha_i = 1 - [1 - (1 - n_i) * \frac{A_i}{\beta} * \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_i}{RT}} dT]^{\frac{1}{1-n_i}}, \text{ για } n_i \neq 1 \quad \{5\}$$

Βάσει των εξισώσεων {1}, {2}, {4} και {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.

### 3.4.2 Αλγόριθμος και μεθοδολογία προσδιορισμού κινητικών παραμέτρων

Οι πειραματικές συνθήκες (θερμοκρασία, χρόνος, ρυθμός θέρμανσης), καθώς και τα πειραματικά δεδομένα (μάζα, ρυθμός μεταβολής μάζας), αποτελούν μεταβλητές εισόδου στον αλγόριθμο του μοντέλου. [39]

Σημαντικά ζητήματα κατά την ανάπτυξη του αλγορίθμου του μοντέλου των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων είναι [39]:

- I. 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, εξαγωγή των βέλτιστων τελικών κινητικών παραμέτρων, έπειτα από την προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Για το σκοπό της εύρεσης κατάλληλων αρχικών τιμών, το συνολικό διάστημα των πειραματικών δεδομένων καύσης χωρίζεται διακριτά σε θερμοκρασιακές περιοχές/ζώνες, και σε κάθε

περιοχή εφαρμόζεται γραμμική παλινδρόμηση στα πειραματικά δεδομένα  $\frac{d(m/m_0)}{dt}$ ,  $\frac{1}{T}$  για τον υπολογισμό αρχικών τιμών για τα  $E_i$ ,  $A_i$ , εφόσον η αντίδραση κινητικής υποτίθεται ως πρώτης τάξης. 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 δυνατότητα αυτή, αλλαγής από το χρήστη του λογισμικού στα εύρη των θερμοκρασιακών περιοχών, επιτρέπει την γρήγορη 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.

- II. Η επίλυση του θερμοκρασιακού ολοκληρώματος: το θερμοκρασιακό ολοκλήρωμα  $\int_{T_0}^T e^{-\frac{E_i}{RT}} dT$  των εξισώσεων {4} και {5} δεν επιδέχεται αναλυτική επίλυση και υπολογίζεται αριθμητικά.
- III. Η ελαχιστοποίηση του σφάλματος πειραματικών και υπολογισμένων σημείων, για τον υπολογισμό των βέλτιστων κινητικών παραμέτρων.

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

$$Deviation(\%) = 100 * \frac{\sqrt{\frac{O.F}{(Z-N)}}}{\max(-\frac{d(\frac{m}{m_0})}{dt})^{exp}} \{6\}$$

όπου:

OF: η αντικειμενική συνάρτηση

Z: ο αριθμός των πειραματικών σημείων

N: ο αριθμός των παραμέτρων του μοντέλου προς ρύθμιση

Ο αλγόριθμος για την ελαχιστοποίηση και τον υπολογισμό των τελικών κινητικών παραμέτρων: Ελέγχθηκε, ως προς την αποτελεσματικότητα και την

ταχύτητα κατά τη διαδικασία της ελαχιστοποίησης της αντικειμενικής συνάρτησης, ο αλγόριθμος βελτιστοποίησης. Ο αλγόριθμος αυτός χρησιμοποιεί παραγωγή για την αντικειμενική συνάρτηση και είναι ο “generalized reduced gradient (GRG2)” της μεθόδου Solver του Microsoft Excel©.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

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

### 4.1. Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων Λιγνίτη και Βιομάζας

Στον Πίνακα 4.1. παρουσιάζονται η προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση των αρχικών δειγμάτων βιομάζας (άγρια αγκινάρα, στελέχη βαμβακιού και αποβλητογενή καύσιμα) και λιγνίτη (Νοτίου Πεδίου).

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

Δείγμα	Προσεγγιστική Ανάλυση			Στοιχειακή Ανάλυση					
	Πτητικά	Μόνιμος Άνθρακας	Τέφρα	C	H	N	O	S	ΑΘΔ* (MJ/kg)
Άγρια Αγκινάρα (ΑΓΚ)	71.0	13.3	15.7	41.2	6.1	2.8	34	0.2	20.2
Στελέχη Βαμβακιού (BA)	78.5	8.6	8.9	45.5	6.5	2.2	36.7	0.2	20.8
Αποβλητογενή καύσιμα (RDF)	71.7	21.1	7.2	45.9	6.8	1.3	38.8	-	20.8
Λιγνίτης Νοτίου Πεδίου (ΝΠΛ)	60.6	24.8	14.6	51.1	5.5	1.6	26.7	0.5	25

\*Ανώτερη θερμογόνος δύναμη σε ξηρή βάση άνευ τέφρας

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 4.1, τα δείγματα της βιομάζας έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά από τον λιγνίτη, που σημαίνει ότι οι βιομάζες καίγονται και αναφλέγονται ευκολότερα.

Όσον αφορά τα ποσοστά του μόνιμου άνθρακα, φαίνεται ότι στις βιομάζες το ποσοστό είναι μικρότερο από το αντίστοιχο του λιγνίτη, εκτός από τα αποβλητογενή καύσιμα τα οποία εμφανίζουν ποσοστό παραπλήσιο με του Λιγνίτη Νοτίου Πεδίου. Επίσης, τα ποσοστά τέφρας των βιομαζικών υλικών βρίσκονται σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με του λιγνίτη με εξαίρεση την άγρια αγκινάρα.

Ως προς τη στοιχειακή ανάλυση, για τα βιομαζικά υλικά άγριας αγκινάρας και στελέχη βαμβακιού, το ποσοστό του αζώτου υπερβαίνει την τιμή του 2%. Η τιμή

αυτή είναι οριακή για την πιθανότητα ύπαρξης εκπομπών ενώσεων αζώτου σε θερμικές διεργασίες (πυρόλυση, καύση). Αντίθετα, τα ποσοστά του θείου σε όλα τα δείγματα είναι αμελητέα και έτσι δεν προβλέπεται να δημιουργηθούν προβλήματα εκπομπών SO<sub>x</sub>.

Ο άνθρακας και το υδρογόνο συνεισφέρουν θετικά στη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου, εν αντιθέσει με το οξυγόνο και την τέφρα. Η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη των βιομαζικών υλικών σε ξηρή βάση άνευ τέφρας είναι λίγο μικρότερη από αυτή του λιγνίτη.

#### 4.2 Χαρακτηρισμός Βιομάζας μετά από Ήπια Πυρόλυση

Στον Πίνακα 4.2. παρουσιάζονται η προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων βιομάζας μετά από ήπια πυρόλυση, σε θερμοκρασία 280°C.

**Πίνακας 4.2.** Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση πυρολυμένης βιομάζας (% επί ξηρού)

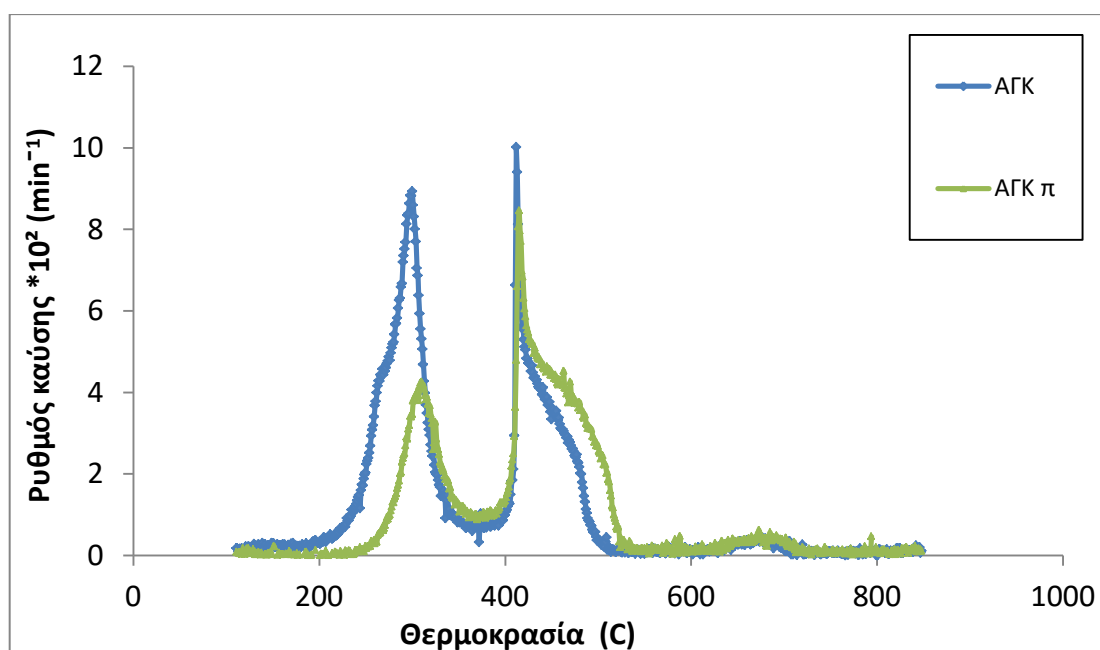
Δείγμα	Προσεγγιστική Ανάλυση			Στοιχειακή Ανάλυση					
	Πτητικά	Μόνιμος Άνθρακας	Τέφρα	C	H	N	O	S	ΑΘΔ (MJ/kg)
ΑΓΚπ	61	20	19	45.1	4.7	2.7	28.2	0.3	22.1
ΒΑπ	73.0	17.0	10.0	51.5	5.6	2.4	30.2	0.3	22.9
RDFπ	68.0	24.0	8.0	51.3	5.4	1.5	33.8	-	21.6

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.2, μετά την ήπια πυρόλυση στα δείγματα βιομάζας, μειώθηκε η περιεκτικότητα τους σε πτητικά συστατικά, ενώ αυξήθηκε η περιεκτικότητα τους σε μόνιμο άνθρακα. Το ποσοστό αζώτου είναι πάνω από 2%, γεγονός που μας ανησυχεί για εκπομπές NO<sub>x</sub>, εκτός από την περίπτωση του RDF που είναι μικρότερο του 2%. Το ποσοστό του θείου θεωρείται αμελητέο. Σε σύγκριση με τη στοιχειακή ανάλυση των αρχικών δειγμάτων, δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη διαφορά στα ποσοστά αζώτου και θείου. Πρέπει όμως να επισημανθεί η μείωση στα ποσοστά στοιχειακού οξυγόνου και η αύξηση του άνθρακα που παρατηρείται στα πυρολυμένα δείγματα σε σχέση με τα αρχικά δείγματα, έχοντας ως αποτέλεσμα, μετά την ήπια πυρόλυση η ανώτερη θερμογόνος δύναμη όλων των δειγμάτων να αυξηθεί.

### 4.3. Καύση Αρχικών και Πυρολυμένων Δειγμάτων

#### 4.3.1. Χαρακτηριστικές παράμετροι θερμικής ανάλυσης

Τα προφίλ DTG καύσης των βιομαζικών υλικών παρουσιάζονται στα παρακάτω Σχήματα 4.1-4.3. Σε αυτά τα προφίλ, παρατηρείται ότι οι DTG καμπύλες χωρίζονται σε δύο στάδια, το πρώτο σε εύρος μεταξύ 200-370°C και το δεύτερο σε εύρος 400-520°C. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες [17,18,19,20], η απώλεια μάζας κατά την διάρκεια του πρώτου σταδίου οφείλεται στην συνολική αποσύνθεση της ημι-κυτταρίνης, σχεδόν σε όλη την αποσύνθεση της κυτταρίνης και στην μερική αποσύνθεση της λιγνίνης. Το μεγαλύτερο μέρος των πτητικών συστατικών εκλύεται και καίγεται κατά την διάρκεια αυτού του σταδίου. Το δεύτερο στάδιο αποδίδεται κυρίως στην αποσύνθεση της λιγνίνης, το οποίο είναι το λιγότερο αντιδραστικό συστατικό και αντιστοιχεί στην καύση των δευτερογενών αερίων και του εξανθρακώματος. Όπως φαίνεται από τα παρακάτω διαγράμματα, η πρώτη κορυφή της αγκινάρας ήταν πολύ χαμηλότερη από αυτές του βαμβακιού και του RDF, δηλώνοντας πιθανόν μικρότερη περιεκτικότητά σε ημικυτταρίνη και κυτταρίνη.

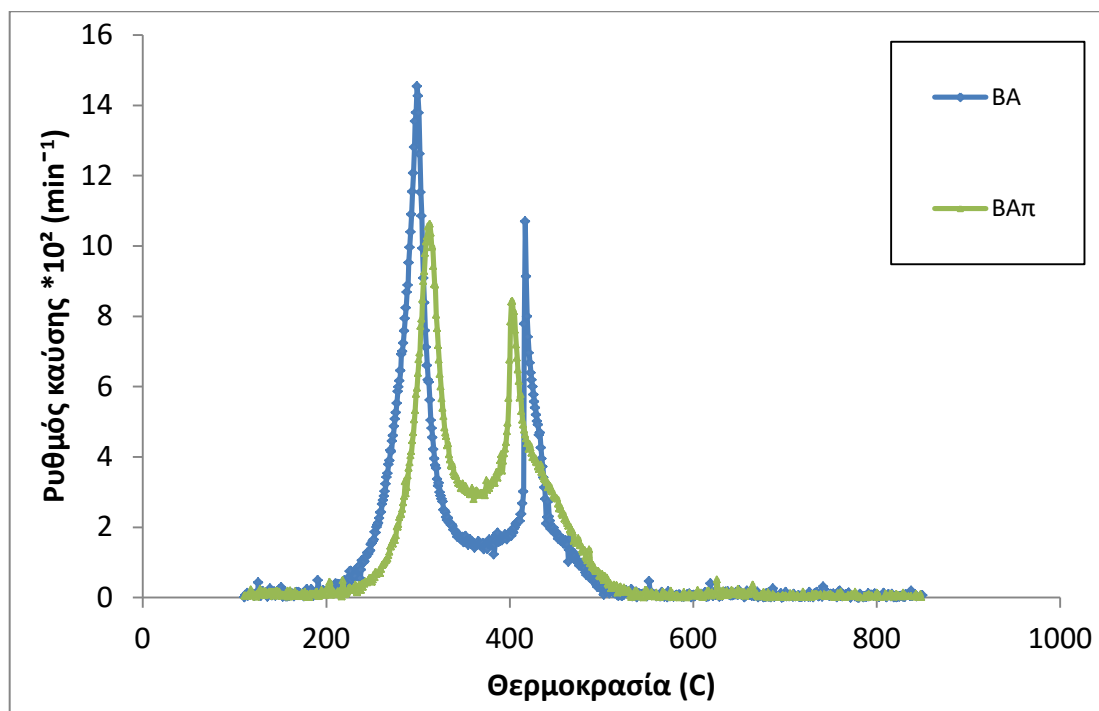


**Σχήμα 4.1.** Διάγραμμα DTG καμπύλης του αρχικού και πυρολυμένου δείγματος αγκινάρας.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.1 παρουσιάζεται ο ρυθμός καύσης σε σχέση με τη θερμοκρασία, του αρχικού δείγματος άγριας αγκινάρας και του δείγματος της

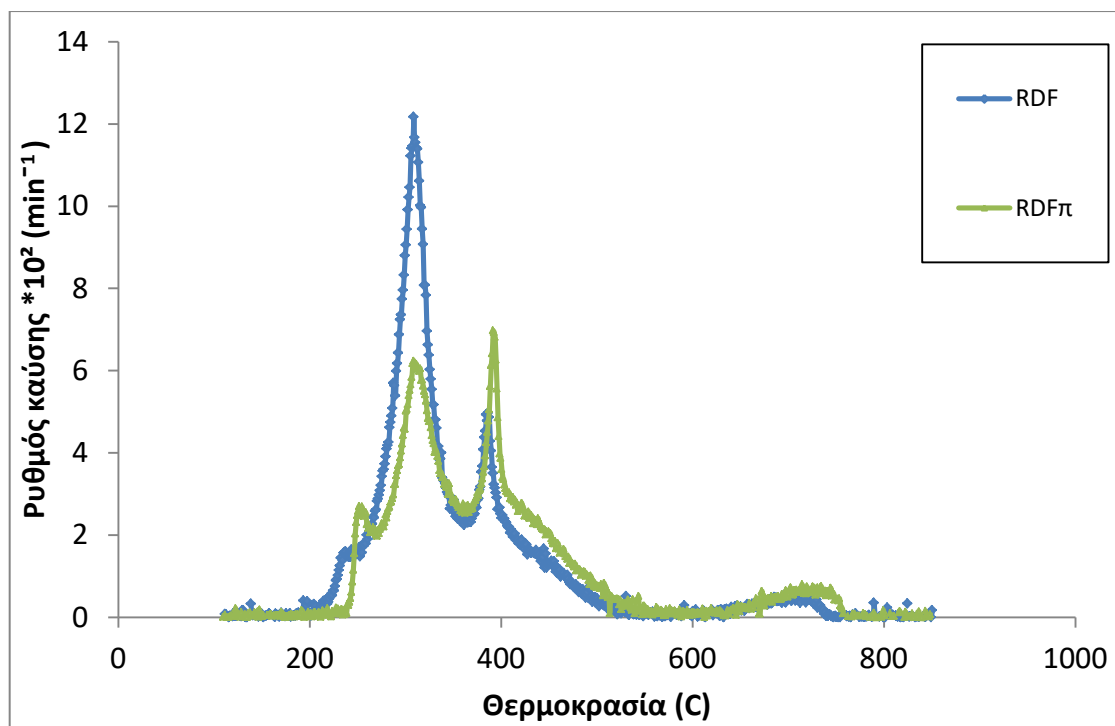


πυρολυμένης άγριας αγκινάρας. Και στα δυο δείγματα παρατηρούνται δυο κορυφές. Στην πρώτη κορυφή παρατηρείται μετατόπιση του προφίλ της πυρολυμένης άγριας αγκινάρας δεξιά σε υψηλότερη θερμοκρασία, κατά 50°C. Στην δεύτερη κορυφή παρατηρείται μια μικρή μετατόπιση του προφίλ της πυρολυμένης άγριας αγκινάρας προς τα δεξιά κατά 10°C περίπου. Από τα δύο δείγματα, το αρχικό δείγμα φαίνεται να έχει μεγαλύτερο ρυθμό καύσης, λόγω της υψηλότερης περιεκτικότητας του δείγματος σε πτητικά συστατικά.



**Σχήμα 4.2.** Διάγραμμα DTG καμπύλης του αρχικού και πυρολυμένου δείγματος βαμβακιού.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.2 παρουσιάζεται ο ρυθμός καύσης σε σχέση με τη θερμοκρασία, του αρχικού δείγματος από στελέχη βαμβακιού και του αντίστοιχου πυρολυμένου δείγματος. Το αρχικό δείγμα φαίνεται να έχει μεγαλύτερο ρυθμό καύσης, λόγω της υψηλότερης περιεκτικότητας σε πτητικά συστατικά. Και στα δυο δείγματα παρατηρούνται δυο κορυφές. Στην πρώτη κορυφή παρατηρείται μετατόπιση του προφίλ του πυρολυμένου δείγματος δεξιά σε υψηλότερη θερμοκρασία, κατά 20°C. Αντίθετα, στην δεύτερη κορυφή το αρχικό δείγμα έχει μέγιστο ρυθμό καύσης σε υψηλότερη θερμοκρασία.



**Σχήμα 4.3.** Διάγραμμα DTG καμπύλης του αρχικού και πυρολυμένου δείγματος RDF.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.3 παρουσιάζεται ο ρυθμός καύσης σε σχέση με τη θερμοκρασία, του αρχικού δείγματος RDF και του πυρολυμένου RDF. Το RDF είναι πιο ετερογενές υλικό από τα προηγούμενα δύο βιομαζικά υλικά, επομένως παρουσιάζει περισσότερες κορυφές. Στο αρχικό δείγμα RDF παρατηρούνται τέσσερις κορυφές μεταξύ 220°C-260°C, 270°C-380°C, 380°C- 500°C και 650°C-750°C περίπου. Στο πυρολυμένο δείγμα RDF παρουσιάζεται μια μικρή μετατόπιση των κορυφών σε υψηλότερη θερμοκρασία, κατά 10°C περίπου. Και σε αυτό το δείγμα βιομάζας, φαίνεται ότι μετά την πυρόλυση του αρχικού δείγματος, μειώνεται ο ρυθμός καύσης λόγω της απώλειας πτητικών συστατικών.

Στον Πίνακα 4.3. παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των αρχικών και των πυρολυμένων δειγμάτων βιομάζας.

**Πίνακας 4.3.** Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης αρχικών και πυρολυμένων δειγμάτων.

Δείγμα	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	R <sub>max</sub> *10 <sup>2</sup> (min <sup>-1</sup> )	R <sub>f</sub> *10 <sup>2</sup> (%/min°K)	T <sub>f</sub> (°C)
ΑΓΚ	149	412	10.2	5.1	700
ΑΓΚπ	220	415	8.4	5	726
ΒΑ	206	299	14.5	5	521
ΒΑπ	220	312	10.6	8	540
RDF	180	308	12.2	7.5	730
RDFπ	220	391	6.9	5.6	755

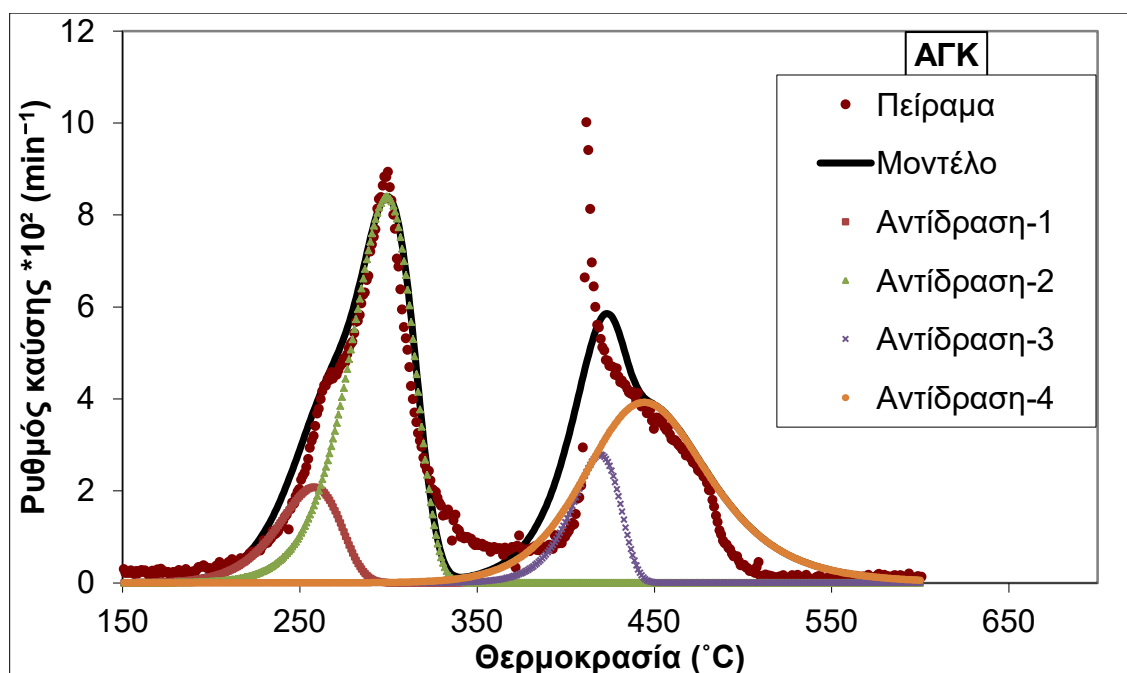
Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των αρχικών και των πυρολυμένων δειγμάτων. Παρατηρείται ότι η θερμοκρασία ανάφλεξης (T<sub>i</sub>) για τα αρχικά δείγματα κυμαίνεται μεταξύ των 149 έως 206°C, με το δείγμα της αγκινάρας να έχει την χαμηλότερη (149°C), το οποίο δηλώνει ότι το δείγμα περιέχει στοιχεία που αποσυντίθενται εύκολα. Για τα πυρολυμένα δείγματα η θερμοκρασία ανάφλεξης είναι υψηλότερη, συγκεκριμένα 220°C και για τα τρία. Ίδια εντός του εύρους του σφάλματος μέγιστη θερμοκρασία (T<sub>max</sub>) εμφανίζει η άγρια αγκινάρα τόσο στα αρχικά (412°C) όσο και στα πυρολυμένα (415°C) δείγματα. Επίσης, τα πυρολυμένα δείγματα εμφανίζουν μεγαλύτερες μέγιστες θερμοκρασίες από τις αντίστοιχες των αρχικών δειγμάτων. Όσον αφορά την τελική θερμοκρασία καύσης T<sub>f</sub>, επίσης παρατηρείται ότι τα πυρολυμένα δείγματα έχουν υψηλότερη θερμοκρασία σε σύγκριση με τα αντίστοιχα αρχικά δείγματα, με το RDF να εμφανίζει τις υψηλότερες θερμοκρασίες.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.3 και με τα συγκεκριμένα δείγματα βιομαζικών υλικών παρατηρείται ότι ο μέγιστος ρυθμός καύσης (R<sub>max</sub>) είναι μεγαλύτερος για τα αρχικά δείγματα, σε σχέση με τα αντίστοιχα πυρολυμένα. Το μεγαλύτερο R<sub>max</sub> εμφανίζει το βαμβάκι τόσο στο αρχικό όσο και στο πυρολυμένο δείγμα.

Ο δείκτης  $R_f$  δηλώνει το πόσο αντιδραστικό είναι το δείγμα (όσο μεγαλύτερος είναι, τόσο πιο αντιδραστικό είναι το δείγμα). Σύμφωνα λοιπόν με τον δείκτη  $R_f$ , το πυρολυμένο δείγμα βαμβακιού έχει μεγαλύτερη αντιδραστικότητα από το αρχικό δείγμα βαμβακιού, ενώ το αντίθετο συμβαίνει στην περίπτωση του δείγματος RDF όπου το αρχικό δείγμα έχει μεγαλύτερη αντιδραστικότητα σε σχέση με το πυρολυμένο δείγμα RDF. Η άγρια αγκινάρα έχει την μικρότερη αντιδραστικότητα από τα τρία βιομαζικά υλικά και δεν εμφανίζει ιδιαίτερη μεταβολή από το αρχικό στο πυρολυμένο δείγμα.

#### 4.3.2. Κινητικές παράμετροι θερμικής ανάλυσης

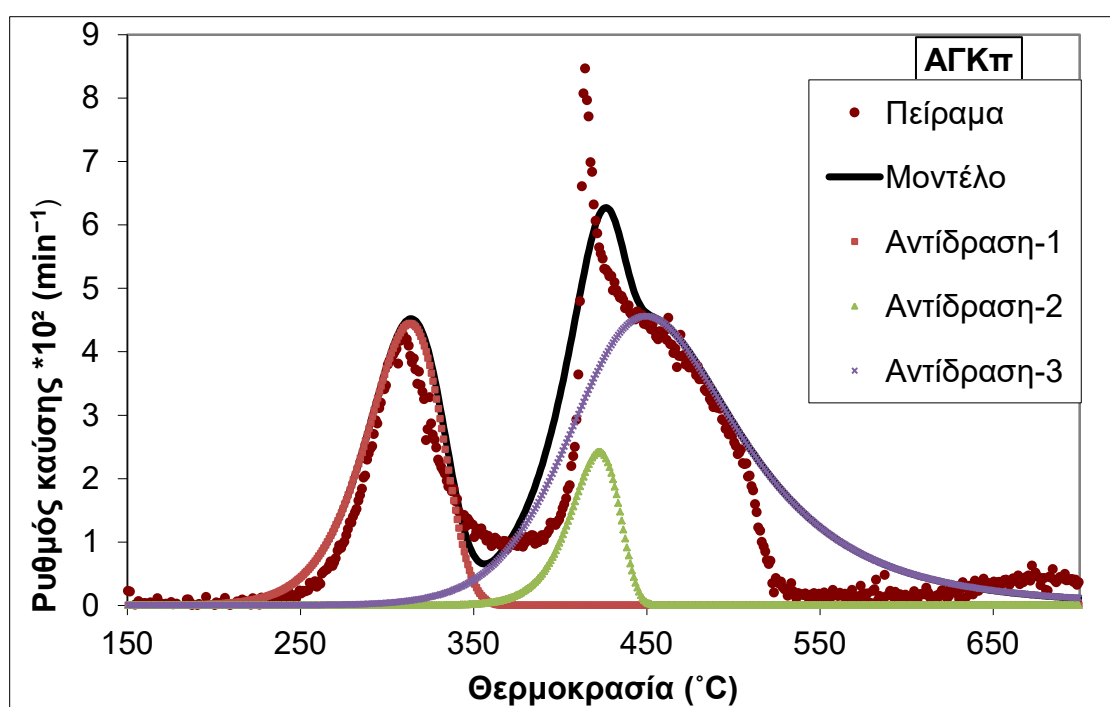
Στα Σχήματα 4.4-4.9 φαίνονται τα προφίλ του πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος από το μοντέλο, ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Για την πρόβλεψη αυτή χρησιμοποιήθηκαν οι κινητικές παράμετροι, που προέκυψαν από τις πολλαπλές δοκιμές για την εύρεση των κατάλληλων αρχικών τιμών, όπως περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 3.4.1.



**Σχήμα 4.4.** Προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα άγριας αγκινάρας.

Για το δείγμα άγριας αγκινάρας, Σχήμα 4.4, πραγματοποιούνται 4 αντιδράσεις. Στο θερμοκρασιακό εύρος 195°C-280°C γίνεται η αποπτητικοποίηση και

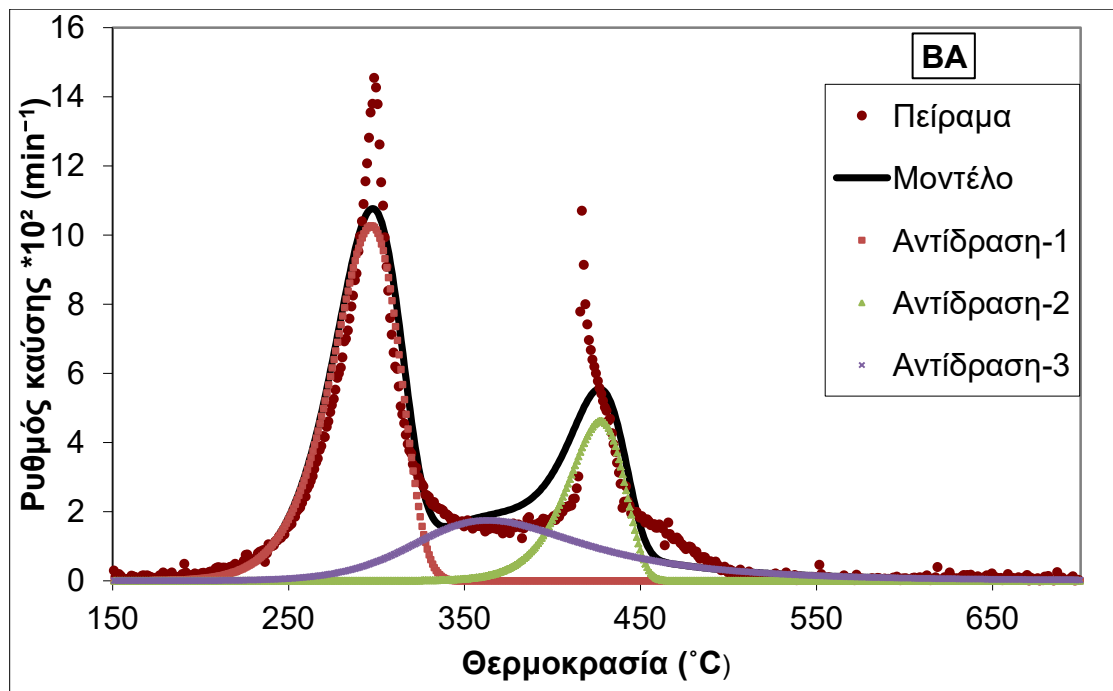
καύση της ημικυτταρίνης, στους 200°C -340°C και 360°C -450°C αποπτητικοποίηση και καύση της κυτταρίνης (χαρακτηριστικό της το στενό εύρος) και μέρος της λιγνίνης, και τέλος στο θερμοκρασιακό εύρος 340°C -560°C πραγματοποιείται η αποπτητικοποίηση της λιγνίνης (ως πιο σταθερή δομή αποδομείται πιο αργά σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασίας) και η καύση του εξανθρακώματος. Τέλος, η τυπική απόκλιση μεταξύ του πειραματικού και του υπολογισθέντος ρυθμού καύσης είναι 7.5%, η οποία θεωρείται κάπως υψηλή, αλλά επιλέχθηκε κατόπιν αρκετών δοκιμών, για την εύρεση των καλύτερων αρχικών κινητικών παραμέτρων, ως η καλύτερη δυνατή τυπική απόκλιση.



**Σχήμα 4.5.** Προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα πυρολυμένης άγριας αγκινάρας.

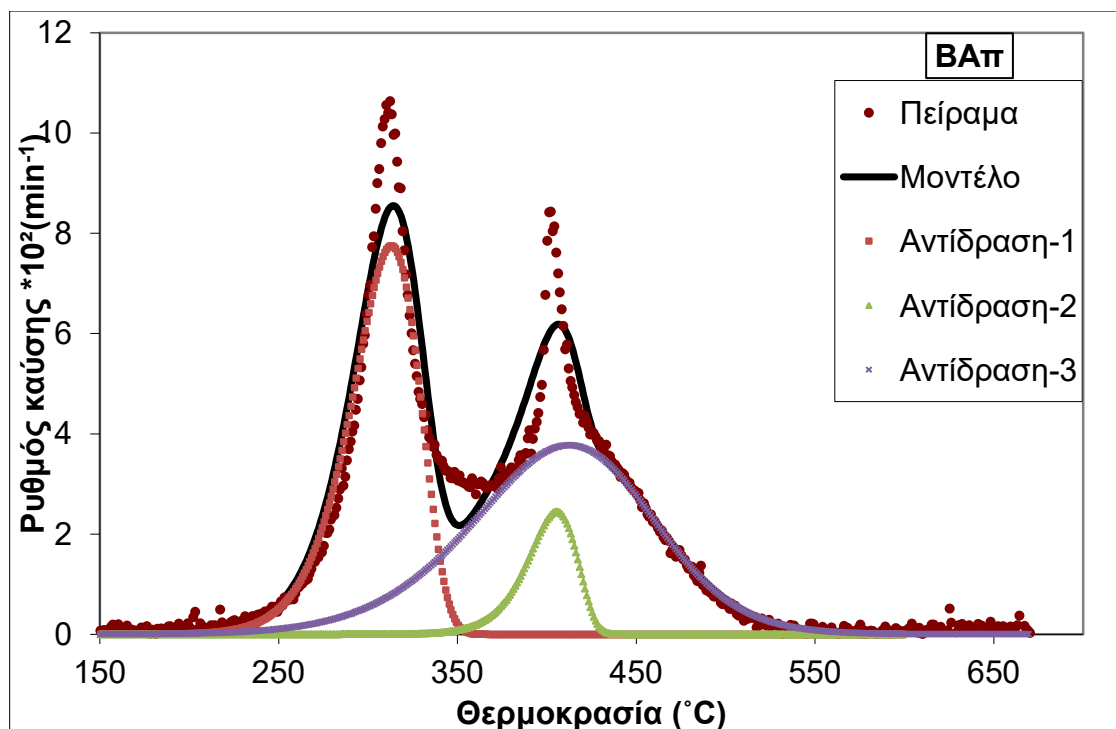
Για το δείγμα πυρολυμένης άγριας αγκινάρας, Σχήμα 4.5, πραγματοποιούνται 3 αντιδράσεις και όχι 4 όπως το αρχικό δείγμα. Αναλυτικά, στο θερμοκρασιακό εύρος 230°C-355°C γίνεται η αποπτητικοποίηση και καύση της ημικυτταρίνης, στους 355°C -450°C αποπτητικοποίηση και καύση της κυτταρίνης (χαρακτηριστικό της το στενό θερμοκρασιακό εύρος) και τέλος στο εύρος των 300°C-650°C πραγματοποιείται η αποπτητικοποίηση και καύση της λιγνίνης (ως πιο σταθερή δομή αποδομείται πιο αργά σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασίας) και η καύση του εξανθρακώματος. Τέλος,

η τυπική απόκλιση μεταξύ του πειραματικού και του υπολογισθέντος είναι 7.1%, η οποία θεωρείται κάπως υψηλή.



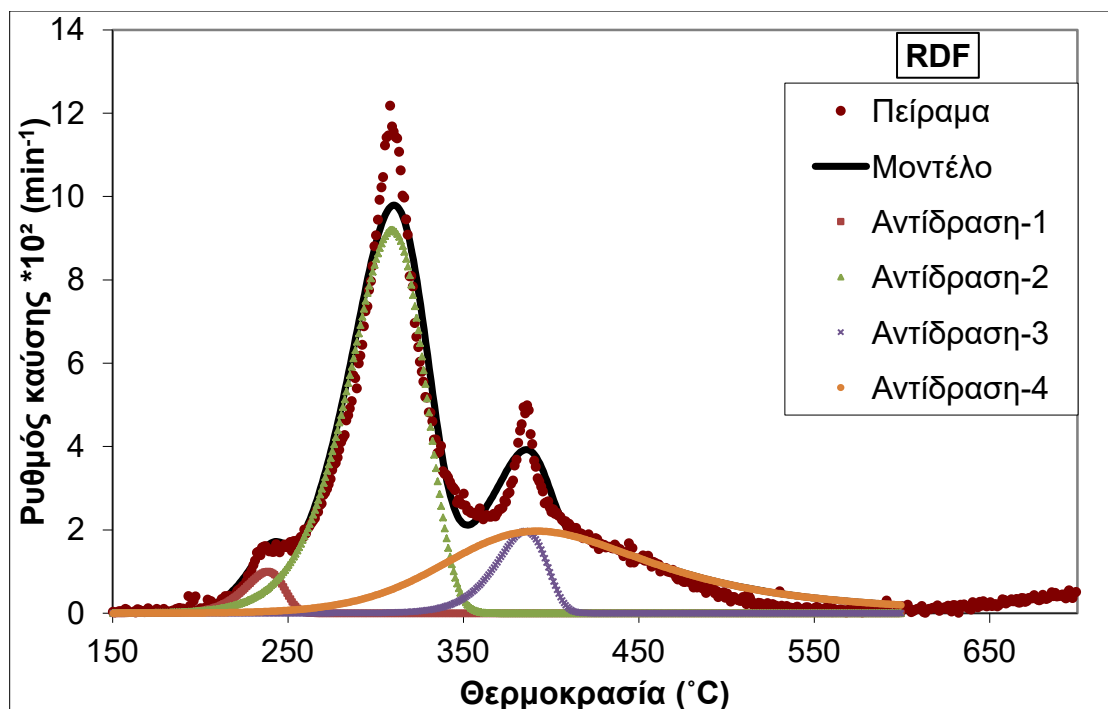
**Σχήμα 4.6.** Προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα στελεχών βαμβακιού.

Για το δείγμα στελεχών βαμβακιού, Σχήμα 4.6, πραγματοποιούνται 3 αντιδράσεις. Στο θερμοκρασιακό εύρος 200°C-340°C γίνεται η αποπτητικοποίηση και καύση της ημικυτταρίνης, στους 355°C-455°C αποπτητικοποίηση και καύση της κυτταρίνης (χαρακτηριστικό της το στενό θερμοκρασιακό εύρος) και τέλος στο εύρος των 250°C-550°C πραγματοποιείται η αποπτητικοποίηση και καύση της λιγνίνης (ως πιο σταθερή δομή αποδομείται πιο αργά σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασίας) και η καύση του εξανθρακώματος. Τέλος, η τυπική απόκλιση μεταξύ του πειραματικού και του υπολογισθέντος είναι 4.7%, η οποία θεωρείται ικανοποιητική.



**Σχήμα 4.7.** Προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα πυρολυμένων στελεχών βαμβακιού.

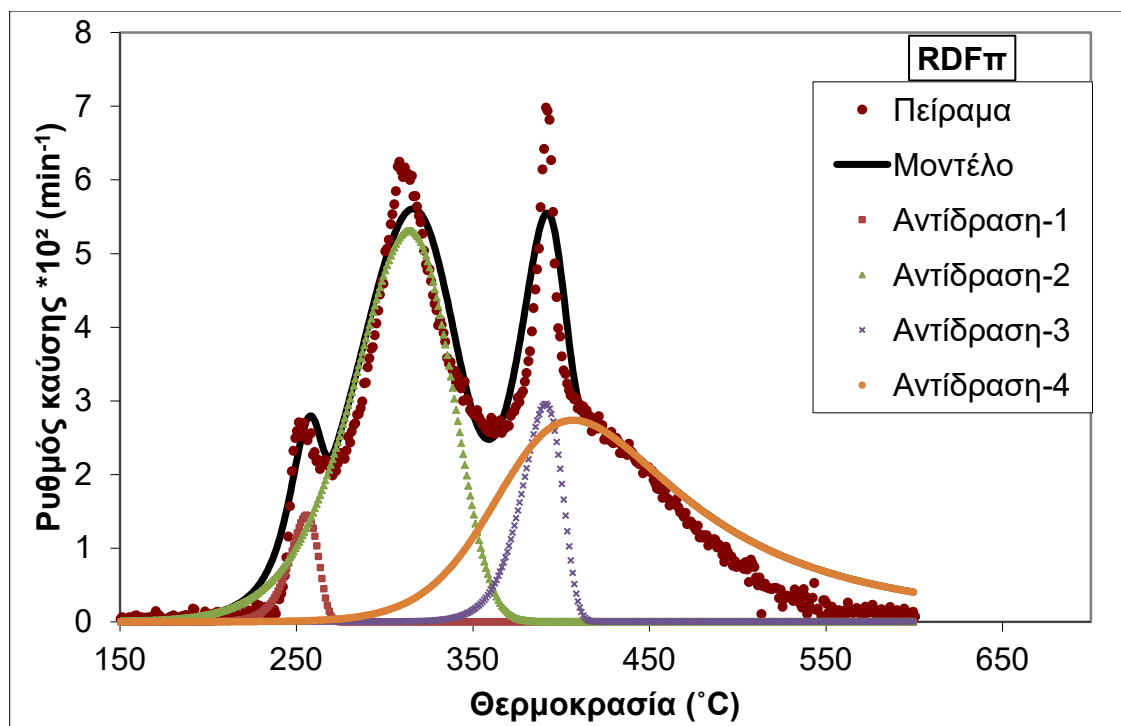
Για το δείγμα πυρολυμένων στελεχών βαμβακιού, στο Σχήμα 4.7, πραγματοποιούνται 3 αντιδράσεις όπως και στο αρχικό. Εδώ, πραγματοποιείται καύση της ημικυτταρίνης σε θερμοκρασιακό εύρος 230°C-350°C, της κυτταρίνης στους 350°C-430°C (χαρακτηριστικό της το στενό θερμοκρασιακό εύρος) και τέλος στο εύρος των 250°C-550°C πραγματοποιείται καύση της λιγνίνης (ως πιο σταθερή δομή αποδομείται πιο αργά σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασίας) και του εξανθρακώματος. Τέλος, η τυπική απόκλιση μεταξύ του πειραματικού και του υπολογισθέντος είναι 4.9%, η οποία θεωρείται καλή.



**Σχήμα 4.8.** Προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα RDF.

Για το δείγμα RDF, Σχήμα 4.8, πραγματοποιούνται 4 αντιδράσεις. Στο θερμοκρασιακό εύρος 200°C-255°C γίνεται αποσύνθεση της ημικυτταρίνης, στους 220°C -355°C και 340°C -410°C αποσύνθεση της κυτταρίνης (χαρακτηριστικό της το στενό εύρος) και μέρος της λιγνίνης, και τέλος στο θερμοκρασιακό εύρος 250°C - 550°C πραγματοποιείται η αποσύνθεση της λιγνίνης (ως πιο σταθερή δομή αποδομείται πιο αργά σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασίας) και η καύση του εξανθρακώματος. Τέλος, η τυπική απόκλιση μεταξύ του πειραματικού και του υπολογισθέντος είναι πολύ καλή, 3.2%.





**Σχήμα 4.9.** Προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα πυρολυμένου RDF.

Για το δείγμα πυρολυμένου RDF, Σχήμα 4.9, πραγματοποιούνται 4 αντιδράσεις, όπως και στο αρχικό δείγμα RDF. Αναλυτικά στο θερμοκρασιακό εύρος 220°C-270°C γίνεται αποσύνθεση της ημικυτταρίνης, στους 200°C-370°C και 350°C-410°C αποσύνθεση της κυτταρίνης και μέρος της λιγνίνης, ενώ στο θερμοκρασιακό εύρος 270°C-550°C πραγματοποιείται καύση της λιγνίνης (ως πιο σταθερή δομή αποδομείται πιο αργά σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασίας) και του εξανθρακώματος. Τέλος, η τυπική απόκλιση μεταξύ του πειραματικού και του υπολογισθέντος είναι 6.0%, η οποία θεωρείται ικανοποιητική.

Στον Πίνακα 4.4 καταγράφονται οι τιμές των κινητικών παραμέτρων ενέργειας ενεργοποίησης (E) και του προεκθετικού παράγοντα (A) (c: η συμβολή κάθε αντίδρασης στη συνολική αποδόμηση). Παρατηρείται πως για κάθε αντίδραση οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης δεν διέφεραν πολύ, κυρίως για την άγρια αγκινάρα και τα στελέχη βαμβακιού. Συγκεκριμένα, η ενέργεια ενεργοποίησης των πρώτων αντιδράσεων κυμαίνεται μεταξύ 129.4-147.7 KJ/mol, των δεύτερων αντιδράσεων μεταξύ 253.4-297.6 KJ/mol και των τρίτων αντιδράσεων από 83.6 KJ/mol έως και 176.1 KJ/mol. Ενώ, για το δείγμα του RDF και του πυρολυμένου RDF, οι τιμές για την πρώτη αντίδραση (197.7 KJ/mol και 292.8 KJ/mol

αντίστοιχα)και την τρίτη αντίδραση (253 KJ/mol και 324.5 KJ/mol αντίστοιχα) ήταν υψηλότερες από τις αντίστοιχες αντιδράσεις για τα άλλα δυο είδη βιομάζας.

**Πίνακας 4.4.**Κινητικές παράμετροι καύσης αρχικών και πυρολυμένων δειγμάτων (E σε kJ/mol, A σε s<sup>-1</sup>).

Κινητικές Παράμετροι	Δείγματα					
	ΑΓΚ	ΑΓΚπ	ΒΑ	ΒΑπ	RDF	RDFπ
<b>E<sub>1</sub></b>	132	129.4	139	147.7	197.7	292.8
<b>A<sub>1</sub></b>	5.05E+12	1.44E+11	2.64E+12	7.09E+12	1.21E+20	9.00E+28
<b>n<sub>1</sub></b>	1	1	1	1	1	1
<b>c<sub>1</sub></b>	0.1	0.26	0.54	0.4	0.03	0.03
<b>E<sub>2</sub></b>	152.3	286.3	253.4	276.9	127.8	100.2
<b>A<sub>2</sub></b>	4.16E+13	2.15E+21	4.59E+18	1.36E+21	1.25E+11	2.86E+08
<b>n<sub>2</sub></b>	1	1	1	1	1	1
<b>c<sub>2</sub></b>	0.41	0.09	0.21	0.09	0.54	0.37
<b>E<sub>3</sub></b>	297.6	142.1	115.9	83.6	253	324.5
<b>A<sub>3</sub></b>	1.90E+22	5.40E+09	9.39E+08	4.70E+05	7.62E+19	2.50E+25
<b>n<sub>3</sub></b>	1	2.6	3	1.28	1	1
<b>c<sub>3</sub></b>	0.1	0.64	0.25	0.5	0.08	0.1
<b>E<sub>4</sub></b>	176.1	-	-	-	95	117.9
<b>A<sub>4</sub></b>	2.46E+12	-	-	-	6.26E+06	2.92E+08
<b>n<sub>4</sub></b>	2.1	-	-	-	2.7	3.9
<b>c<sub>4</sub></b>	0.38	-	-	-	0.35	0.49

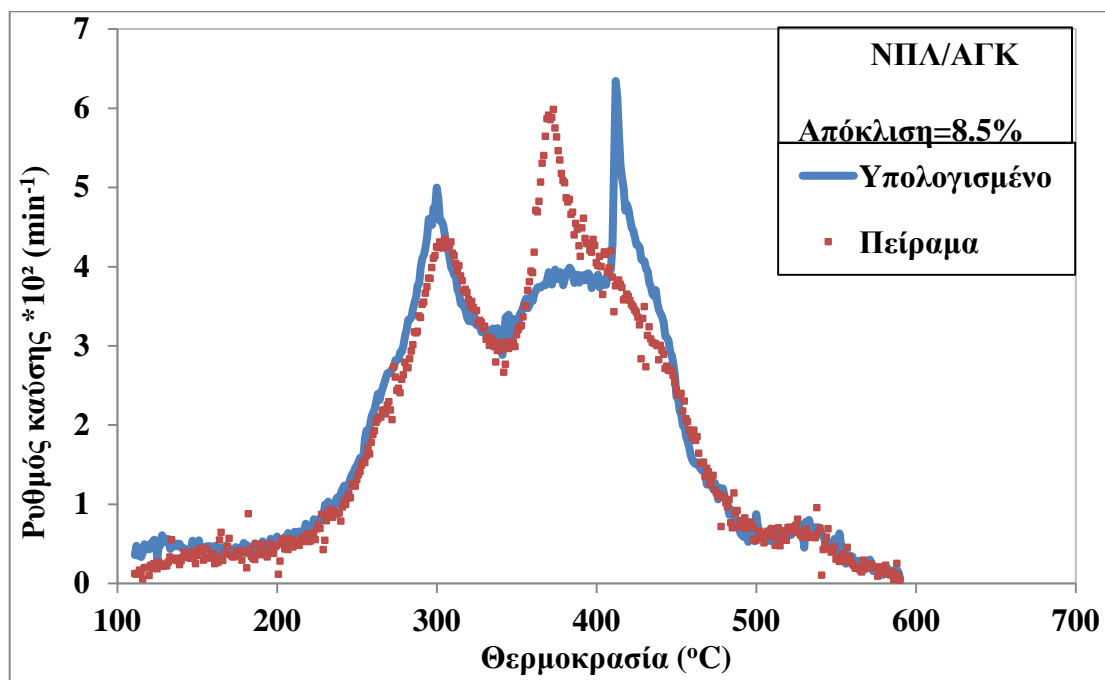
#### 4.4. Συν-καύση Λιγνίτη και Βιομάζας

##### 4.4.1. Συν-καύση αρχικών δειγμάτων

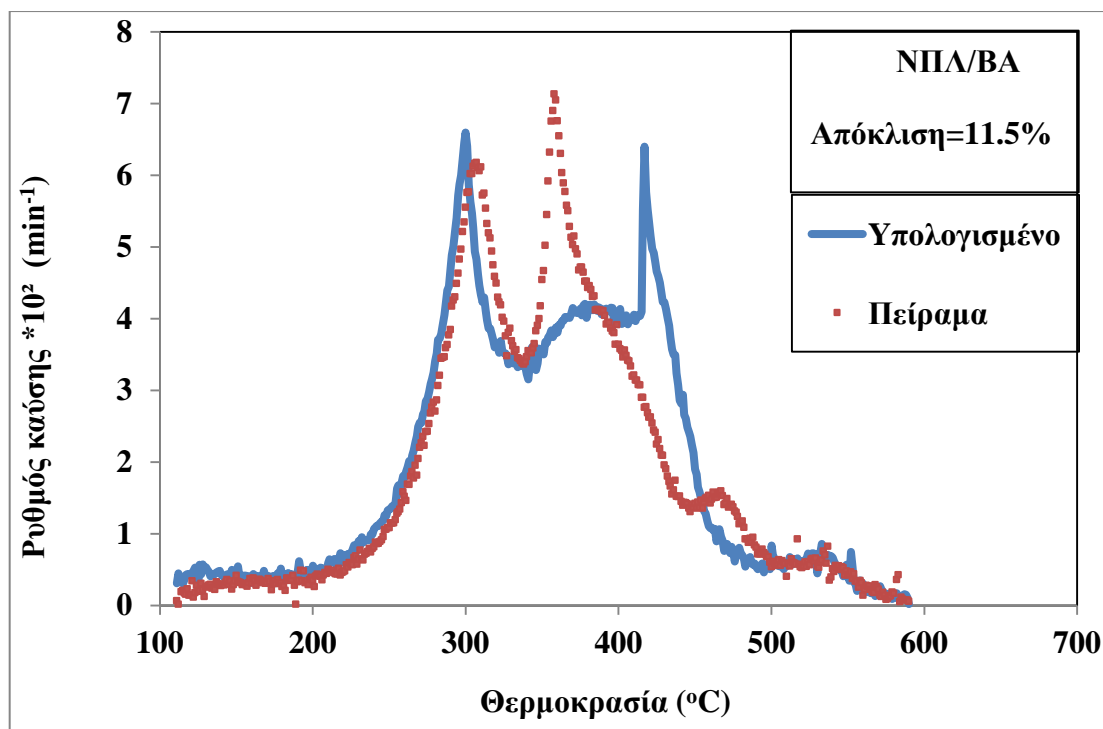
###### Έλεγχος προσθετικότητας ή συνέργειας

Από την ισχύ του κανόνα της προσθετικότητας υπάρχει δυνατότητα πρόβλεψης της θερμικής συμπεριφοράς των μιγμάτων των δειγμάτων, με τη χρήση

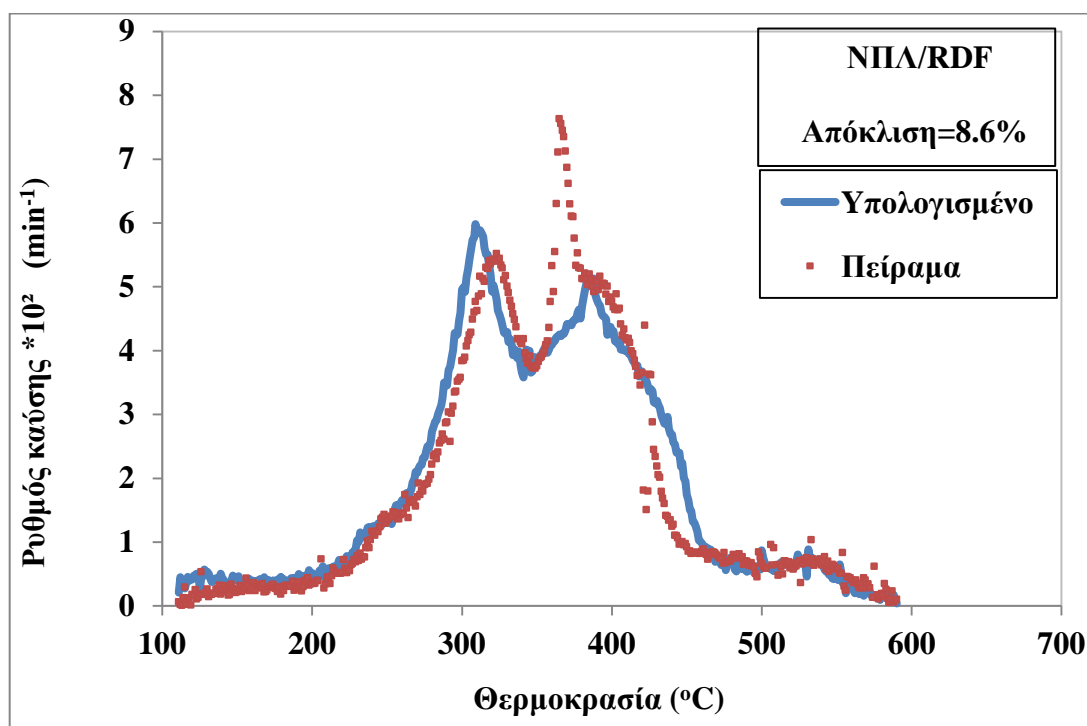
των δεδομένων της αντίστοιχης συμπεριφοράς για τα μεμονωμένα δείγματα, με δεδομένα είτε από τα θερμοβαρυτομετρικά πειράματα, είτε και από την κινητική ανάλυση των μεμονωμένων δειγμάτων. Η συνέργεια είναι δύσκολο να προβλεφθεί κατά τη διάρκεια των διαδικασιών συν-καύσης, λόγω αλληλεπιδράσεων ανάλογα με τον τύπο καυσίμου και τις συνθήκες λειτουργίας. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις μπορεί να επηρεάσουν είτε τη συμπεριφορά ανάφλεξης, είτε τη θερμική αντιδραστικότητα. [37]



**Σχήμα 4.10.** Διάγραμμακαμπυλών DTG πειραματικού και υπολογιζόμενου βάσει αναλογίας μίξης 70:30, για το μίγμα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με άγρια αγκινάρα.



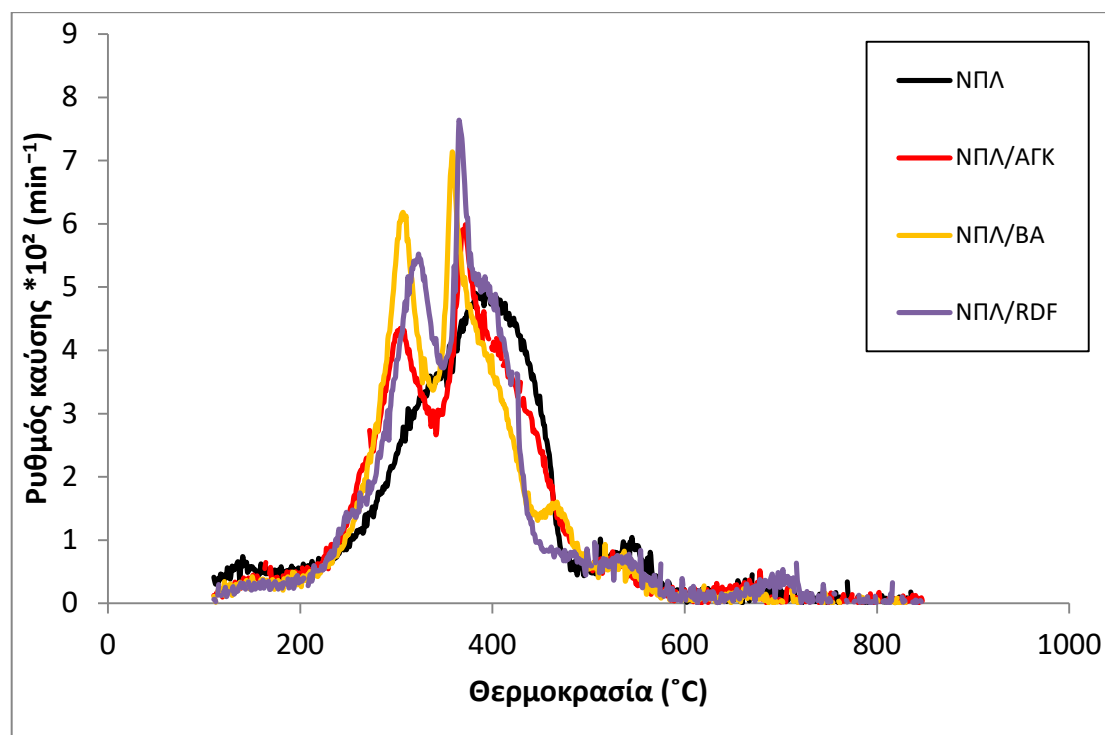
**Σχήμα 4.11.** Διάγραμμα καμπυλών DTG πειραματικού και υπολογιζόμενου βάσει αναλογίας μίξης 70:30, για το μίγμα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με στελέχη βαμβακιού.



**Σχήμα 4.12.** Διάγραμμα καμπυλών DTG πειραματικού και υπολογιζόμενου βάσει αναλογίας μίξης 70:30, για το μίγμα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με RDF.

Τα αποτελέσματα για την προσθετικότητα ή συνέργεια κατά την συν-καύση των μιγμάτων ΝΠΛ/ΑΓΚ, ΝΠΛ/ΒΑ, ΝΠΛ/RDF, όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.10-4.12, έδειξαν ότι δεν ισχύει ο κανόνας της προσθετικότητας, καθώς η τυπική απόκλιση των δύο καμπυλών DTG (πειραματικής και υπολογιζόμενης βάσει αναλογίας μίξης 70:30) είναι μεγαλύτερη από 4% και κυμαίνεται από 8.5-11.5 % (ΝΠΛ/ΑΓΚ 8.5%, ΝΠΛ/ΒΑ 11.5% και ΝΠΛ/RDF 8.6%). Επομένως, εμφανίζουν φαινόμενα συνέργειας και τα τρία μίγματα.

#### Χαρακτηριστικές παράμετροι θερμικής ανάλυσης



**Σχήμα 4.13.** Διάγραμμα DTG καμπύλης αρχικού δείγματος λιγνίτη Νοτίου Πεδίου και των μιγμάτων λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με τα δείγματα βιομάζας (άγριας αγκινάρας, στελέχη βαμβακιού, RDF)

Στο Σχήμα 4.13 παρουσιάζονται τα προφίλ DTG συν-καύσης των μιγμάτων λιγνίτη/βιομαζικών υλικών και του λιγνίτη Νοτίου Πεδίου. Από τα διαγράμματα DTG παρατηρείται ότι οι καμπύλες των μιγμάτων παρουσιάζουν μεγαλύτερες κορυφές, πιο απότομες και με στενότερο εύρος θερμοκρασιών. Αυτό είναι αναμενόμενο λόγω της αναφλεξιμότητας των πτητικών συστατικών των βιομαζικών υλικών.

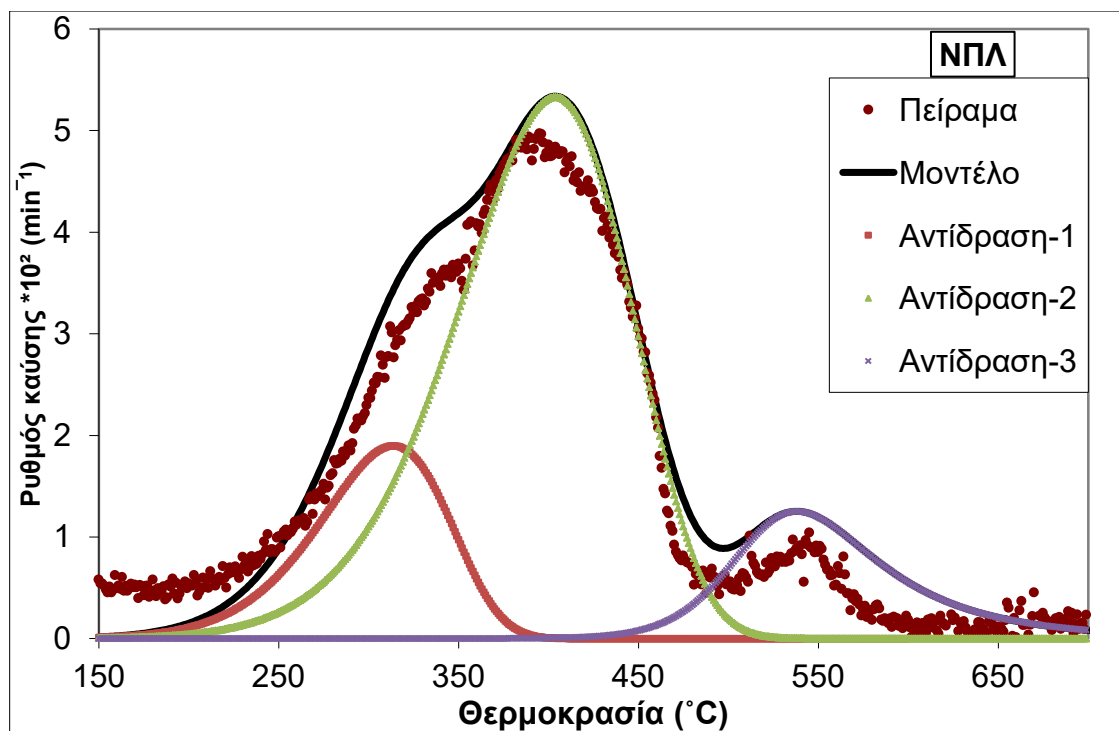
Συνεπώς, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.5, οι αρχικές θερμοκρασίες ανάφλεξης των μιγμάτων (κυμαίνονται μεταξύ 180-190°C) είναι μικρότερες από αυτή του σκέτου λιγνίτη (214°C). Επίσης, είναι ευδιάκριτο από το Σχήμα 4.13, αλλά και με βάση τον Πίνακα 4.5, ότι ο μέγιστος ρυθμός καύσης των μιγμάτων είναι μεγαλύτερος από αυτόν του λιγνίτη, αλλά μικρότερος συγκριτικά με των απλών δειγμάτων βιομάζας (Πίνακας 4.3.) και οι αντίστοιχες μέγιστες θερμοκρασίες είναι μικρότερες συγκριτικά με αυτή του σκέτου λιγνίτη. Επομένως, με την συμβολή της βιομάζας στο μίγμα κατά 30%, η καύση ξεκινάει σε χαμηλότερη θερμοκρασία και με μεγαλύτερο ρυθμό. Συγκρίνοντας τον Πίνακα 4.3 και 4.5 παρατηρείται ότι η τελική θερμοκρασία καύσης των μιγμάτων είναι μεγαλύτερη από αυτές των αντίστοιχων απλών δειγμάτων βιομάζας. Αυτό οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα του λιγνίτη στο μίγμα, ο οποίος έχοντας μεγαλύτερο ποσοστό σε μόνιμο άνθρακα (Πίνακας 4.1.), απαιτεί υψηλότερη θερμοκρασία και μεγαλύτερο χρόνο για να ολοκληρωθεί η καύση του.

**Πίνακας 4.5.** Χαρακτηριστικές παράμετροι συν-καύσης αρχικών δειγμάτων

Δείγμα	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	R <sub>max</sub> *10 <sup>2</sup> (min <sup>-1</sup> )	R <sub>f</sub> *10 <sup>2</sup> (%/min°K)	T <sub>f</sub> (°C)
ΝΠΛ	214	395	5	3.3	710
ΝΠΛ/ΑΓΚ	182	372	6	3.1	710
ΝΠΛ/ΒΑ	188	358	7.1	4.5	688
ΝΠΛ/RDF	191	365	7.6	4.3	720

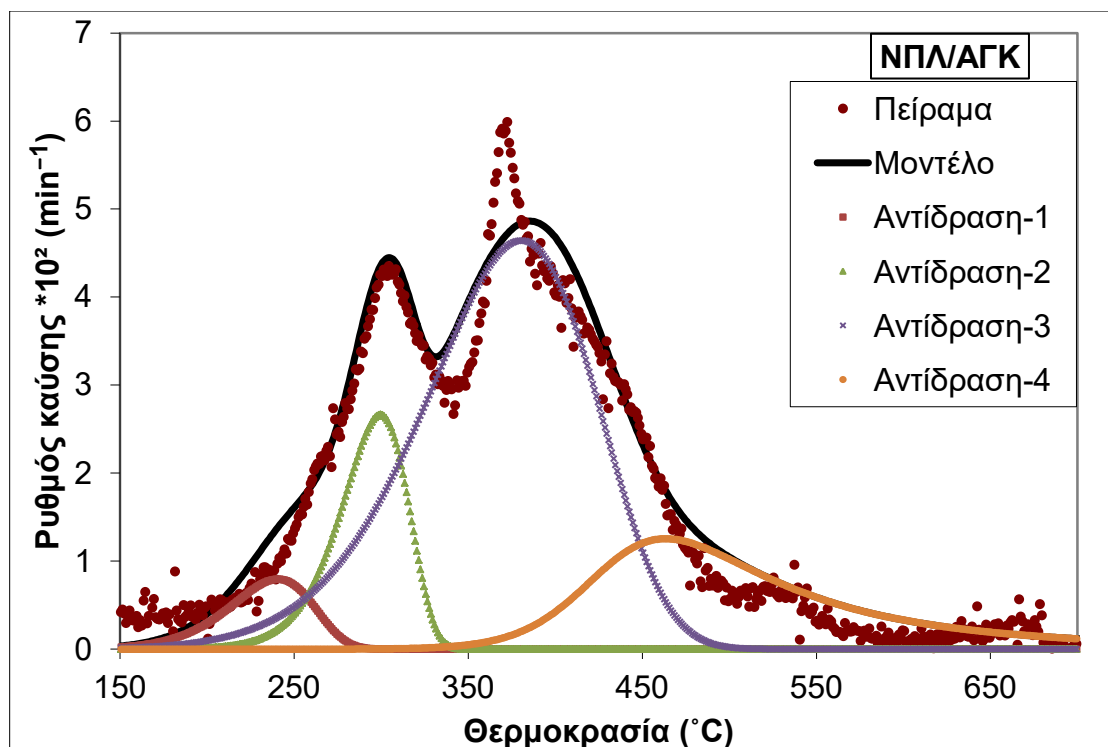
#### Κινητικές παράμετροι θερμικής ανάλυσης

Στα Σχήματα 4.14-4.17 φαίνονται τα προφίλ του πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος από το μοντέλο, ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος λιγνίτη Νοτίου Πεδίου και των μιγμάτων λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με αρχικό δείγμα βιομάζας.



**Σχήμα 4.14.** Προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου.

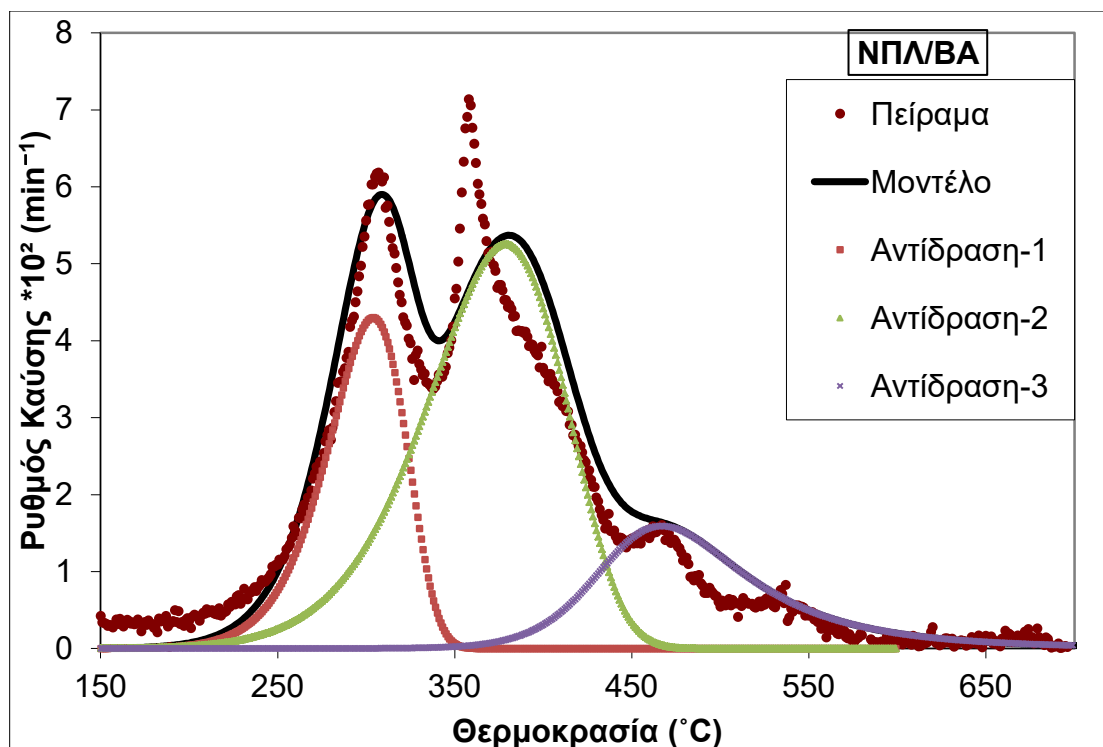
Για το δείγμα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου, Σχήμα 4.14, πραγματοποιούνται 3 αντιδράσεις. Στο θερμοκρασιακό εύρος 200°C-450°C γίνεται κυρίως καύση της πτητικής ύλης, στο εύρος των 440°C -700°C πραγματοποιείται καύση του εξανθρακώματος. Τέλος, η τυπική απόκλιση μεταξύ του πειραματικού και του υπολογισθέντος είναι 7.2%, η οποία θεωρείται κάπως υψηλή.



**Σχήμα 4.15.** Προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το μίγμα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με άγρια αγκινάρα (70:30).

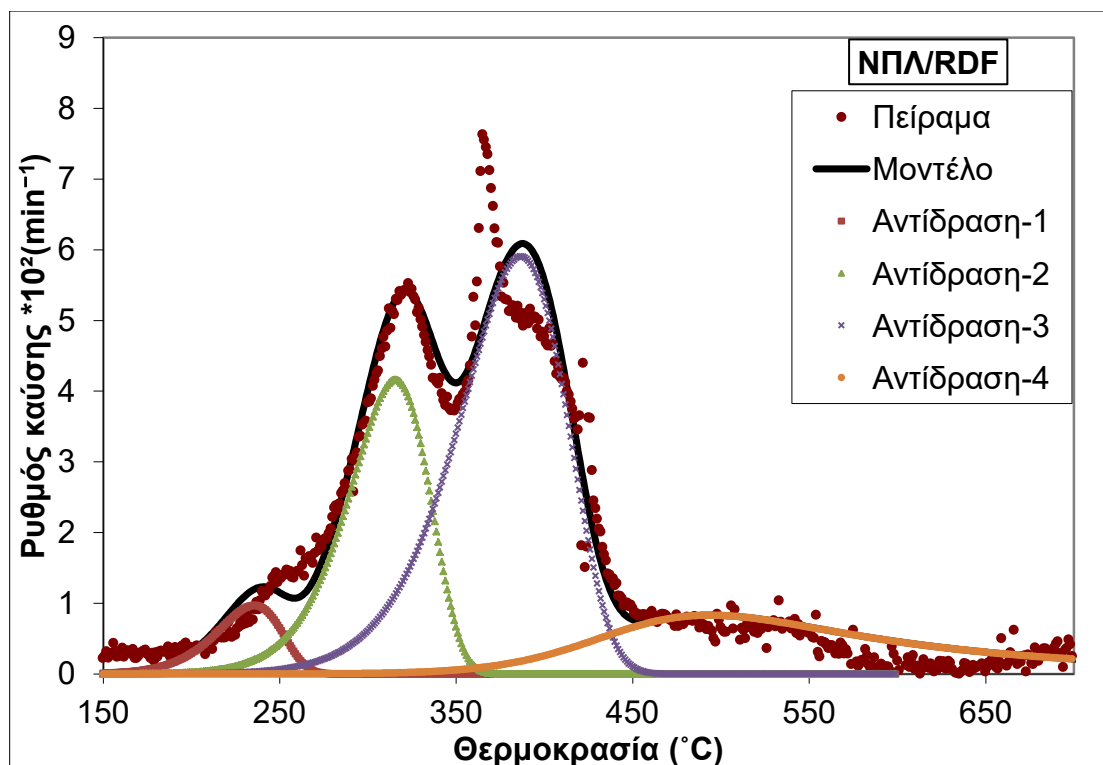
Για το μίγμα ΝΠΛ/ΑΓΚ, Σχήμα 4.15, πραγματοποιούνται 4 αντιδράσεις. Συγκεκριμένα, στο θερμοκρασιακό εύρος 182°C-280°C (αντίδραση-1) είναι η συμβολή της 1<sup>ης</sup> αντίδρασης του δείγματος της άγριας αγκινάρας και της 1<sup>ης</sup> αντίδρασης του ΝΠΛ, στο θερμοκρασιακό εύρος 225°C -340°C (αντίδραση-2) η συμβολή της 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> αντίδρασης του ΝΠΛ και της 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> αντίδρασης του ΑΓΚ, στο θερμοκρασιακό εύρος 200°C -495°C (αντίδραση-3) συμβολή της 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> αντίδρασης του ΝΠΛ και της 1<sup>ης</sup>, 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> αντίδρασης του δείγματος ΑΓΚ και τέλος στο θερμοκρασιακό εύρος 350°C -700°C (αντίδραση-4) η συμβολή των αντιδράσεων 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> του ΝΠΛ και των αντιδράσεων 3<sup>ης</sup> και 4<sup>ης</sup> του ΑΓΚ. Τέλος, η τυπική απόκλιση μεταξύ του πειραματικού και του υπολογισθέντος, είναι 4.9%, η οποία θεωρείται ικανοποιητική.





**Σχήμα 4.16.** Προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το μίγμα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με στελέχη βαμβακιού (70:30).

Για το μίγμα ΝΠΛ/ΒΑ, Σχήμα 4.16, πραγματοποιούνται 3 αντιδράσεις. Συγκεκριμένα, στο θερμοκρασιακό εύρος 210°C-350°C (αντίδραση-1) είναι η συμβολή της 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> αντίδρασης του δείγματος του ΝΠΛ και της 1<sup>ης</sup> αντίδρασης του δείγματος ΒΑ, στο θερμοκρασιακό εύρος 230°C -465°C (αντίδραση-2) η συμβολή της 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> αντίδρασης του ΝΠΛ και της 1<sup>ης</sup>, 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> αντίδρασης του ΒΑ, και στο θερμοκρασιακό εύρος 375°C -630°C (αντίδραση-3) η συμβολή της 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> αντίδρασης του ΝΠΛ και της 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> αντίδρασης του ΒΑ. Τέλος, η τυπική απόκλιση μεταξύ του πειραματικού και του υπολογισθέντος, είναι 6.3%, η οποία θεωρείται κάπως υψηλή.



**Σχήμα 4.17.** Προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το μίγμα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με RDF (70:30).

Για το μίγμα ΝΠΛ/RDF, Σχήμα 4.17, πραγματοποιούνται 4 αντιδράσεις. Συγκεκριμένα, στο θερμοκρασιακό εύρος 191°C-275°C (αντίδραση-1) είναι η συμβολή της 1<sup>ης</sup> αντίδρασης του ΝΠΛ και της 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> αντίδρασης του δείγματος RDF, στο θερμοκρασιακό εύρος 230°C -360°C (αντίδραση-2) η συμβολή της 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> αντίδρασης του ΝΠΛ και της 1<sup>ης</sup>, 2<sup>ης</sup> και 4<sup>ης</sup> αντίδρασης του δείγματος RDF, στο θερμοκρασιακό εύρος 260°C -450°C (αντίδραση-3) συμβολή της 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> αντίδρασης του ΝΠΛ και της 2<sup>ης</sup>, 3<sup>ης</sup> και 4<sup>ης</sup> αντίδρασης του δείγματος RDF και τέλος στο θερμοκρασιακό εύρος 360°C -720°C (αντίδραση-4) η συμβολή της 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> αντίδρασης του ΝΠΛ και της 3<sup>ης</sup> και 4<sup>ης</sup> αντίδρασης του δείγματος RDF. Τέλος, η τυπική απόκλιση μεταξύ του πειραματικού και του υπολογισθέντος, είναι 5.2%, η οποία θεωρείται καλή.

Στον Πίνακα 4.6 καταγράφονται οι τιμές των κινητικών παραμέτρων ενέργειας ενεργοποίησης (E) και του προεκθετικού παράγοντα (A) (c: η συμβολή κάθε αντίδρασης στη συνολική αποδόμηση).

**Πίνακας 4.6.** Κινητικές παράμετροι συν-καύσης αρχικών δειγμάτων ( $E$  σε  $\text{kJ/mol}$ ,  $A$  σε  $\text{s}^{-1}$ ).

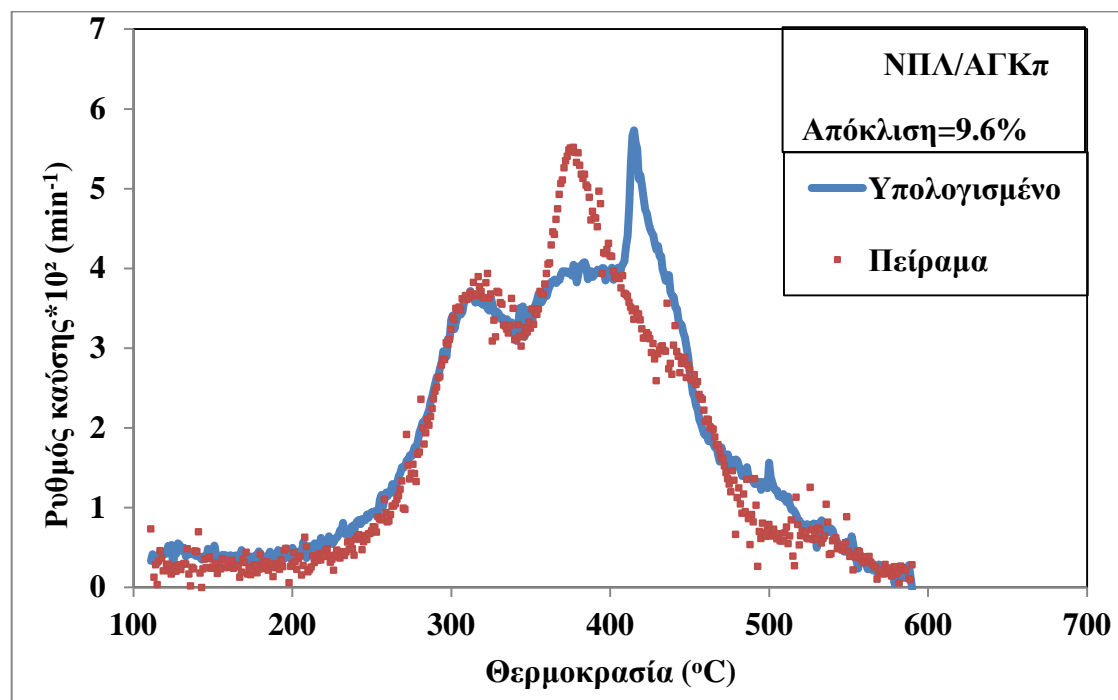
Κινητικές Παράμετροι	Δείγματα			
	ΝΠΛ	ΝΠΛ/ΑΓΚ	ΝΠΛ/ΒΑ	ΝΠΛ/RDF
<b>E<sub>1</sub></b>	75.7	88.6	121.6	114.6
<b>A<sub>1</sub></b>	1.41E+06	3.93E+08	4.28E+10	2.95E+11
<b>n<sub>1</sub></b>	1	1	1	1
<b>c<sub>1</sub></b>	0.18	0.05	0.26	0.05
<b>E<sub>2</sub></b>	74.4	140	86.1	123.3
<b>A<sub>2</sub></b>	1.06E+05	2.88E+12	1.87E+06	3.58E+10
<b>n<sub>2</sub></b>	1	1	1	1
<b>c<sub>2</sub></b>	0.67	0.14	0.54	0.26
<b>E<sub>3</sub></b>	235.1	67.9	187.3	114.5
<b>A<sub>3</sub></b>	5.07E+14	5.03E+04	5.86E+12	3.59E+08
<b>n<sub>3</sub></b>	3	1	3	1
<b>c<sub>3</sub></b>	0.15	0.59	0.2	0.48
<b>E<sub>4</sub></b>	-	161.8	-	115.6
<b>A<sub>4</sub></b>	-	8.62E+10	-	1.37E+07
<b>n<sub>4</sub></b>	-	4	-	4
<b>c<sub>4</sub></b>	-	0.22	-	0.21

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.6, η καύση του λιγνίτη πραγματοποιείται σε 3 αντιδράσεις, με σχετικά μικρή ενέργεια ενεργοποίησης εκτός από την 3<sup>η</sup> αντίδραση όπου η ενέργεια ενεργοποίησης είναι  $>200\text{kJ/mol}$ , αλλά η συμβολή της στην συνολική αποδόμηση είναι μικρή ( $c_3=0.15$ ). Όσον αφορά την καύση των μιγμάτων, τα μίγματα ΝΠΛ/ΑΓΚ και ΝΠΛ/RDF πραγματοποιούνται σε 4 αντιδράσεις, ενώ για το μίγμα ΝΠΛ/ΒΑ πραγματοποιούνται 3 αντιδράσεις. Αναλυτικότερα, στην περίπτωση του μίγματος ΝΠΛ/ΑΓΚ η 4<sup>η</sup> αντίδραση έχει τη μέγιστη ενέργεια ενεργοποίησης, η αντίδραση 3 έχει τη μέγιστη συμβολή στην συνολική αποδόμηση ( $c_3=0.59$ ) και η αντίδραση 1 έχει την ελάχιστη συμβολή στην συνολική αποδόμηση ( $c_1=0.05$ ). Στην περίπτωση του μίγματος ΝΠΛ/ΒΑ η 3<sup>η</sup> αντίδραση έχει τη μέγιστη ενέργεια ενεργοποίησης και την ελάχιστη συμβολή στην συνολική αποδόμηση ( $c_3=0.2$ ), ενώ η

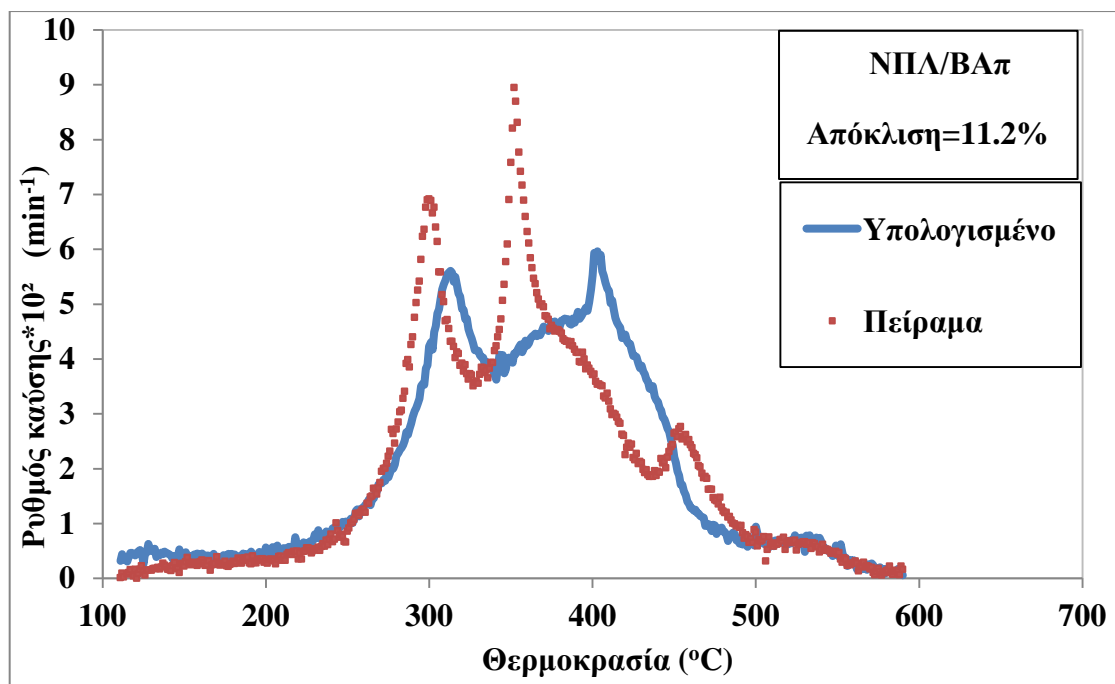
αντίδραση 2 έχει τη μέγιστη συμβολή στην συνολική αποδόμηση ( $c_2=0.54$ ). Τέλος, στο μίγμα ΝΠΛ/RDF η 2<sup>η</sup> αντίδραση έχει τη μέγιστη ενέργεια ενεργοποίησης, η αντίδραση 3 έχει τη μέγιστη συμβολή στην συνολική αποδόμηση ( $c_3=0.48$ ) και η αντίδραση 1 έχει την ελάχιστη συμβολή στην συνολική αποδόμηση ( $c_1=0.05$ ).

#### 4.4.2. Συν-καύση λιγνιτών και πυρολυμένης βιομάζας

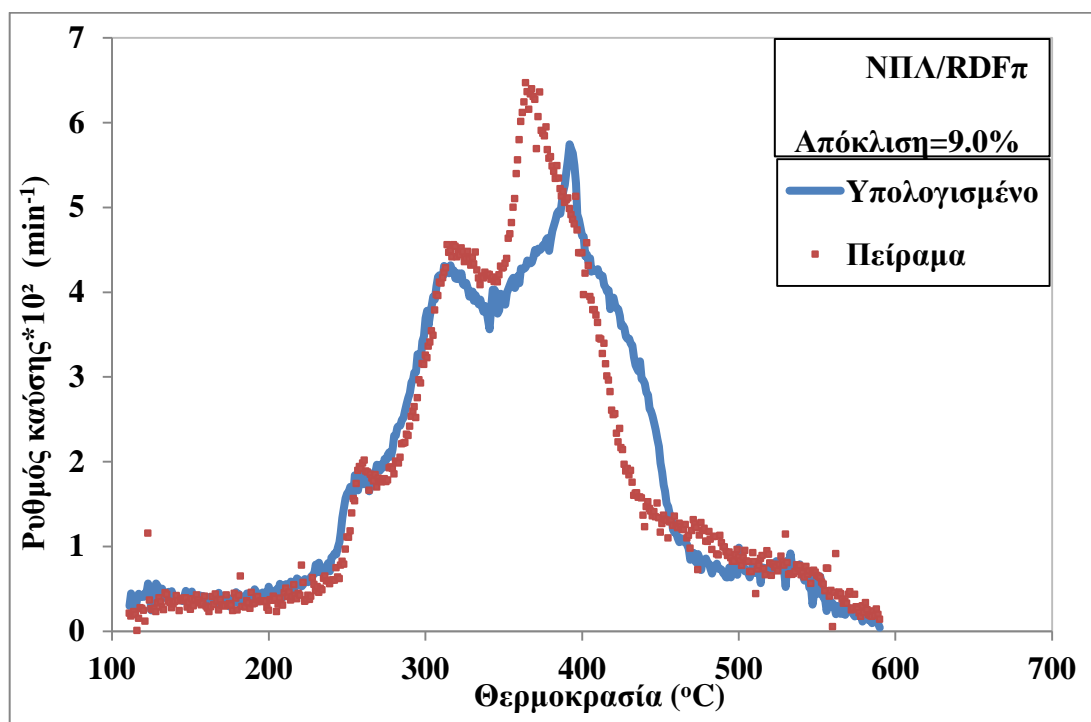
Έλεγχος προσθετικότητας ή συνέργειας



**Σχήμα 4.18.** Διάγραμμα καμπυλών DTG πειραματικού και υπολογιζόμενου βάσει αναλογίας μίξης 70:30, για το μίγμα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με πυρολυμένη άγρια αγκινάρα.



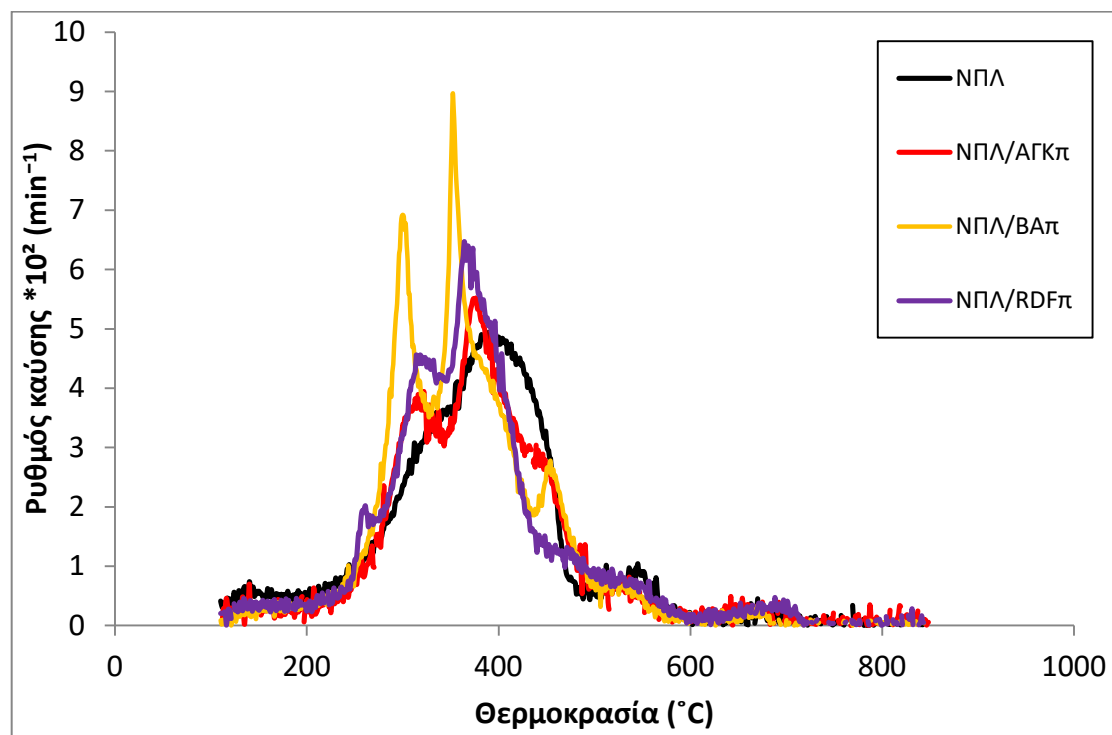
**Σχήμα 4.19.** Διάγραμμα καμπυλών DTG πειραματικού και υπολογιζόμενου βάσει αναλογίας μίξης 70:30, για το μίγμα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με πυρολυμένα στελέχη βαμβακιού.



**Σχήμα 4.20.** Διάγραμμα καμπυλών DTG πειραματικού και υπολογιζόμενου βάσει αναλογίας μίξης 70:30, για το μίγμα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με πυρολυμένο RDF.

Τα αποτελέσματα για την προσθετικότητα ή συνέργεια κατά την συν-καύση των μιγμάτων λιγνίτη Νοτίου Πεδίου και πυρολυμένης βιομάζας(ΝΠΛ/ΑΓΚπ, ΝΠΛ/ΒΑπ, ΝΠΛ/RDFπ),όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.18-4.20 έδειξαν, όπως και στην περίπτωση των απλών μιγμάτων, ότι δεν ισχύει ο κανόνας της προσθετικότητας, καθώς η τυπική απόκλιση των δύο καμπυλών DTG (πειραματικής και υπολογιζόμενης βάσει αναλογίας μίξης 70:30) είναι μεγαλύτερη από 4% και κυμαίνεται περίπου στα ίδια επίπεδα, από 9.0-11.2 % (ΝΠΛ/ΑΓΚπ 9.6%,ΝΠΛ/ΒΑπ 11.2% και ΝΠΛ/RDFπ 9.0%). Επομένως, εμφανίζουν φαινόμενα συνέργειας και τα μίγματα πυρολυμένης βιομάζας.

#### Χαρακτηριστικές παράμετροι θερμικής ανάλυσης



**Σχήμα 4.21.** Διάγραμμα DTG καμπύλης αρχικού δείγματος λιγνίτη Νοτίου Πεδίου και των μιγμάτων λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με τα πυρολυμένα δείγματα βιομάζας (άγρια αγκινάρα, στελέχη βαμβακιού, RDF)

Στο Σχήμα 4.21 παρουσιάζονται τα προφίλ DTG συν-καύσης των μιγμάτων λιγνίτη/ πυρολυμένης βιομάζας και του λιγνίτη Νοτίου Πεδίου. Από τα διαγράμματα DTG, παρατηρείται ότι οι καμπύλες των μιγμάτων με πυρολυμένη βιομάζα παρουσιάζουν μεγαλύτερες κορυφές, πιο απότομες και με στενότερο εύρος θερμοκρασιών σε σύγκριση με τον σκέτο λιγνίτη. Αυτό είναι αναμενόμενο, λόγω της

αναφλεξιμότητας των πτητικών συστατικών των βιομαζικών υλικών. Σύμφωνα με τα διαγράμματα των Σχημάτων 4.15 και 4.20, παρατηρείται ότι για το μίγμα ΝΠΛ/ΑΓΚπ υπάρχει μικρή μετατόπιση προς τα δεξιά και μείωση του  $R_{max}$  συγκριτικά με το μίγμα ΝΠΛ/ΑΓΚ. Για το μίγμα ΝΠΛ/ΒΑπ μικρή μετατόπιση προς τα αριστερά και αύξηση του  $R_{max}$ . Τέλος, για το μίγμα ΝΠΛ/RDFπ δεν υπάρχει μετατόπιση, αλλά μειώνεται το  $R_{max}$ .

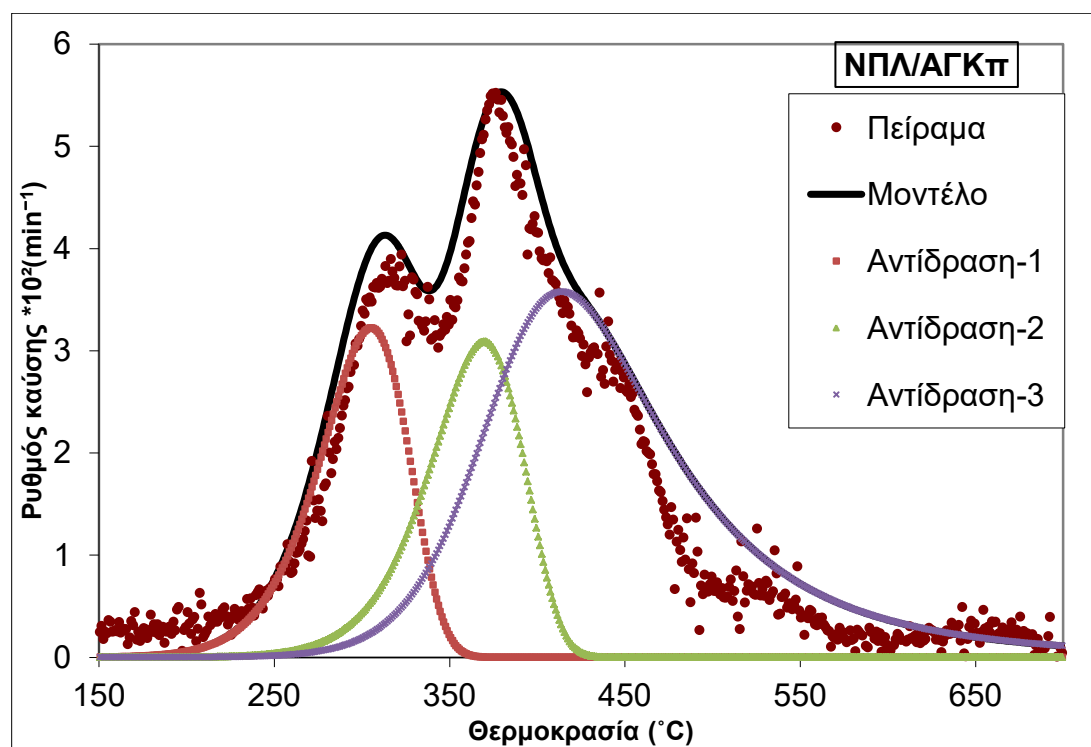
Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.7, οι αρχικές θερμοκρασίες ανάφλεξης των μιγμάτων με την πυρολυμένη βιομάζα (κυμαίνονται μεταξύ 149-186°C) είναι μικρότερες από αυτή του λιγνίτη (214°C). Από το Σχήμα 4.21, αλλά και με βάση τον Πίνακα 4.7., παρατηρείται ότι ο μέγιστος ρυθμός καύσης των μιγμάτων ( $R_{max}$  κυμαίνεται μεταξύ 5.5-8.9) είναι μεγαλύτερος από αυτόν του λιγνίτη ( $R_{max}=5$ ) και οι αντίστοιχες μέγιστες θερμοκρασίες είναι μικρότερες συγκριτικά με αυτή του λιγνίτη. Επιπλέον, συγκριτικά με τα μίγματα μη πυρολυμένης βιομάζας, σύμφωνα με το Σχήμα 4.13 και τον Πίνακα 4.5, η θερμοκρασία ανάφλεξης ( $T_i$ ) είναι μικρότερη για τα μίγματα πυρολυμένης βιομάζας, ενώ η μέγιστη και η τελική θερμοκρασία καύσης δεν έχουν μεγάλη απόκλιση από αυτές των αντίστοιχων μιγμάτων μη πυρολυμένης βιομάζας. Όσον αφορά τον μέγιστο ρυθμό καύσης, παρατηρείται ότι για τα μίγματα ΝΠΛ/ΑΓΚπ και ΝΠΛ/RDFπ είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο των μη πυρολυμένων μιγμάτων, αντιθέτως ο μέγιστος ρυθμός καύσης του μίγματος ΝΠΛ/ΒΑπ είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο του μίγματος ΝΠΛ/ΒΑ. Τέλος, σύμφωνα με τον δείκτη αντιδραστικότητας ( $R_f$ ) συμπεραίνουμε ότι τα μίγματα πυρολυμένης βιομάζας παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντιδραστικότητα, συγκριτικά με τα μίγματα μη πυρολυμένης βιομάζας, όπως φαίνεται και από τους Πίνακες 4.5 και 4.7.

**Πίνακας 4.7.** Χαρακτηριστικές παράμετροι συν-καύσης λιγνίτη και πυρολυμένης βιομάζας.

Δείγμα	$T_i$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$R_{max} \cdot 10^2$ (min <sup>-1</sup> )	$R_f \cdot 10^2$ (%/min·K)	$T_f$ (°C)
ΝΠΛ	214	395	5	3.3	710
ΝΠΛ/ΑΓΚπ	186	376	5.5	4.8	723
ΝΠΛ/ΒΑπ	149	352	8.9	6.1	683
ΝΠΛ/RDFπ	185	364	6.5	5	715

## Κινητικές παράμετροι θερμικής ανάλυσης

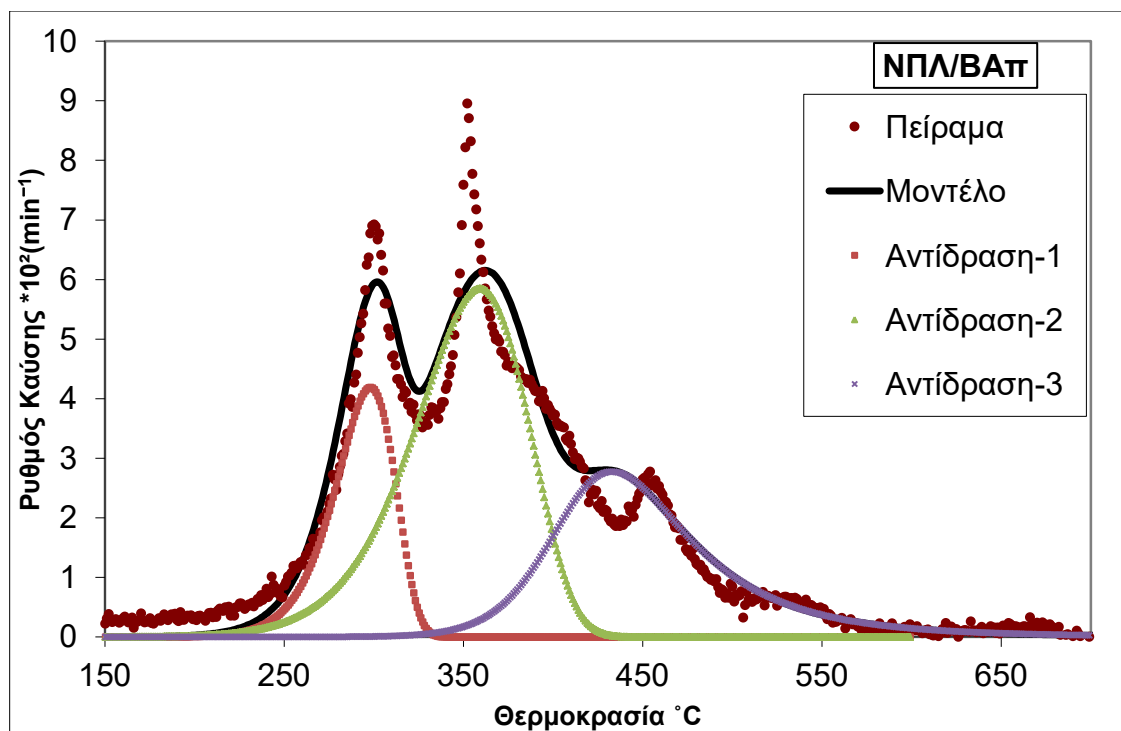
Στα Σχήματα 4.21-4.23 φαίνονται τα προφίλ του πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος από το μοντέλο, ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας των μινεμάτων λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με πυρολυμένο δείγμα βιομάζας.



**Σχήμα 4.22.** Προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το μίγμα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου και πυρολυμένη άγρια αγκινάρα (70:30).

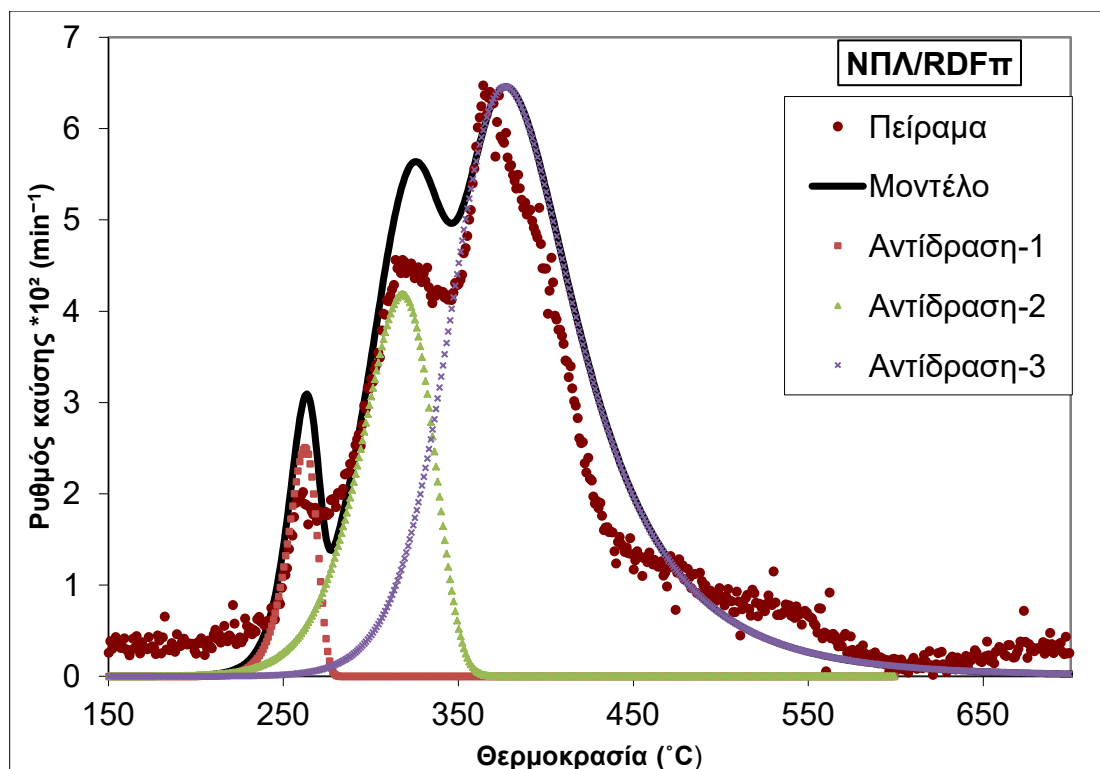
Για το μίγμα ΝΠΛ/ΑΓΚπ, Σχήμα 4.22, πραγματοποιούνται 3 αντιδράσεις. Συγκεκριμένα, στο θερμοκρασιακό εύρος 186°C-360°C (αντίδραση-1) είναι η συμβολή της 1<sup>ης</sup> αντίδρασης του δείγματος της πυρολυμένης άγριας αγκινάρας και της 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> αντίδρασης του ΝΠΛ, στο θερμοκρασιακό εύρος 260°C -440°C (αντίδραση-2) η συμβολή της 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> αντίδρασης του ΝΠΛ και της 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> αντίδρασης του δείγματος ΑΓΚπ, στο θερμοκρασιακό εύρος 270°C -723°C (αντίδραση-3) συμβολή της 1<sup>ης</sup>, 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> αντίδρασης του ΝΠΛ και της 1<sup>ης</sup>, 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> αντίδρασης του δείγματος ΑΓΚπ. Τέλος, η τυπική απόκλιση μεταξύ του πειραματικού και του υπολογισθέντος, είναι 6.8%, η οποία θεωρείται κάπως υψηλή.





**Σχήμα 4.23.** Προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης (10K/min) συναρτήσει της θερμοκρασίας για το μίγμα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με πυρολυμένο δείγμα στελεχών βαμβακιού (70:30).

Για το μίγμα ΝΠΛ/ΒΑπ, Σχήμα 4.23, πραγματοποιούνται 3 αντιδράσεις. Συγκεκριμένα, στο θερμοκρασιακό εύρος 149°C-330°C (αντίδραση-1) είναι η συμβολή της 1<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> αντίδρασης του δείγματος ΒΑπ και της 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> αντίδρασης του ΝΠΛ, στο θερμοκρασιακό εύρος 220°C -430°C (αντίδραση-2) η συμβολή της 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> αντίδρασης του ΝΠΛ και της 1<sup>ης</sup>, 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> αντίδρασης του δείγματος ΒΑπ, στο θερμοκρασιακό εύρος 335°C -600°C (αντίδραση-3) συμβολή της 1<sup>ης</sup>, 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> αντίδρασης του ΝΠΛ και της 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> αντίδρασης του δείγματος ΒΑπ. Τέλος, η τυπική απόκλιση μεταξύ του πειραματικού και του υπολογισθέντος, είναι 4.6%, η οποία είναι καλή.



**Σχήμα 4.24.** Προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το μίγμα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με πυρολυμένο δείγμα RDF (70:30).

Για το μίγμα ΝΠΛ/RDFπ, Σχήμα 4.24, πραγματοποιούνται 3 αντιδράσεις. Συγκεκριμένα, στο θερμοκρασιακό εύρος 185°C-280°C (αντίδραση-1) είναι η συμβολή της 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> αντίδρασης του δείγματος RDFπ και της 1<sup>ης</sup> αντίδρασης του ΝΠΛ, στο θερμοκρασιακό εύρος 220°C -355°C (αντίδραση-2) η συμβολή της 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> αντίδρασης του ΝΠΛ και της 1<sup>ης</sup>, 2<sup>ης</sup>, 3<sup>ης</sup> και 4<sup>ης</sup> αντίδρασης του δείγματος RDFπ, στο θερμοκρασιακό εύρος 260°C -715°C (αντίδραση-3) συμβολή της 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> αντίδρασης του ΝΠΛ και της 1<sup>ης</sup>, 2<sup>ης</sup>, 3<sup>ης</sup> και 4<sup>ης</sup> αντίδρασης του δείγματος RDFπ. Τέλος, η τυπική απόκλιση μεταξύ του πειραματικού και του υπολογισθέντος, είναι 7.4%, η οποία θεωρείται κάπως υψηλή.

Στον Πίνακα 4.8 καταγράφονται οι τιμές των κινητικών παραμέτρων της ενέργεια ενεργοποίησης (E) και ο προεκθετικός παράγοντας (A) (c: η συμβολή κάθε αντίδρασης στη συνολική αποδόμηση).

**Πίνακας 4.8.** Κινητικές παράμετροι συν-καύσης λιγνίτη και πυρολυμένης βιομάζας (E σε kJ/mol, A σε s<sup>-1</sup>).

Κινητικές Παράμετροι	Δείγματα			
	ΝΠΛ	ΝΠΛ/ΑΓΚπ	ΝΠΛ/ΒΑπ	ΝΠΛ/RDFπ
E <sub>1</sub>	75.7	111.5	161.1	223.2
A <sub>1</sub>	1.41E+06	4.08E+09	3.05E+14	6.40E+21
n <sub>1</sub>	1	1	1	1
c <sub>1</sub>	0.18	0.22	0.19	0.04
E <sub>2</sub>	74.4	133.7	102	136.5
A <sub>2</sub>	1.06E+05	1.42E+10	7.94E+07	1.05E+12
n <sub>2</sub>	1	1	1	1
c <sub>2</sub>	0.67	0.32	0.49	0.1
E <sub>3</sub>	235.1	80.2	187.6	111.7
A <sub>3</sub>	5.07E+14	8.16E+04	2.93E+13	3.93E+08
n <sub>3</sub>	3	3	3	3
c <sub>3</sub>	0.15	0.46	0.32	0.85

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.8, η καύση του λιγνίτη πραγματοποιείται σε 3 αντιδράσεις, με σχετικά μικρή ενέργεια ενεργοποίησης εκτός από την 3<sup>η</sup> αντίδραση όπου η ενέργεια ενεργοποίησης είναι >200 kJ/mol, αλλά η συμβολή της στην συνολική αποδόμηση είναι μικρή (c<sub>3</sub>=0.15). Όσον αφορά την καύση των μιγμάτων πυρολυμένης βιομάζας, πραγματοποιούνται όλες σε 3 αντιδράσεις. Αναλυτικότερα, στην περίπτωση του μίγματος ΝΠΛ/ΑΓΚπ η 2<sup>η</sup> αντίδραση έχει τη μέγιστη ενέργεια ενεργοποίησης, η 1<sup>η</sup> αντίδραση την ελάχιστη συμβολή στην συνολική αποδόμηση (c<sub>1</sub>=0.22), και η αντίδραση 3 έχει τη μέγιστη συμβολή στην συνολική αποδόμηση (c<sub>3</sub>=0.46). Στην περίπτωση του μίγματος ΝΠΛ/ΒΑπ η 3<sup>η</sup> αντίδραση έχει τη μέγιστη ενέργεια ενεργοποίησης, η 1<sup>η</sup> την ελάχιστη συμβολή στην συνολική αποδόμηση (c<sub>1</sub>=0.19), και η αντίδραση 2 έχει τη μέγιστη συμβολή στην συνολική αποδόμηση (c<sub>2</sub>=0.49). Τέλος, στο μίγμα ΝΠΛ/RDFπ η 1<sup>η</sup> αντίδραση έχει τη μέγιστη ενέργεια ενεργοποίησης, και την ελάχιστη συμβολή στην συνολική αποδόμηση (c<sub>1</sub>=0.04), η αντίδραση 3 έχει τη μέγιστη συμβολή στην συνολική αποδόμηση (c<sub>3</sub>=0.85).

Από τη σύγκριση των μιγμάτων πυρολυμένης και μη πυρολυμένης βιομάζας (Πίνακες 4.6 και 4.8), παρατηρείται ότι αυξήθηκαν γενικά οι επιμέρους ρυθμοί των αντιδράσεων στα μίγματα με πυρολυμένη βιομάζα. Όσον αφορά στον λιγνίτη, παρατηρείται ότι οι ρυθμοί των επιμέρους αντιδράσεων ήταν μικρότεροι συγκριτικά με όλα τα μίγματα.

Η ενέργεια ενεργοποίησης στα μίγματα με πυρολυμένη βιομάζα παρέμεινε στα ίδια περίπου επίπεδα. Για τον λιγνίτη, παρατηρείται ότι οι δύο πρώτες αντιδράσεις είχαν χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης, ενώ η 3<sup>η</sup> αντίδραση αρκετά υψηλή.

Τέλος, με βάση τα Σχήματα 4.14-4.17 και 4.22-4.24 και τους Πίνακες 4.6 και 4.8 συμπεραίνουμε ότι τα DTG προφίλ μετά την απομάκρυνση των πτητικών από τη βιομάζα, προσομοίωσαν περισσότερο το προφίλ του λιγνίτη. Αυτό μπορεί να διαπιστωθεί πιο καθαρά στα μίγματα άγριας αγκινάρας και RDF.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα βιομαζικά υλικά είχαν μεγαλύτερα ποσοστά πτητικών συστατικών (71-78%) και μικρότερα ποσοστά τέφρας (7-9%), σε σχέση με τον λιγνίτη, εκτός από την άγρια αγκινάρα, που είχε παρόμοιο ποσοστό με τον λιγνίτη (16%). Η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη των βιομαζών (20-21MJ/kg) ήταν λίγο χαμηλότερη από αυτή του λιγνίτη (25MJ/kg).

Μετά την ήπια πυρόλυση των βιομαζικών υλικών, σε θερμοκρασία 280°C, μειώθηκαν τα πτητικά συστατικά (61-73%) σε σχέση με τα αρχικά δείγματα, ενώ αυξήθηκε το ποσοστό του μόνιμου άνθρακα έως 24%. Η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη αυξήθηκε (22-23 MJ/kg), αναβαθμίζοντας την ποιότητα των υλικών.

Η καύση των πυρολυμένων δειγμάτων βιομάζας πραγματοποιήθηκε σε υψηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με τα αρχικά δείγματα, ιδιαίτερα για τα αποβλητογενή καύσιμα (κατά ~90°C). Η καύση αυτών των υλικών έλαβε χώρα στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος με αυτή του λιγνίτη, ~150-750°C, με εξαίρεση τα υπολείμματα βαμβακιού, η οποία ολοκληρώθηκε σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

Ο μέγιστος ρυθμός καύσης ήταν μεγαλύτερος για τα αρχικά δείγματα βιομάζας (ΑΓΚ, ΒΑ, RDF) σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα πυρολυμένης βιομάζας (ΑΓΚπ, ΒΑπ, RDFπ), ενώ ο μέγιστος ρυθμός καύσης του λιγνίτη ήταν 2-3 φορές μικρότερος. Η θερμοχημική αντιδραστικότητα ακολούθησε τη σειρά: ΒΑπ>RDFπ >ΑΓΚπ> ΝΠΛ. Όσον αφορά την συν-καύση των μιγμάτων, η θερμοχημική αντιδραστικότητα ακολούθησε τη σειρά: ΝΠΛ/ΒΑπ> ΝΠΛ/RDFπ > ΝΠΛ/ΑΓΚπ> ΝΠΛ.

Τα αποτελέσματα για την προσθετικότητα έδειξαν ότι δεν ισχύει ο κανόνας, καθώς η τυπική απόκλιση των καμπυλών DTG (πειραματικής και υπολογιζόμενης) ήταν μεγαλύτερη από 4% τόσο για τα μίγματα μη πυρολυμένης βιομάζας, όσο και για τα μίγματα πυρολυμένης βιομάζας. Επομένως, όλα τα εξεταζόμενα μίγματα εμφάνισαν φαινόμενα συνέργειας.

Η προσαρμογή του μοντέλου για τα δείγματα που εξετάστηκαν ήταν καλή, καθώς η απόκλιση κυμάνθηκε από 3 έως 7%. Σύμφωνα με το μοντέλο των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων, η καύση των βιομαζικών υλικών

πραγματοποιήθηκε με τέσσερις αντιδράσεις, ωστόσο η καύση των πυρολυμένων βιομαζικών υλικών και του λιγνίτη ολοκληρώθηκε με τρεις αντιδράσεις. Μετά την απομάκρυνση μέρους των πτητικών συστατικών από τις βιομάζες, η σύστασή τους και κατά συνέπεια η θερμική τους συμπεριφορά, ήταν όμοια με αυτές του λιγνίτη.

Σύμφωνα με το εύρος των τιμών ενέργειας ενεργοποίησης, οι βιομάζες παρουσίασαν υψηλότερες τιμές, από 83 έως 324 kJ/mol σε σχέση με τον λιγνίτη, οι οποίες κυμάνθηκαν από 74 έως 235 kJ/mol. Το εύρος των τιμών ενέργειας ενεργοποίησης των μιγμάτων λιγνίτη με πυρολυμένη βιομάζα ήταν περίπου στις ίδιες τιμές με του λιγνίτη, δηλαδή από 80 έως 223 kJ/mol.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

### **Ξένη βιβλιογραφία**

- [1] Wu M.R., Schott D.L., Lodewijks G., (2011), Physical properties of solid biomass, *Biomass and Bioenergy*, 35, 2093-2105
- [2] Obernberger I., Brunner T., Barnthaler G., (2006), Chemical properties of solid biofuels—significance and impact, *Biomass and Bioenergy*, 30, 973- 982
- [3] Bhui B., Vairakannu, P., (2019), Prospects and issues of integration of co-combustion of solid fuels (coal and biomass) in chemical looping technology, *Journal of Environmental Management*, 231, 1241-1256
- [4] Vamvuka D., Kaniadakis G., Pentari D., Alevizos G., Papapolikarpou Z., (2017), Comparison of ashes from fixed/fluidized bed combustion of swine sludge and olive by-products. Properties, environmental impact and potential uses, *Renewable Energy* 112, 74-83
- [5] Vamvuka D., Trikouvertis M., Pentari D., Alevizos G., Stratakis A., (2016), Characterization and evaluation of fly and bottom ashes from combustion of residues from vineyards and processing industry, *Journal of the Energy Institute*, 90, 574-587
- [6] Vamvuka D., Trikouvertis M., Pentari D., Alevizos G., (2014), Evaluation of ashes produced from fluidized bed combustion of residues from oranges' plantations and processing, *Renewable Energy*, 72, 336-343
- [7] Niu Y., Gong Y., Zhang X., Liang Y., Wang D., Hui S, (2018), Effects of leaching and additives on the ash fusion characteristics of high-Na/Ca Zhundong coal, *Journal of the Energy Institute*, 92,1115-1122
- [8] Guo F., Zhong Z., (2018) Optimization of the co-combustion of coal and composite biomass pellets, *Journal of Cleaner Production*, 185, 399-407
- [9] Priyanto D. E. , Ueno S., Sato N., Kasai H., Tanoue T., Fukushima H., (2016), Ash transformation by co-firing of coal with high ratios of woody biomass and effect on slagging propensity, *Fuel*, 174, 172-179

- [10] Malico I., Pereira R. N., Gonçalves A. C., Sousa A. M. O, (2019), Current status and future perspectives for energy production from solid biomass in the European industry, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 112, 960-977
- [11] Wang W., Wen C., Li C., Wang M., Li X., Zhou Y. , Gong X., (2019), Emission reduction of particulate matter from the combustion of biochar via thermal pre-treatment of torrefaction, slow pyrolysis or hydrothermal carbonisation and its co-combustion with pulverized coal, *Fuel*, 240, 278-288
- [12] Zhang S., Lin X., Chen Z., Li X., Jiang X., Yan J., (2018), Influence on gaseous pollutants emissions and fly ash characteristics from co-combustion of municipal solid waste and coal by a drop tube furnace, *Waste Management*, 81, 33-40
- [13] Zhang B., Zhong Z., Xue Z., Xue J., Xu Y., (2018), Release and transformation of potassium in co-combustion of coal and wheat straw in a BFB reactor, *Applied Thermal Engineering*, 144, 1010-1016
- [14] McKendry P., (2002), Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresource Technology*, 83, 37-46
- [15] Branca C., di Blasi C., (2004), PARALLEL- AND SERIES-REACTION MECHANISMS OF WOOD AND CHAR COMBUSTION, *Thermal Science*, 8, 51-64
- [16] Demirbas MF., (2010), Microalgae as a feedstock for biodiesel, *Energy Educ. Sci Technol Part A*, 25, 31-43
- [17] Vamvuka D., Sfakiotakis S., (2011), Combustion behaviour of biomass fuels and their blends with lignite, *Thermochimica Acta*, 526, 192-199
- [18] Vamvuka D., Loukakou E., Sfakiotakis S., Petrakis E., (2020), The impact of a combined pre-treatment on the combustion performance of various biomass wastes and their blends with lignite, *Thermochimica Acta*, 688, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178599>
- [19] Vamvuka D., Avgoustidis C., Stratakis A., Alevizos G., (2020), Assessment of Potential Impacts of Peach Kernels and Cardoon as Co-Firing Fuels with Lignite



Through Experiments on Reactivity and Ash Behavior, *Recent Innovations in Chemical Engineering*, 13 DOI:10.2174/2405520413999200623173617

[20] Vamvuka D., Loukakou E., Avgoustidis C., Stratakis A., Pavloudakis F., Sfakiotakis S., (2019), Co-combustion characteristics of lignite/ woody biomass blends. Reactivity and fusibility assessment, *Co-combustion characteristics of lignite/woody biomass blends. Reactivity and fusibility assessment* DOI: 10.1080/15567036.2019.1668885

### **Ελληνική βιβλιογραφία**

[21] Βάμβουκα Δ., (2009). *BIOMAZA BIOENERΓΕΙΑ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ*. ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ

[22] Βάμβουκα Δ., (2002), *Αντιρροπογόνο Χρήσις Γαιανθράκων*, ΕΚΔΟΣΕΙΣ ‘ΙΩΝ’

[23] Γεντεκάκης Ι., (2010), *Ατμοσφαιρική Ρύπανση*, ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΛΕΙΔΑΡΙΘΜΟΣ 2<sup>η</sup> ΕΚΔΟΣΗ

[24] Βάμβουκα Δ., Σφακιωτάκης Σ., διαλέξεις μαθήματος Βιομάζας, Βιοενέργειας και Περιβάλλον, 2019

[25] Καβουρίδης Κ.Β, Παυλουδάκης Φ., (2004). Ο ρόλος των στερεών καυσίμων στην Ευρωπαϊκή και Παγκόσμια αγορά ενέργειας τον 21<sup>ο</sup> αιώνα

[39] Σφακιωτάκης Σ., *Μελέτη για την αξιοποίηση των στερεών αγροτικών, αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων της Κρήτης για παραγωγή ενέργειας- θερμικές και κινητικές αναλύσεις*, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάς, 2016

### **Διαδικτυακές πηγές**

[26] United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2017). World Population Prospects: The 2017 Revision, Key Findings and Advance Tables. [https://esa.un.org/unpd/wpp/Publications/Files/WPP2017\\_KeyFindings.pdf](https://esa.un.org/unpd/wpp/Publications/Files/WPP2017_KeyFindings.pdf), τελευταία πρόσβαση στις 12/05/2019

[27] Worldometers, (2019), <https://www.worldometers.info/gr/>, τελευταία πρόσβαση στις 12/05/2019

- [28] Fatih Birol, (2018), International Energy Agency, Energy Efficiency 2018: Analysis and Efficiency 2018: Analysis and Outlook to 2040. <https://www.iea.org/efficiency2018/>, τελευταία πρόσβαση στις 12/05/2019
- [29] Υπουργείο Περιβάλλοντος κ' Ενέργειας, Ενέργεια, Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, <http://www.ypeka.gr/Default.aspx?tabid=285&language=el-GR>, τελευταία πρόσβαση στις 12/05/2019
- [30] Dudley B., (2019), BP Energy Outlook 2019 Edition, <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2019.pdf>, τελευταία πρόσβαση στις 12/05/2019
- [31] Υπουργείο Περιβάλλοντος κ' Ενέργειας, Ενέργεια, Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, Βιομάζα, <http://www.ypeka.gr/Default.aspx?tabid=288&language=el-GR>, τελευταία πρόσβαση στις 12/05/2019
- [32] <https://www.eia.gov/energyexplained/biomass/>, τελευταία πρόσβαση στις 17/04/2020
- [33] <https://www.eia.gov/renewable/data.php>, τελευταία πρόσβαση στις 17/04/2020
- [34] Sadamori K., International Energy Agency, (2019). Coal 2018 Analysis and Forecasts to 2023, <https://www.iea.org/coal2018/>: τελευταία πρόσβαση στις 22/5/2019
- [35] <https://www.eia.gov/international/data/world/biofuels/biofuels-production?>, τελευταία πρόσβαση στις 17/04/2020
- [36] <https://www.eia.gov/international/data/world/biofuels/biofuels-consumption?>, τελευταία πρόσβαση στις 17/04/2020
- [37] [www.pragolab.cz](http://www.pragolab.cz) , τελευταία πρόσβαση στις 6/07/2020
- [38] <http://www.researchnddevelopment.com/>, τελευταία πρόσβαση στις 6/07/2020