



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
Απόδοση και Ενεργειακό Περιεχόμενο Προϊόντων από
Αεριοποίηση Εξανθρακωμάτων με Ατμό σε Σταθερή Κλίνη

ΧΑΤΖΗΦΩΤΙΑΔΗΣ ΗΛΙΑΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

κα. ΒΑΜΒΟΥΚΑ – ΚΑΛΟΥΜΕΝΟΥ ΔΕΣΠΟΙΝΑ

ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ (ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ)

κ. ΓΑΛΕΤΑΚΗΣ ΜΙΧΑΗΛ

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

κ. ΣΦΑΚΙΩΤΑΚΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ

ΕΔΙΠ

ΧΑΝΙΑ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2021

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την καθηγήτρια και επιβλέπουσα μου κα. Βάμβουκα Δέσποινα, κυρίως για την εποικοδομητική και ανθρώπινη συνεργασία μας, καθώς και για τις χρήσιμες συμβουλές και προτάσεις της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας μελέτης.

Επίσης, επιθυμώ να ευχαριστήσω τον Δρ. Σφακιωτάκη Στυλιανό για την σημαντική βοήθεια που μου προσέφερε, καθώς και για τις εύστοχες παρατηρήσεις του στο κομμάτι της ανάλυσης στο σύστημα θερμοζυγού-φασματογράφου μάζας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Γαλετάκη Μιχαήλ για την συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, ειλικρινείς ευχαριστίες σε όλους όσους συμμετείχαν και βοήθησαν στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας καθιστώντας δυνατή την επίτευξη των στόχων της, καθώς και στους γονείς μου που μου παρείχαν την απαραίτητη ηθική στήριξη όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η αεριοποίηση βιοεξανθρακωμάτων διάφορων βιομαζικών υλικών αγροτικής (ηλίανθος, υπολείμματα βάμβακος, στέμφυλα), δασικής (πευκοβελόνες) και βιομηχανικής προέλευσης (πριονίδι, αποβλητογενή καύσιμα), καθώς και των μιγμάτων τους, με ατμό. Στόχος ήταν να διερευνηθεί η θερμική τους συμπεριφορά, ο βαθμός μετατροπής τους σε αέριο καύσιμο και το ενεργειακό περιεχόμενο των προϊόντων και παραπροϊόντων. Τα πειράματα εκτελέστηκαν σε σύστημα σταθερής κλίνης και τα πτητικά προϊόντα αναλύθηκαν ποιοτικά και ποσοτικά σε σύστημα θερμοζυγού-φασματογράφου μάζας [TG-MS].

Τα αποτελέσματα έδειξαν, πως την μεγαλύτερη απόδοση σε αέριο προϊόν παρουσίασε το πριονίδι (97%) και ακολούθως τα αγροτικά υπολείμματα, υπολείμματα βάμβακος>ηλίανθος>στέμφυλα, (75-88%). Επιπλέον, όταν τα ξυλώδη δείγματα αναμίχθηκαν με πριονίδι η απόδοση σε αέριο σύνθεσης αυξήθηκε και κυμάνθηκε από 85 έως 94%, ενώ όταν αναμίχθηκαν με τα αποβλητογενή καύσιμα μειώθηκε ελαφρά. Την υψηλότερη περιεκτικότητα σε CO (66.4%) παρουσίασε το αέριο δείγμα των πευκοβελόνων, ενώ την υψηλότερη περιεκτικότητα σε H₂ (69.2%) αυτό των στέμφυλων. Τέλος, το εύρος της θερμογόνου δύναμης των πτητικών αερίων καυσίμων που παρήχθησαν από την αεριοποίηση με ατμό πήρε τιμές από 9 έως 11.5 MJ/Nm³. Το δείγμα των στέμφυλων εμφάνισε την χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη, ενώ το δείγμα των πευκοβελόνων την υψηλότερη.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	1
Εισαγωγή.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	2
Θεωρητικό μέρος.....	2
2.1 Υπολειμματική Βιομάζα.....	2
2.1.1 Είδη, διαθεσιμότητα, ενεργειακό δυναμικό.....	2
2.1.2 Τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης.....	5
2.2 Αεριοποίηση Βιομάζας.....	8
2.2.1 Βασικές αρχές.....	8
2.2.2 Αεριοποίηση με ατμό.....	9
2.2.3 Απόδοση και ενεργειακή αξιοποίηση προϊόντων.....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	13
Πειραματικό μέρος.....	13
3.1 Δείγματα Βιομάζας – Προεπεξεργασία και χαρακτηρισμός.....	13
3.1.1 Συλλογή, άλεση και κοκκομετρική ανάλυση.....	13
3.1.2 Προσεγγιστική και στοιχειομετρική ανάλυση, μέτρηση θερμογόνου δύναμης.....	14
3.2 Σύστημα Αντιδραστήρα Σταθερής Κλίνης.....	16
3.2.1 Περιγραφή Εξοπλισμού.....	16
3.2.2 Πειραματική διαδικασία πειραμάτων πυρόλυσης.....	18
3.2.3 Πειραματική διαδικασία πειραμάτων αεριοποίησης.....	19
3.3 Ποιοτικές και Ποσοτικές Αναλύσεις Προϊόντων.....	19
3.3.1 Απόδοση σε προϊόντα πυρόλυσης.....	19
3.3.2 Φυσικοχημικές και Χημικές αναλύσεις προϊόντων πυρόλυσης.....	20
3.3.3 Απόδοση σε προϊόντα αεριοποίησης.....	26
3.3.4 Μέτρηση ενεργειακού περιεχομένου αερίου σύνθεσης.....	26

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	27
Αποτελέσματα και Σχόλια	27
4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών δειγμάτων – Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση.....	27
4.2 Ποιοτικές και Ποσοτικές Αναλύσεις Προϊόντων Πυρόλυσης.....	29
4.2.1 Απόδοση σε προϊόντα πυρόλυσης.....	29
4.2.2 Φυσικοχημικές και χημικές αναλύσεις εξανθρακωμάτων.....	31
4.2.3 Ενεργειακό περιεχόμενο ελαίων.....	39
4.2.4 Χαρακτηρισμός και ενεργειακό περιεχόμενο αερίων πυρόλυσης.....	40
4.3 Ποιοτικές και Ποσοτικές Αναλύσεις Προϊόντων Αεριοποίησης.....	48
4.3.1 Απόδοση σε προϊόντα αεριοποίησης.....	48
4.3.2 Χαρακτηρισμός και ενεργειακό περιεχόμενο αερίων αεριοποίησης.....	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	51
Συμπεράσματα.....	51
Βιβλιογραφία.....	52
Παράρτημα.....	54

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η συνεχής αύξηση κατανάλωσης ενέργειας, η αύξηση πληθυσμού, η περιορισμένη διαθεσιμότητα σε ορυκτά καύσιμα, καθώς και η σύνδεση τους με περιβαλλοντικά προβλήματα όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η κλιματική αλλαγή, ώθησε την επιστημονική κοινότητα στην ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (Α.Π.Ε.) και των τεχνολογιών που συνδέονται με αυτές.

Μεταξύ των πηγών που εμφανίζουν χαμηλές εκπομπές άνθρακα, η βιομάζα αντιπροσωπεύει περίπου το 15% του παγκόσμιου ενεργειακού εφοδιασμού. Αποτελεί μάλιστα μια πολύ ελκυστική λύση λόγω της αφθονίας, του χαμηλού κόστους, αλλά και της ικανότητας της να μετριάξει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Επιπλέον, η βιομάζα καλύπτει ένα ευρύ φάσμα υλικών, όπως υπολείμματα καλλιέργειας και δασοκομίας, βιομηχανικά και αστικά απόβλητα, καθώς και ειδικά υλικά, για ανακύκλωση, επαναχρησιμοποίηση και αξιοποίηση, ικανοποιώντας πλήρως τις πολιτικές της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ε.Ε.). Η αεριοποίηση της βιομάζας είναι μια διαδικασία μετατροπής των αποβλήτων σε αέριο σύνθεσης, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ενέργειας, σύνθεση χημικών και βιοκαυσίμων, αποτελώντας μια ευέλικτη λύση στο πρόβλημα εκπομπών ρύπων. Η αεριοποίηση με παροχή ατμού, εμφανίζει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με την συμβατική αεριοποίηση (με αέρα), καθώς προσδίδει υψηλότερη αντιδραστικότητα στα βιοεξανθρακώματα, αλλά και πολύ μικρά επίπεδα πίσσας στο παραγόμενο αέριο. Επιπλέον, ο συγκεκριμένος τρόπος αεριοποίησης ενισχύει την θερμογόνο δύναμη των αέριων προϊόντων.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα δύο σταδίων για διάφορα βιομαζικά υλικά (αγροτικά, δασικά, βιομηχανικά) σε περιβάλλον σταθερής κλίνης. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν στέμφυλα, πευκοβελόνες, ηλίανθος, υπολείμματα βάμβακος, αποβλητογενή καύσιμα (RDF) και πριονίδι. Το πρώτο στάδιο αποτέλεσε η διαδικασία της πυρόλυσης έως τους 600 °C κατά την οποία γίνονταν παραγωγή βιοεξανθρακώματος, βιοελαίου και βιοαερίου. Στο δεύτερο στάδιο έλαβε χώρα η διαδικασία της αεριοποίησης με παροχή ατμού έως τους 850 °C των πυρολυμένων βιοεξανθρακωμάτων, αλλά και των μιγμάτων τους με RDF και πριονίδι σε αναλογίες 70:30. Στην συνέχεια, έγινε μελέτη του παραγόμενου αερίου σύνθεσης με την χρήση συστήματος θερμοζυγού-φασματογράφου μάζας [TG-MS], ώστε να προσδιοριστούν η χημική σύσταση και η θερμική του συμπεριφορά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Υπολειμματική Βιομάζα

2.1.1 Είδη, διαθεσιμότητα, ενεργειακό δυναμικό

Ως βιομάζα μπορεί να θεωρηθεί κάθε προϊόν, υποπροϊόν και υπόλειμμα οργανικής προέλευσης. Η βιομάζα αποτελεί την πιο παλιά και διαδεδομένη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και χωρίζεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

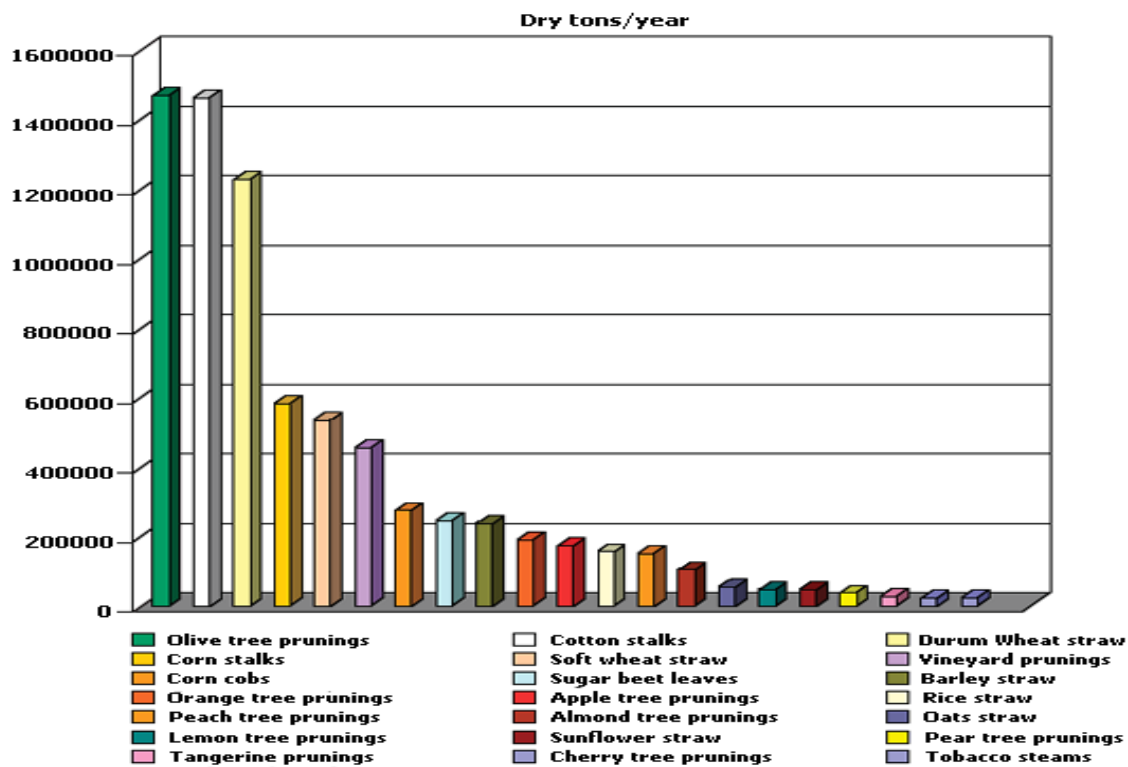
1. **Τις υπολειμματικές μορφές βιομάζας**, οι οποίες είναι απορριπτόμενα υλικά με ενεργειακό περιεχόμενο που προέρχονται κυρίως από παρθένα βιομάζα και διακρίνονται σε:

Αγροτικά υπολείμματα

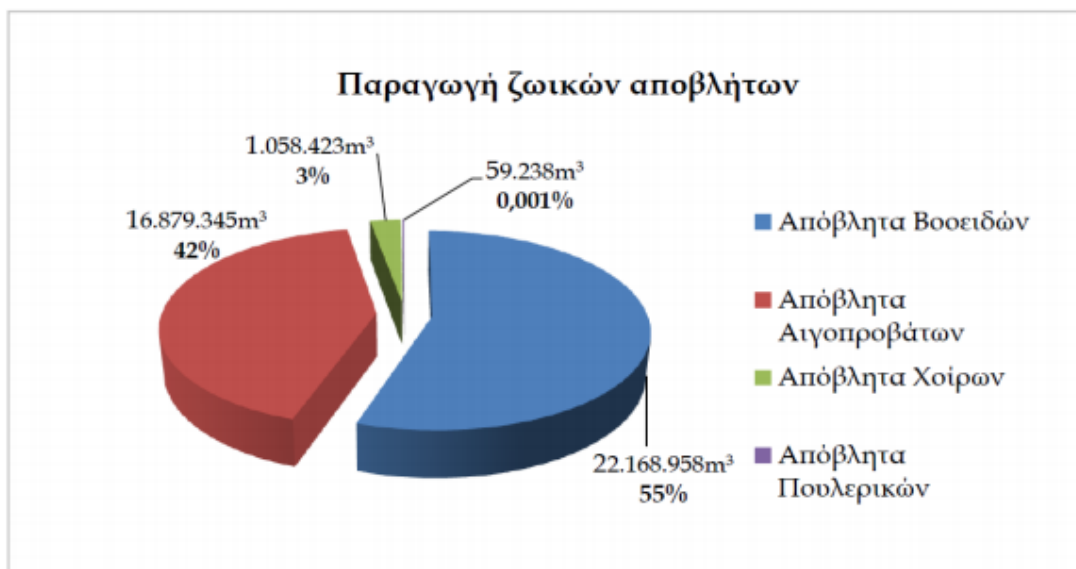
Αγροτικά υπολείμματα ή υπολείμματα της καλλιέργειας καλούνται τα μη βρώσιμα τμήματα των φυτών (κλαδιά, φύλλα, υπολείμματα εκοκκισμού βάμβακος, πυρηνόξυλα, πυρήνες φρούτου), τα οποία παραμένουν στους αγρούς μετά την συγκομιδή, καθώς και αυτά που δημιουργούνται στις μονάδες συσκευασίας ή απορρίπτονται μετά την επεξεργασία της σοδειάς [1]. Το παγκόσμιο δυναμικό των αγροτικών υπολειμμάτων εκτιμάται σε 3 – 4 δις τόνους ανά έτος [2]. Το εύρος του ενεργειακού δυναμικού από αγροτικά υπολείμματα κυμαίνεται μεταξύ 5 και 27 EJ/year [3].

Μέρος των αγροτικών υπολειμμάτων αποτελεί και η βιομάζα ζωϊκής προέλευσης (κυρίως απόβλητα πτηνοτροφείων, χοιροστασίων και σφαγείων). Στην Ελλάδα, τα ζώα παράγουν μια σημαντική ποσότητα ζωϊκών αποβλήτων, καθώς η κτηνοτροφία είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένη. Πρόσφατη οδηγία της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (1774/2002) επιβάλλει την απαγόρευση της χρησιμοποίησης ζωϊκών αποβλήτων στην διατροφική αλυσίδα των ζώων, εφόσον αυτά προορίζονται για κατανάλωση από τους ανθρώπους. Το ενεργειακό δυναμικό από κοπριά ζώων κυμαίνεται από 9 μέχρι 25 EJ/year, όντας εξατώμενο από την μεταβολή (συνήθως θετική) του ζωϊκού πληθυσμού, καθώς και την δυνατότητα ανάκτησης των υπολειμμάτων [1]. Ως εκ τούτου, τεράστιες ποσότητες ζωϊκών αποβλήτων (1578 εκ τόννοι) παραμένουν ανεκμετάλλευτες και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας [3].

Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζονται τα βασικά αγροτικά υπολείμματα στην Ελλάδα, μετρούμενα σε ξηρούς τόνους ανά έτος. Οι ποσότητες που συλλέγονται από τα κλαδέματα ελιάς, τα στελέχη βάμβακος, καθώς και το άχυρο σκληρού σίτου, παρατηρείται ότι ξεπερνούν το 1 εκατομμύριο ξηρούς τόνους ετησίως. Από την συγκομιδή των αγρών και τα υπολείμματα δασοκομίας υπολογίζεται πως περίπου 3.8 εκατομμύρια τόννοι είναι θεωρητικά διαθέσιμα προς παραγωγή ενέργειας [3].



Σχήμα 2.1 Αγροτικά υπολείμματα στην Ελλάδα (dt/yr) [7]



Σχήμα 2.2 Εκτίμηση ετήσιας παραγωγής ζωικών αποβλήτων στην Ελλάδα [3]

Στο Σχήμα 2.2 φαίνεται μια εκτίμηση για την ετήσια παραγωγή κοπριάς από βοοειδή, αιγοπρόβατα, χοίρους και πουλερικά.

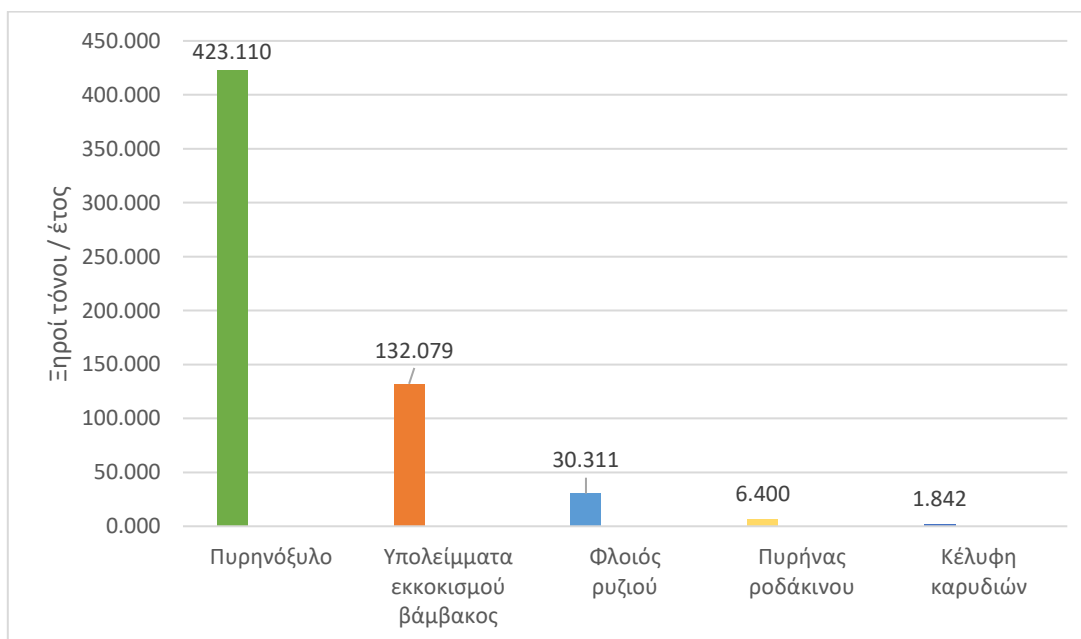
Δασικά υπολείμματα

Η βιομάζα δασικής προέλευσης (υπολείμματα επεξεργασίας ξύλου, καυσόξυλα) αντιπροσωπεύει μακροπρόθεσμα την σημαντικότερη πηγή βιομάζας στην Ελλάδα, εάν και εφόσον ξεπεραστούν τα εμπόδια που συσχετίζονται με την διαχείριση των δασικών περιοχών. Τα υπολείμματα των κλαδεμάτων για παραγωγή καυσόξυλων μπορούν να ανακτηθούν επίσης, σε συνδυασμό με τις προσπάθειες για την πρόληψη κινδύνων (πυρκαγιάς στα δάση). Το δυναμικό των υπολειμμάτων υλοτομίας εκτιμάται σε 1.7 εκ. τόνους, από τους οποίους ένα τμήμα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για ενεργειακούς σκοπούς [3,4]. Σύμφωνα με μια έρευνα του παγκόσμιου δυναμικού παραγωγής ενέργειας από βιομάζα και με κύριους παράγοντες i) την δυνατότητα ανάκτησης των υπολειμμάτων και ii) την παραγωγικότητα των δασών, εκτιμάται πως το 2050 το δυναμικό των υπολειμμάτων θα κυμαίνεται στο εύρος 10-16 EJ/year [1].

Βιομηχανικά απόβλητα

Την μεγαλύτερη πηγή βιομάζας αποτελούν τα υπολείμματα που προέρχονται από βιομηχανικές μονάδες επεξεργασίας ξύλου (φλοιοί, ροκανίδια). Η κατανάλωση βιομηχανικών υπολειμμάτων ξυλείας για ενεργειακούς σκοπούς εκτιμάται σε 99000 τόνους, οι οποίοι αποδίδουν 1.4 PJ [8]. Στην Ελλάδα, μεγάλες ποσότητες απορριμάτων της βιομηχανικής παραγωγής προέρχονται από την βιομηχανία συσκευασίας φρούτων, τις μονάδες επεξεργασίας ελαιολάδου και ρυζιού και τα εκκοκκιστήρια βάμβακος. Εκτιμάται δε, ότι αποδίδουν περίπου 2.5 TWh.

Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζονται οι παραχθείσες ποσότητες αγροτο-βιομηχανικών υπολειμμάτων στον ελλαδικό χώρο.



Σχήμα 2.3 Παραγωγή αγροτο-βιομηχανικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα [3]

Δημοτικά απόβλητα

Τα δημοτικά απόβλητα διακρίνονται σε δύο τύπους:

- i. Τα στερεά δημοτικά απόβλητα (ιδιωτικά οικιακά απορρίματα, απορρίματα από διεργασίες βιομηχανικής παραγωγής).
- ii. Τα βιο-στερεά (λύματα οικιστικών και βιομηχανικών περιοχών και λάσπες).

Η συλλογή των στερεών δημοτικών απορριμάτων σε προηγμένες χώρες είναι βασική δραστηριότητα των δήμων, γεγονός το οποίο δύναται να συμβάλλει στην ορθότερη διαχείριση και επεξεργασία τους (παραγωγή ενέργειας για θερμότητα, παραγωγή ατμού και ηλεκτρικής ενέργειας). Στην Ελλάδα παράγονται περίπου 630 TJ ηλεκτρικής ενέργειας από μονάδες βιο-αερίου, ενώ η ενέργεια που παράγεται για θέρμανση είναι της τάξης των 718TJ [3].

2. **Τις ενεργειακές καλλιέργειες**, δηλαδή καλλιεργούμενα ή αυτοφυή είδη τα οποία παράγουν βιομάζα, ως κύριο προϊόν, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάφορους ενεργειακούς σκοπούς όπως παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας, παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων κ.ά.

2.1.2 Τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης

Οι τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας είναι οι ακόλουθες:

Καύση

Καύση ορίζεται η θερμική διάσπαση ενός καύσιμου, παρουσία οξυγόνου σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Μέσω της καύσης εκλύονται θερμά αέρια τα οποία συνήθως χρησιμοποιούνται για την παραγωγή θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι πιο διαδεδομένες τεχνολογίες καύσης είναι οι εξής:

i. Αμιγής καύση

- Σε εστίες με εσχάρες, η οποία βρίσκει εφαρμογή σε εγκαταστάσεις που διαθέτουν χαμηλά κόστη επένδυσης (<30 MW_{th}) και χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανικούς ατμοπαραγωγούς, καθώς θεωρείται η καταλληλότερη για την καύση καυσίμων χαμηλής τάξης.

- Σε συστήματα ρευστοποιημένης κλίνης (με ανακυκλοφορία ή φυσαλίδων), τα οποία παρέχουν σημαντική μείωση NO_x με σταδιακή καύση, χαρακτηρίζονται από μη κινητά μέρη στον θερμό θάλαμο καύσης και προσφέρουν μεγάλη ευελιξία ως προς το είδος των καυσίμων βιομάζας, αλλά και της περιεκτικότητας τους σε υγρασία. Παρουσιάζουν βέβαια και ορισμένα μειονεκτήματα, όπως υψηλά λειτουργικά κόστη, υψηλό φορτίο σκόνης στο απαέριο και απώλεια υλικού κλίνης με τη τέφρα [9]. Η καύση βιομάζας σε συστήματα ρευστοποιημένης κλίνης θεωρείται η καλύτερη, καθώς επιτυγχάνεται αποδοτικότητα πάνω από 95% και μείωση του όγκου ροής του απαερίου.

- Σε συστήματα καύσης σκόνης, τα οποία παρέχουν πολύ καλό έλεγχο φορτίου και γρήγορη εναλλαγή φορτίου. Ωστόσο, δεν είναι σύνηθες η χρήση συστημάτων καύσης σκόνης διότι απαιτεί την κονιοποίηση του καυσίμου σε εξαιρετικά χαμηλή κοκκομετρία, της τάξης των 20-80μm, γεγονός που καθιστά τη αξιοποίηση βιομάζας δαπανηρή και ασύμφορη. Συνιστώνται για περιπτώσεις όπου η επεξεργασία του στερεού βιοκαυσίμου δεν είναι πολύ δαπανηρή.

ii. Μικτή καύση βιομάζας με γαιάνθρακα, η οποία ανήκει στις οικονομικότερες τεχνολογίες θερμικής χρήσης μεγάλων ποσοτήτων καυσίμων (προερχόμενων από την βιομάζα).

Πυρόλυση

Με τον όρο πυρόλυση βιομάζας ορίζεται η άμεση θερμική αποσύνθεση της οργανικής μήτρας χωρίς την παρουσία οξυγόνου για θερμοκρασίες μεταξύ 500-650 °C, με αποτέλεσμα την παραγωγή μιας σειράς προϊόντων στερεάς (βιοεξανθρακώματα), υγρής (βιοέλαια) και αέριας μορφής. Οι αποδόσεις των προϊόντων που παράγονται μέσω της πυρόλυσης εξαρτώνται αρχικά από το είδος της βιομάζας καθώς και από παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η πίεση, ο χρόνος αντίδρασης και ο ρυθμός θέρμανσης.

Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση της βιομάζας αποτελεί είτε μια ενδόθερμη θερμική διεργασία με την χρήση ατμού σαν αντιδρών, είτε μια εξώθερμη θερμική διεργασία όταν χρησιμοποιείται αέρας, κατά την οποία η στερεή βιομάζα μετατρέπεται σε καύσιμο αέριο σε θερμοκρασίες μεταξύ 800-1000 °C . Το παραγόμενο αέριο είναι μίγμα πολλών αερίων:

- i. Μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα (CO , CO_2)
- ii. Υδρογόνο (H_2)
- iii. Μεθάνιο (CH_4)
- iv. Νερό σε μορφή ατμού (H_2O)
- v. Ίχνη υδρογονανθράκων (C_xH_y)
- vi. Άζωτο (N_2) (όταν υπάρχει αέρας στο σύστημα)

Το καύσιμο προϊόν της αεριοποίησης ονομάζεται αέριο σύνθεσης και θεωρείται κατάλληλο για την παραγωγή θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας με βάση την θερμογόνο δύναμη του.

Παραγωγή Βιοαερίου

Το βιοαέριο αποτελεί μίγμα διαφορετικών αερίων, τα οποία παράγονται από την αποσύνθεση της οργανικής ύλης, απουσία οξυγόνου. Η παραγωγή του προκύπτει από την αναερόβια χώνευση απόβλητης και υπολειμματικής βιομάζας, όπως οργανικών αποβλήτων, ζωϊκών περιττωμάτων, λυμάτων μονάδων βιολογικών καθαρισμών, αλλά και διάφορων κλασμάτων απορριμάτων που μπορούν να βιοαποικοδομηθούν [10].

Θεωρείται μορφή ανανεώσιμης πηγής ενέργειας, βρίσκοντας χρήση κυρίως για παραγωγή θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας. Μετά την επεξεργασία του μπορεί να διοχετευτεί στο δίκτυο του φυσικού αερίου [6]. Στην σύνθεση του βιοαερίου παρατηρούνται τα παρακάτω αέρια:

- i. Μεθάνιο (CH_4)
- ii. Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)
- iii. Υδρόθειο (H_2S)
- iv. Υδρογόνο (H_2)
- v. Αμμωνία (NH_3)
- vi. Υδρατμοί (H_2O)

Στο Σχήμα 2.4 παρατηρούνται πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοαερίου και διάφορες εφαρμογές του.



Σχήμα 2.4 Παραγωγή και εφαρμογές βιοαερίου [10]

2.2 Αεριοποίηση Βιομάζας

2.2.1 Βασικές αρχές

Αεριοποίηση καλείται η ολική μετατροπή του οργανικού τμήματος του στερεού πρωτογενούς υλικού σε αέριο με θέρμανση και με την παρουσία ενός οξειδωτικού μέσου, όπως ο αέρας, το οξυγόνο ή ο ατμός και λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες, 800-1100°C παρουσία ατμού και 1000-1400°C παρουσία οξυγόνου. Σε αυτές τις θερμοκρασιακές συνθήκες, το οργανικό μέρος της βιομάζας αντιδρά με ποσότητα του διαθέσιμου μέσου οξείδωσης και μετατρέπεται σε αέριο καύσιμο, που περιέχει άνθρακα.

Η αεριοποίηση αποτελείται από μια σειρά θερμοχημικών φαινομένων, τα οποία λαμβάνουν χώρα σε τρία στάδια :

α) ξήρανση

β) πυρόλυση

γ) αεριοποίηση-μερική οξείδωση

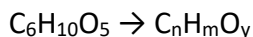
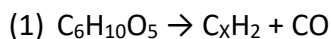
Από θερμοδυναμική άποψη, η αεριοποίηση είναι παρόμοια με την καύση, ενώ η πυρόλυση, προηγείται τόσο της αεριοποίησης, όσο και της καύσης.

Συνήθως, υπάρχει μια πλήθώρα υγρών προϊόντων, τα οποία παράγονται σε μικρούς χρόνους παραμονής, ήπιες θερμοκρασίες (500-600°C) και υψηλούς ρυθμούς παροχής θερμότητας. Οι αντιδράσεις αποσύνθεσης των υγρών κλασμάτων κάτω από τους 600°C είναι αργές, ενώ η αεριοποίηση του εξανθρακώματος παρατηρείται πάνω από τους 700°C. Πλήρης εξάλειψη των υγρών μπορεί να επιτευχθεί πάνω από τους 1000°C, ή μέσω της χρήσης καταλυτών [3].

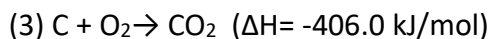
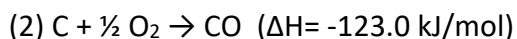
Αντιδράσεις αεριοποίησης

Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αεριοποίηση είναι οι εξής [3]:

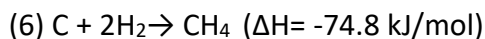
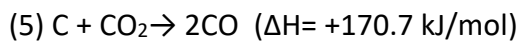
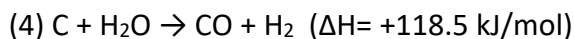
Πυρόλυση



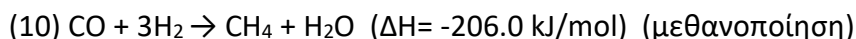
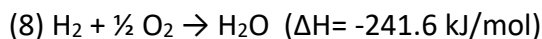
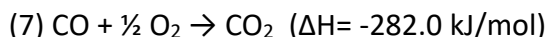
Καύση (Οξείδωση) Εξανθρακώματος



Αεριοποίηση Εξανθρακώματος



Αντιδράσεις Αέριας Φάσης



Παραπάνω παρατηρούνται χημικές αντιδράσεις:

- εξώθερμες (π.χ. αντιδράσεις μερικής οξείδωσης με εξαίρεση αυτές που διεξάγονται σε χαμηλά επίπεδα οξυγόνου).
- ενδόθερμες (π.χ. αντιδράσεις αεριοποίησης με ατμό).

Σε κανονικές συνθήκες αεριοποίησης, οι αντιδράσεις κατανάλωσης οξυγόνου (2), (3), (7), και (8) ολοκληρώνονται γρήγορα, ενώ οι αντιδράσεις (4) και (5) δε φθάνουν σε ισορροπία. Ο σχηματισμός τελικών προϊόντων σε αυτές τις αντιδράσεις ευνοείται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ με την αύξηση της πίεσης η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αντιδρώντα. Επίπρόσθετα, στις αντιδράσεις (6), (9) και (10) μέσω της αύξησης της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αντιδρώντα. Η αύξηση της πίεσης στις αντιδράσεις μεθανοποίησης ευνοεί το σχηματισμό των τελικών προϊόντων. Αξίζει να σημειωθεί πως η αντίδραση μετάπτωσης ύδατος-αερίου είναι σχεδόν ανεξάρτητη της πίεσης [3].

2.2.2 Αεριοποίηση με ατμό

Η αεριοποίηση με ατμό θεωρείται μια από τις πιο αποτελεσματικές και αποδοτικές τεχνικές παραγωγής υδρογόνου από βιομαζικά υλικά. Σε σχέση με τις υπόλοιπες θερμοχημικές διεργασίες, η αεριοποίηση με ατμό προσφέρει την υψηλότερη στοιχειομετρική απόδοση υδρογόνου [11]. Η χρήση ατμού στην αεριοποίηση βιομάζας μπορεί να αυξήσει σημαντικά την απόδοση σε υδρογόνο, μέσω αντίδρασης του υπολειμματικού εξανθρακώματος, εφόσον αυτό σχηματίζεται, με ατμό. Η αεριοποίηση

με ατμό, μπορεί να καταστήσει δυνατή, επίσης, τη χρήση τροφοδοσίας πράσινης βιομάζας, χωρίς ξήρανση [3]. Κάποια από τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι:

- i. Παρέχει ένα αποτελεσματικό μέσο ανανεώσιμης παραγωγής υδρογόνου.
- ii. Προσφέρει καθαρότερο προϊόν με ελάχιστες περιβαλλοντικές επιπτώσεις.
- iii. Συμβάλλει στη υψηλότερη απόδοση υδρογόνου από βιομάζα.

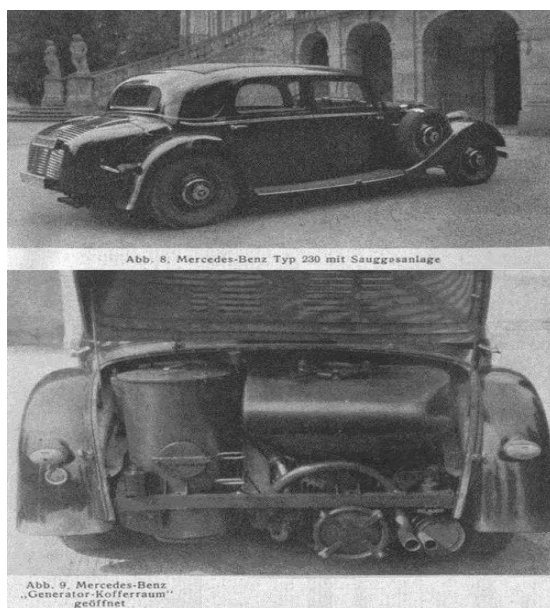
Υπάρχουν κάποιες παράμετροι οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στην απόδοση υδρογόνου κατά την αεριοποίηση με ατμό:

1. Τύπος Βιομάζας. Η σύνθεση του προϊόντος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του βιομαζικού υλικού.
2. Μέγεθος σωματιδίων τροφοδοσίας. Οι διαστάσεις των σωματιδίων (~500μm) επηρεάζουν τις συνθήκες μεταφοράς θερμότητας, οι οποίες με την σειρά τους επηρεάζουν την σύνθεση των τελικών προϊόντων. Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων αυξάνει την απόδοση του αερίου σύνθεσης (syngas).
3. Θερμοκρασία Αεριοποίησης. Οι χαμηλές θερμοκρασίες ευνοούν την παραγωγή άνθρακα και μεθανίου, ενώ θερμοκρασίες 800-900 ° C θεωρούνται οι βέλτιστες για παραγωγή υδρογόνου. Η θερμοκρασία αποτελεί ίσως τον πιο σημαντικό παράγοντα της διαδικασίας, καθώς συμβάλλει στην αύξηση της παραγωγής H₂ και αερίου σύνθεσης.
4. Πίεση και λόγος ατμού-βιομάζας (S/B). Η αεριοποίηση λαμβάνει χώρα σε συνθήκες σταθερής πίεσης. Η επίδραση του ρυθμού ροής ατμού κατά την αεριοποίηση είναι σημαντική, μικρές τιμές του λόγου S/B αντιστοιχούν σε μεθάνιο και εξανθράκωμα, ενώ μεγάλες τιμές του S/B αντιστοιχούν σε αέριο σύνθεσης. Η γενική τάση αύξησης της αναλογίας ατμού-βιομάζας αυξάνει την απόδοση του συνολικού αερίου σύνθεσης σε H₂ και CO₂, ενώ η απόδοση σε CO και CH₄ ελαττώνεται. Η αύξηση υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα, καθώς και η μείωση μονοξειδίου του άνθρακα, οφείλονται στην επιτάχυνση της αντίδρασης μετάπτωσης ύδατος αερίου (H₂O + CO → H₂ + CO₂) με αποτέλεσμα την άμεση αύξηση του λόγου H₂/CO [15].
5. Καταλύτες. Πρόκειται για υλικά τα οποία σε μικρές ποσότητες επιταχύνουν τον ρυθμό αντίδρασης. Η απουσία τους συνεπάγεται λιγότερη απόδοση αερίου και σχηματισμό πίσσας.
6. Αναλογία προσροφητικών-βιομάζας. Υλικά τα οποία προστίθενται κατά την διάρκεια της διαδικασίας για την απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα, ώστε να αυξηθεί η απόδοση του αερίου σύνθεσης.

2.2.3 Απόδοση και ενεργειακή αξιοποίηση προϊόντων

Η αξιοποίηση της βιομάζας γίνεται κυρίως για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών (παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, θερμότητας κ.α.), αλλά επίσης και για παραγωγή καυσίμων κίνησης, όπως το βιοντίζελ. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, το αέριο προϊόν της αεριοποίησης των βιομαζικών υλικών ονομάζεται αέριο σύνθεσης (syngas) και είναι ένα μίγμα καυσίμων που αποτελείται κυρίως από υδρογόνο (H_2) και μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Οι χρήσεις του «syngas» ποικίλουν, με σημαντικότερη την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Ωστόσο, παρατηρείται και ως ενδιάμεσο προϊόν αντίδρασης στην παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου (SNG) και στην παραγωγή αμμωνίας και μεθανόλης [13]. Το «syngas» είναι εύφλεκτο, βρίσκοντας χρήση επίσης ως καύσιμο κινητήρων εσωτερικής καύσης και αναφέρεται ότι στο παρελθόν έχει χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο της βενζίνης όταν η παροχή της ήταν περιορισμένη [12]. Κατά την διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου το αέριο από αεριοποίηση ξύλου χρησιμοποιήθηκε για την τροφοδοσία αυτοκινήτων στην Ευρώπη (**Εικόνα 2.1**). Μόνο στην Γερμανία ανακατασκευάστηκαν πάνω από μισό εκατομμύριο αυτοκίνητα ώστε να λειτουργούν με αέριο από ξύλο, καθώς αυτοκίνητα τέτοιου τύπου κυκλοφόρησαν και σε ΗΠΑ, Ασία και Αυστραλία [14].

Γενικότερα, η αξιοποίηση της βιομάζας για παραγωγή ενέργειας εμφανίζει αρκετά σημαντικά οφέλη, τόσο από ενεργειακής-οικονομικής πλευράς μέσω της μείωσης της εξάρτησης της εκάστοτε χώρας από ξένες πηγές ενέργειας, αλλά και της εξοικονόμησης συμβατικών καυσίμων άρα και συναλλάγματος, όσο και από την πλευρά της προστασίας και βελτίωσης του περιβάλλοντος.



Εικόνα 2.1 Μοντέλο Mercedes-Benz με εσωτερικά εγκατεστημένο μηχανισμό αεριοποίησης [14].

Η ενέργεια που παράγεται από την αεριοποίηση γεωργικών, βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων μπορεί να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα στον τομέα παραγωγής θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας. Η αφθονία και τα χαμηλής αξίας υποπροϊόντα από τις γεωργικές βιομηχανίες μπορούν να συμβάλλουν ενεργά στην οικονομία και την προστασία του περιβάλλοντος γεωργικών περιοχών σε όλο τον κόσμο, όπως για παράδειγμα στον Καναδά, [23].

Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, η αεριοποίηση βιομάζικών υλικών με την χρήση ατμού σε περιβάλλον σταθερής κλίνης αποφέρει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους αεριοποίησης. Η χρήση ατμού επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την μοριακή αναλογία υδρογόνου (H_2) / μονοξειδίου του άνθρακα (CO) στα τελικά προϊόντα του παραγόμενου αερίου σύνθεσης, μάλιστα φαίνεται να διπλασιάζεται έναντι της αντίστοιχης διεργασίας με την χρήση ατμοσφαιρικού αέρα, [24]. Επιπλέον, το βέλτιστο εύρος θερμοκρασιών για την λήψη των επιθυμητών ποσοστών υδρογόνου, αλλά και των ελάχιστων ποσοτήτων πίσσας φαίνεται να είναι από 500 έως 600 °C [25]. Έρευνες έχουν αποδείξει πως μεγάλες περιεκτικότητες αλκαλικών γαιών (Mg, Ca, Sr, Ba) στα βιομαζικά υλικά επηρεάζουν την απόδοση σε H_2 [26].

Ο ρυθμός ροής ατμού έχει αποδειχθεί πως αποτελεί τον λιγότερο σημαντικό παράγοντα ελέγχου κατά την διεργασία αεριοποίησης με ατμό, έχοντας αμελητέα επίδραση στην σύνθεση και την απόδοση του παραγόμενου αερίου σύνθεσης, [27]. Ωστόσο, σημαντική είναι η συγκέντρωση του μέσου αεριοποίησης (αέρα, ατμού, διοξειδίου του άνθρακα). Υψηλές συγκεντρώσεις του μέσου αεριοποίησης συντελούν στην μεγάλη μετατροπή του εξανθρακώματος σε αέριο σύνθεσης. Ο ατμός παρέχει υψηλότερη θερμική απόδοση σε σχέση με το διοξείδιο του άνθρακα, [28].

Τέλος, η αντιδραστικότητα του βιοεξανθρακώματος έχει αποδειχθεί μέσω ερευνών πως διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην διαδικασία της αεριοποίησης, και έτσι η γνώση του ρυθμού της αντίδρασης είναι απαραίτητη τόσο για το σχεδιασμό ολόκληρης της διεργασίας αεριοποίησης όσο και για την επιλογή του αεριοποιητή. Η αντιδραστικότητα του βιοεξανθρακώματος κατά την αεριοποίηση με ατμό είναι πολύ πιο μεγάλη σε σχέση με όταν αυτή πραγματοποιείται με την χρήση διοξειδίου του άνθρακα ή οξυγόνου, [29].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Δείγματα Βιομάζας – Προεπεξεργασία και χαρακτηρισμός

3.1.1 Συλλογή, άλεση και κοκκομετρική ανάλυση

Για την εκπόνηση της διπλωματικής αυτής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα δείγματα υπολειμματικής βιομάζας:

- Υπολείμματα ηλίανθου από την εταιρεία Πέττας ΑΕ στην Πάτρα.
- Πευκοβελόνες από δάσος της περιοχής Χανίων.
- Υπολείμματα εκκοκκισμού βάμβακος από το Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας.
- Στέμφυλα από μια μονάδα παραγωγής κρασιού και τσικουδιάς στα Χανιά.
- Πριονίδι από την εταιρεία VARXIL ABEE που εδρεύει στην Κίσαμο Χανίων
- Αποβλητογενή καύσιμα / RDF από τη Διαδημοτική Επιχείρηση Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων

Όλα τα παραπάνω δείγματα πριν την χρήση τους αλέστηκαν σε μαχαιρόμυλο τύπου Pulverisette 15 από την εταιρεία Fritsch (Εικόνα 3.1). Την άλεση διαδέχθηκε η κοσκίνιση, ώστε η κοκκομετρία των δειγμάτων να είναι μεγαλύτερη από 500μm και μικρότερη από 1mm, χρησιμοποιώντας τα αντίστοιχα κόσκινα.



Εικόνα 3.1 Μαχαιρόμυλος τύπου Pulverisette 15

3.1.2 Προσεγγιστική και στοιχειομετρική ανάλυση, μέτρηση θερμογόνου δύναμης

Η **προσεγγιστική ανάλυση** πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335, ώστε να προσδιορισθεί η υγρασία, η τέφρα, τα πτητικά συστατικά και ο μόνιμος άνθρακας στα δείγματα.

➤ Για τον προσδιορισμό της υγρασίας ζυγίστηκαν 2g κάθε δείγματος στον αναλυτικό ζυγό του εργαστηρίου Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων και στην συνέχεια θερμάνθηκαν στον φούρνο (ξηραντήρα) στους 110°C για περίπου 2 ώρες. Η υγρασία υπολογίστηκε από τον εξής τύπο:

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

W_0 : Αρχική μάζα δείγματος (gr)

W_{110} : Μάζα δείγματος στους 110°C (gr)

➤ Ο προσδιορισμός των πτητικών συστατικών έγινε μέσω της χρήσης του θερμοζυγού TGA-6 της εταιρείας Perkin Elmer, παρουσία αζώτου σε θερμοκρασία 950°C, με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min. Τα πτητικά συστατικά υπολογίστηκαν από τον εξής τύπο:

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

W_{110} : Μάζα δείγματος στους 110°C (gr)

W_{950} : Μάζα δείγματος στους 950°C (gr)

➤ Για τον προσδιορισμό της τέφρας κάθε δείγμα υπόκειται σε καύση σε ειδικά προγραμματιζόμενο κλίβανο του εργαστηρίου στους 550 °C. Στην συνέχεια η παραγόμενη τέφρα εισάγονταν στον ξηραντήρα, απουσία οξυγόνου, για 30 λεπτά μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

➤ Για τον υπολογισμό του μόνιμου άνθρακα χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω σχέση:

$$\text{Μόνιμος Άνθρακας (\%)} = 100 - \text{Τέφρα(\%)} - \text{Πτητικά(\%)}$$

Η στοιχειομετρική ανάλυση των αρχικών δειγμάτων, των εξανθρακωμάτων και των βιοελαίων πραγματοποιήθηκε με βάση τα πρότυπα EN 15104 και EN 15289, για να προσδιορισθούν οι ποσότητες των στοιχείων άνθρακα, υδρογόνου, αζώτου, θείου και οξυγόνου % στα δείγματα και στα εξανθρακώματα τους. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο αυτόματος στοιχειακός αναλυτής τύπου Flash 2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific, στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Ο αναλυτής αποτελείται από έναν αυτόματο δειγματολειτουργ, που είναι συνδεδεμένος σε μια στήλη χαλαζία και από έναν αναλυτικό ζυγό. Αρχικά, λαμβάνει χώρα η καύση του δείγματος με εισαγωγή οξυγόνου. Τα συστατικά που προκύπτουν από την καύση [CO₂, H₂O, N₂, SO₂] διαχωρίζονται στον χρωματογράφο και στην συνέχεια ανιχνεύονται και ταυτοποιούνται από ειδικό ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας, ο οποίος διαθέτει ηλεκτρικά σήματα, που επεξεργάζονται με κατάλληλο λογισμικό, ώστε να υπολογιστούν τα περιεχόμενα επί τοις εκατό ποσοστά C, H, N, S των δειγμάτων. Για τον υπολογισμό του επι τοις εκατό ποσοστού του O αφαιρέθηκαν τα επί τοις εκατό ποσοστά των C, H, N, S, καθώς και το ποσοστό τέφρας από το 100, δηλαδή:

$$O(\% \text{ επί ξηρού}) = 100 - C(\%) - H(\%) - N(\%) - S(\%) - \text{Τέφρα}(\%)$$

Η Θερμογόνος Δύναμη των δειγμάτων προσδιορίστηκε με την χρήση των τύπων:

Για τα εξανθρακώματα:

$$Q = 33.5 * C(\%) + 142.3 * H(\%) - 15.4 * O(\%) - 14.5 * N(\%) \quad \left[\frac{MJ}{kg} \right] \quad [20]$$

Για τα Βιοέλαια:

$$Q = 0.3383 * C + 1.422 * \left(H - \frac{O}{8} \right) \quad \left[\frac{MJ}{kg} \right] \quad [21]$$

3.2 Σύστημα Αντιδραστήρα Σταθερής Κλίνης

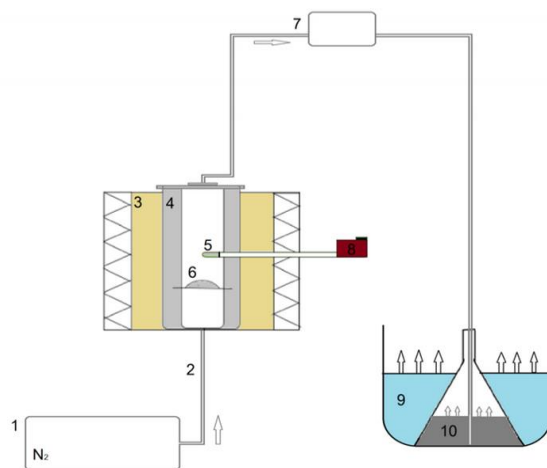
3.2.1 Περιγραφή Εξοπλισμού

Τα πειράματα εκτελέστηκαν στο εργαστήριο Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Η πυρόλυση της βιομάζας εκτελέστηκε σε κατάλληλη διάταξη τύπου σταθερής κλίνης, η οποία αποτελείται από τα ακόλουθα:

- Έναν κυλινδρικό αντιδραστήρα ανοξείδωτου χάλυβα (Εικόνα 3.2) ύψους 13cm και διαμέτρου 7cm, στον οποίο τοποθετούνταν το δείγμα (πρώτη ύλη ή εξανθράκωμα), πάνω σε πυράντοχη σίτα, και στην συνέχεια αυτός σφραγιζόταν με καπάκι και πυρίμαχη φλάντζα εξασφαλίζοντας την στεγανότητα. Ο αντιδραστήρας έχει δύο οπές, όπου στην πρώτη τοποθετείται σωλήνας εισόδου του αερίου που χρησιμοποιήθηκε (N_2) και στην δεύτερη οπή το στέλεχος του θερμοστοιχείου ώστε να γίνεται έλεγχος της εσωτερικής θερμοκρασίας της κλίνης. Όσον αφορά το καπάκι του αντιδραστήρα έχει μια οπή όπου γίνεται απομάκρυνση πτητικών συστατικών με ένα μεταλλικό σωλήνα εξόδου.
- Ένας φούρνος 'Nabertherm' και ο ρυθμιστής θερμοκρασίας του (Εικόνα 3.3).
- Μια φιάλη αζώτου (N_2).
- Μια αντλία παροχής νερού (Εικόνα 3.4).

Στο Σχήμα 3.1 φαίνονται και αριθμημένα τα τμήματα της διάταξης της συσκευής της πυρόλυσης.



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

Σχήμα 3.1 Διάταξη Σταθερής Κλίνης



Εικόνα 3.2 Κυλινδρικός αντιδραστήρας ανοξείδωτου χάλυβα και πυράντοχη σίτα



Εικόνα 3.3 Φούρνος 'Nabertherm' και ο ρυθμιστής θερμοκρασίας του



Εικόνα 3.4 Αντλία παροχής νερού [σύριγγα που περιέχει απιονισμένο νερό + σωληνάκια σύνδεσης]

3.2.2 Πειραματική διαδικασία πειραμάτων πυρόλυσης

Για την πειραματική διαδικασία της πυρόλυσης ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα:

- Το δείγμα βιομάζας, ποσότητας 10-20g , τοποθετήθηκε σε πυράντοχη σίτα εντός του χαλύβδινου αντιδραστήρα.
- Στην συνέχεια ο αντιδραστήρας σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε στο εσωτερικό του φούρνου. Σαν αέριο πυρόλυσης χρησιμοποιήθηκε το άζωτο (N₂), το οποίο παρεχόταν με σταθερή ροή 200 ml/min.
- Για την πλήρη απομάκρυνση του οξυγόνου πριν την εκκίνηση του πειράματος έγινε παροχή αζώτου στον αντιδραστήρα για 30 λεπτά.
- Μετά την πάροδο του χρόνου παραμονής ξεκίνησε η διαδικασία της πυρόλυσης, με αύξηση θερμοκρασίας της κατά 10°C/min έως τους 600°C.
- Ο χρόνος παραμονής στην τελική θερμοκρασία (600°C) ήταν 1 ώρα.
- Καθόλη την διάρκεια του πειράματος τα συμπυκνώσιμα πτητικά συστατικά συλλέγονταν σε γυάλινη κωνική φιάλη, η οποία ήταν βυθισμένη σε πάγο.
- Μετά το πέρας της διαδικασίας, συλλέχθηκε το εξανθράκωμα και το έλαιο που προέκυψαν και μετρήθηκαν οι μάζες τους.

Μέσω της πυρόλυσης της βιομάζας προκύπτουν πτητικά συστατικά τα οποία χωρίζονται σε δύο κατηγορίες

1. Τα βαρέα συμπυκνώσιμα πτητικά, τα οποία συλλέχθηκαν σε ειδική κωνική φιάλη η οποία περιείχε ισοπροπανόλη ως διαλύτη και ήταν βυθισμένη σε παγόλουτρο.
2. Τα ελαφριά αέρια.

Για τον υπολογισμό του ποσοστού των βαρέων συμπυκνώσιμων, αφαιρέθηκε από την μάζα που συλλέχθηκε στο πέρας της διαδικασίας η αρχική μάζα της φιάλης με την περιεχόμενη ισοπροπανόλη.

$$\text{Βιοέλαιο (\%)} = \frac{M}{W} * 100$$

M: Βάρος πτητικών συστατικών (g)

W: Βάρος επί ξηρού αρχικού δείγματος (g)

Για τον υπολογισμό του ποσοστού των ελαφριών πτητικών συστατικών αφαιρέθηκαν τα ποσοστά του παραγόμενου εξανθρακώματος και του παραγόμενου βιοελαίου από το 100, δηλαδή:

$$\text{Αέριο (\%)} = 100 - \text{Εξανθρακώμα(\%)} - \text{Βιοέλαιο(\%)}$$

3.2.3 Πειραματική διαδικασία πειραμάτων αεριοποίησης

Την πυρόλυση διαδέχθηκε η διαδικασία της αεριοποίησης του εξανθρακώματος με ατμό, η οποία έγινε με σταθερή ογκομετρική παροχή νερού 0.5ml/min (ατμού 2500ml/min).

Τα βήματα του πειράματος ήταν τα εξής:

- Ακριβής ζύγιση δείγματος για τον υπολογισμό της αρχικής μάζας του.
- Σχολαστικός καθαρισμός όλων των εξαρτημάτων (αντιδραστήρα, κωνικής φιάλης) με πεπιεσμένο αέρα και ακετόνη.
- Τοποθέτηση δείγματος στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και εισαγωγή του δεύτερου στον φούρνο.
- Σύνδεση της φιάλης παροχής N₂ με την εμβολοφόρο αντλία παρόχης ατμού μέσω διπλής βάνας ώστε να καθορίζεται η ανάλογη παροχή αερίου εντός του αντιδραστήρα.
- Πραγματοποίηση εξαέρωσης (purge) στην γραμμή παροχής ατμού μέχρι την βάνα επιτυγχάνοντας την σωστή παροχή ατμού στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.
- Σύνδεση του αντιδραστήρα με την φιάλη παροχής N₂ και την εμβολοφόρο αντλία ατμού, καθώς και με την κωνική φιάλη συλλογής συμπυκνώματος.
- Ρύθμιση της θερμοκρασίας του φούρνου, από 0-600 °C με παροχή αζώτου, από 600-850 °C με παροχή ατμού και παραμονή 1 ώρας στους 850 °C.
- Ψύξη του φούρνου με ροή αζώτου μέχρι ο αντιδραστήρας να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Αποσύνδεση όλων των εξαρτημάτων και ο τελικός υπολογισμός μάζας του υλικού.

3.3 Ποιοτικές και Ποσοτικές Αναλύσεις Προϊόντων

3.3.1 Απόδοση σε προϊόντα πυρόλυσης

Για τον υπολογισμό της απόδοσης (% επί ξηρού) των προϊόντων πυρόλυσης μετρήθηκε η ποσότητα εξανθρακώματος μετά την πυρόλυση και με βάση την διαφορά της από την αρχική μάζα του ξηρού δείγματος έγινε η αναγωγή επί τοις %. Παρόμοια ήταν η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό του βιοελαίου, μετρήθηκε η μάζα του με το πέρας της διαδικασίας της πυρόλυσης και στην συνέχεια έγινε αναγωγή επί τοις %. Τέλος, για τον υπολογισμό της απόδοσης του εκάστοτε δείγματος σε αέριο αφαιρέθηκαν οι αποδόσεις (%) εξανθρακώματος και βιοελαίου από το 100.

3.3.2 Φυσικοχημικές και Χημικές αναλύσεις προϊόντων πυρόλυσης

Ανάλυση Φάσματος Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier [FTIR]

Μια βασική ιδιότητα κάθε μορίου είναι το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου φωτός, το οποίο χρησιμοποιείται στην ποιοτική ανάλυση για την απόδοση της εσωτερικής δομής μιας χημικής ένωσης ή ενός στοιχείου, δίνοντας πληροφορίες για την φύση των ατόμων που υπάρχουν στο μόριο αλλά και για την στερεοδιάταξη τους. Η λογική της ανάλυσης FTIR βασίζεται στην ένταση απορρόφησης ακτινοβολίας υπέρυθρου φωτός από τα άτομα των μορίων που απαρτίζουν μια χημική ένωση. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ατόμων εντός του μορίου, τόσο αυξάνεται και ο βαθμός απορρόφησης [16]. Με σκοπό να απλοποιηθεί η ερμηνεία των φασμάτων IR σε διάφορες οργανικές ενώσεις όπου υπάρχει μεγάλος αριθμός ατόμων των στοιχείων που μετέχουν στην ανθρακική αλυσίδα, χρησιμοποιούνται κάποια συγκεκριμένα φάσματα απορρόφησης που αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές ομάδες. Το υπέρυθρο φάσμα υποδιαιρείται σε επιμέρους περιοχές, ανάλογα με το μήκος κύματος που απορροφάται από κάθε χαρακτηριστική ομάδα.

Για την διεξαγωγή της διαδικασίας στα εξανθρακώματα που προέκυψαν από την πυρόλυση, χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier με συμβολόμετρο (Fourier Transform IR Spectrometers). Αρχικά μια πηγή εκπέμπει υπέρυθρη ακτινοβολία που κατευθύνεται στον διαχωριστή δέσμης και χωρίζεται σε δύο δέσμες. Η μία δέσμη είναι προσπίπτουσα στο κινητό κάτοπτρο και η άλλη στο σταθερό, αφού αντανakλαστούν επιστρέφουν στον διαχωριστή δέσμης όπου και παρατηρείται το φαινόμενο της συμβολής [17]. Με το πέρας της συμβολής ένα μέρος της ακτινοβολίας κατευθύνεται στο θάλαμο του δείγματος και το υπόλοιπο επιστρέφει στην πηγή ακτινοβολίας. Τελικά, σχεδόν το μισό κάθε δέσμης καταλήγει στον ανιχνευτή παρότι ακολούθησαν διαφορετικές διαδρομές.

Τα φασματοφωτόμετρα διαθέτουν βελτιωμένο λόγο σήματος σε σχέση με το θόρυβο (SNR) ανά μονάδα χρόνου και λόγω της υψηλής ευαισθησίας και ταχύτητας που παρουσιάζουν, υπερτερούν σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές φασματοσκοπίας IR [18]. Παρουσιάζουν ταχεία δυνατότητα σάρωσης, η οποία επιτρέπει την καταγραφή

πολλαπλών φασμάτων σε χρόνο <1min, καθώς αυξάνοντας τον λόγο σήματος/θορύβου (S/N) μέσω επαναλαμβανόμενων σαρώσεων βελτιώνεται η ευαισθησία.

Η προετοιμασία των δειγμάτων για την δημιουργία ταμπλετών (Pellets) αναλύεται παρακάτω:

- i. Σε ζυγαριά ακριβείας, πάνω σε ένα χαρτάκι τοποθετούνται 0,001g δείγματος και 0,1g KBr. Η ανάμιξη είναι 1:100. Γίνεται χρήση KBr διότι είναι διαφανές στις υπεριώδεις ακτίνες και υγροσκοπικό.
- ii. Τα δύο υλικά λειοτριβούνται σε μικρό αχάτη, ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή ομογενοποίηση.
- iii. Το μίγμα τοποθετείται σε ένα μικρο χαρτί και στην συνέχεια εντός του κελιού, πάνω σε μια πλάκα που είναι τοποθετημένη στον πυθμένα του και τέλος τοποθετείται άλλη μια πλάκα από πάνω.
- iv. Μπαίνει με προσοχή το κελί στο μηχάνημα και βιδώνεται ο μοχλός από πάνω του ώστε να το ακουμπάει καλά.
- v. Κλείνει η τροφοδοσία λαδιού.
- vi. Αντλείται η λαβή με χαλαρό ρυθμό μέχρι να φτάσει το στροφόμετρο στην ένδειξη 12 ($\times 1000\text{kg}$), ακολουθούν κάποια δευτερόλεπτα αναμονής και στην συνέχεια ανοίγει με προσοχή η τροφοδοσία λαδιού.
- vii. Αφαιρείται το κελί από το μηχάνημα, ξεβιδώνεται το κάτω μέρος, γυρνάει ανάποδα και πιέζεται το μεταλλικό κομμάτι για να βγεί η ταμπλέτα.
- viii. Οι ταμπλέτες απορροφούν πολύ εύκολα υγρασία και για αυτό πριν πραγματοποιηθεί η μέτρηση με το φασματοφωτόμετρο πρέπει να μείνουν στους 150 °C τουλάχιστον για 15 ώρες και απευθείας κατά την έξοδο από τον φούρνο τοποθετούνται σε ξηραντήρα.

Μετρήσεις Ειδικής Επιφάνειας

Ως ειδική επιφάνεια ενός υλικού ορίζεται ο λόγος της συνολικής εξωτερικής επιφάνειας όλων των κόκκων του προς τη μάζα του, ενώ ως μικροπόροι ορίζονται αυτοί με διάμετρο χαμηλότερη των 20Å (0.2nm), [19]. Η παραπάνω σχέση είναι αντιστρόφως ανάλογη της διαμέτρου του κόκκου. Για τον λόγο αυτό, όταν ένα υλικό απαρτίζεται από πληθώρα κόκκων διαφορετικών μεγεθών, η ειδική του επιφάνεια ορίζεται ως το κλάσμα της συνολικής του εξωτερικής επιφάνειας προς τη μάζα του. Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των μικροπόρων στα παραγόμενα εξανθρακώματα των εξεταζόμενων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε αυτόματη ογκομετρική συσκευή BET τύπου NOVA 2200 της εταιρείας Quantachrome, στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού της Σχολής ΜΗΧ.Ο.Π. του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Ανάλυση με το σύστημα θερμοζυγού-φασματογράφου μάζας [TG-MS]

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG) αποτελεί μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θερμικής σταθερότητας ενός υλικού, καθώς και του κλάσματος των πτητικών συστατικών του παρακολουθώντας την μάζα του. Πραγματοποιείται συνεχής καταγραφή της μάζας εντός ελεγχόμενης ατμόσφαιρας παρουσία αέρα ή κάποιου αδρανούς αερίου (N ή He) και η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά με τον χρόνο. Επιπλέον, χαρακτηριστικά τα οποία μπορούν να καθοριστούν μέσω αυτής της τεχνικής είναι η περιεκτικότητα σε υγρασία, αλλά και η παρουσία πτητικών ουσιών. Μέσω της σύνδεσης του θερμοζυγού με το φασματογράφο μάζας (TG-MS) επιτυγχάνεται η συλλογή περισσότερων πληροφοριών για τις ενώσεις που εκλύονται κατά την πυρόλυση και την αεριοποίηση.

Η ανάλυση των αερίων προϊόντων της πυρόλυσης πραγματοποιήθηκε μέσω της διάταξης θερμοζυγού (TG)-φασματογράφου μάζας (MS) που παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.5, του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Ο θερμοζυγός που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου TGA Pyris 6, της εταιρείας Perkin Elmer και ο φασματογράφος μάζας τύπου Quadstar™ QMS 422, της εταιρείας Balzers που διαθέτει έναν ανιχνευτή όπου γίνεται η καταγραφή σημάτων στο φασματογράφημα. Η διάταξη ενώνεται μέσω ενός καταλλήλως στεγανοποιημένου συστήματος διασύνδεσης, το οποίο είναι υπεύθυνο για την μεταφορά των εκλυόμενων αερίων από τον θερμοζυγό προς ανάλυση στον φασματογράφο μάζας. Στην είσοδο του φασματογράφου υπάρχει μικρομετρική βαλβίδα ρύθμισης της παροχής στο χώρο ιονισμού.



Εικόνα 3.5 Διάταξη θερμοζυγού-φασματογράφου μάζας (TG-MS)

Ως αέριο πυρόλυσης για όλα τα πειράματα TG-MS επιλέχθηκε το αργό (Ar), διότι σε αντίθεση με το άζωτο (N₂) δεν προκαλούσε μεταβολές στα θερμογραφήματα. Αρχικά, έγιναν οι απαραίτητοι έλεγχοι και οι αναγκαίες βαθμονομήσεις για την σωστή διεξαγωγή του πειράματος και στην συνέχεια ξεκίνησε η παροχή αργού στις εισόδους του θερμοζυγού και μέσω του συστήματος διασύνδεσης προς τον χώρο ιονισμού του φασματογράφου μάζας. Για την πειραματική διαδικασία ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα:

- 1) Πραγματοποιήθηκε έγχυση με την χρήση σύριγγας αερίου δείγματος ποσότητας 25 mL, εντός ρεύματος αδρανούς Ar, σε ροή όση και η ροή των βαθμονομήσεων. Επιπλέον η πίεση ρυθμίστηκε μέσω της βάνας του μηχανήματος σε επίπεδα κενού, όμοια με αυτά των βαθμονομήσεων.
- 2) Μέσω του φασματογραφήματος επιβεβαιώθηκε η ροή των αερίων, οι θερμοκρασίες στην θερμαινόμενη πλάκα και στο σύστημα διασύνδεσης προγραμματίστηκαν στους 200 °C και 180 °C αντίστοιχα.
- 3) Μετά από 90 λεπτά συνεχόμενης ροής, για την πλήρη απομάκρυνση του οξυγόνου από την διάταξη καθώς και την σταθεροποίηση των σημάτων έντασης, ξαναζυγίστηκε το δείγμα στον θερμοζυγό.
- 4) Η πίεση ρυθμίστηκε σε επίπεδα κενού, όπως και στα πειράματα βαθμονόμησης, και τέθηκε σε λειτουργία η διαδικασία αύξησης του ρυθμού θέρμανσης και κατόπιν ξεκίνησε η διαδικασία της πυρόλυσης.
- 5) Το αργό έμεινε για περίπου 60 λεπτά στη διάταξη μετά το πέρας της πυρόλυσης, ώστε να απομακρυνθούν πιθανά υπολείμματα μέσα στην τριχοειδή στήλη.

Από την παραπάνω διαδικασία, χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του φασματογραφήματος έντασης – χρόνου, μπορεί να γίνει ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των αερίων που εκλύονται. Στο φασματογράφημα διαγράφονται καμπύλες των οποίων οι κορυφές υποδηλώνουν το m/z κάθε στοιχείου ή ένωσης που εκλύεται κατά την πυρόλυση.

Στον Πίνακα 3.1 αποτυπώνονται οι εντάσεις των θραυσμάτων που προκύπτουν από τις εξεταζόμενες ενώσεις. Στην κορυφή με τη μέγιστη ένταση αποδίδεται η τιμή 100, επομένως οι άλλες τιμές παρουσιάζουν τη σχετική με το μέγιστο ένταση του σήματος. Οι εντάσεις μεταξύ διαφορετικών ενώσεων δεν είναι συγκρίσιμες, αλλά μόνο μεταξύ των θραυσμάτων της ίδιας ένωσης. Αναγράφεται σε παρένθεση ο συντελεστής βαθμονόμησης (σε mg/(A.s)) στην κορυφή με ένταση 100 για τις εξεταζόμενες ενώσεις, ώστε να μπορεί να γίνει σύγκριση μεταξύ των εντάσεων, με δεδομένο ότι τα μεγέθη συντελεστής βαθμονόμησης και ένταση ρεύματος είναι αντιστρόφως ανάλογα [19].

Πίνακας 3.1 Ένταση θραυσμάτων αερίων ενώσεων (% μεγίστου) και συντελεστής βαθμονόμησης (σε παρένθεση, σε mg/(A·s)), [19].

m/z	CO ₂	CH ₄	CO	H ₂	NH ₃	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂ O	Ar
2				100 (198)							
12	6		4.5								
13		7.7				3.5					
14		15.6	0.6		2.2	6.3		3.9	25		
15		85.8			7.5		4.6	5.9	39		
16	8.5	100 (784)	0.9		80						
17					100					23	
18										100 (1779)	
20											20
24						3.7					
25						11.7	4.2				
26						62.3	23	11.3	76		
27						64.8	33.3	38.4	37.9		
28	11.4		100 (748)			100 (1331)	100 (998)		59.1		
29			1.1				21.7		100 (2500)		
30			0.2				26.2				
37								13.4			
38								20.3	4.9		
39								74	16.2		
40								29			100
41								100 (1799)	12.4		
42								69.6	5.1		
43									22.3		
44	100 (1204)								26.2		

Η σχέση που δίνει την δυνατότητα μετατροπής της έντασης του ρεύματος σε ρυθμό μεταβολής μάζας είναι:

$$\frac{dn}{dt} = CF * I$$

- $\frac{dn}{dt}$ = ρυθμός μεταβολής mol ένωσης
- CF= συντελεστής βαθμονόμησης

Ο CF είναι διαφορετικός για κάθε m/z και κάθε ένωση, διότι εξαρτάται από την διαδικασία ιονισμού της ένωσης αλλά και την καταγραφή από τους ανιχνευτές του σήματος έντασης στο φασματογράφο. Η παραπάνω σχέση δικαιολογεί και την ομοιότητα των καμπυλών της έντασης του φασματογραφήματος με την μορφή της καμπύλης μεταβολής μάζας στο θερμογράφημα.

Από την παραπάνω σχέση, καθώς και την κλίση της καμπύλης m-Εμβ(Ι-t), υπολογίστηκε ο συντελεστής βαθμονόμησης CF για κάθε μία από τις τρεις ενώσεις (Πίνακας 3.2), ενώ συνυπολογίστηκε και το σφάλμα του από το σφάλμα της κλίσης:

$$mol = CF * \int_{11}^{12} I * dt \text{ ή } CF = \frac{mol}{MB * Eμβασό(I, t)}$$

Πίνακας 3.2 Συντελεστής βαθμονόμησης αερίων των αερίων H₂O, CO₂, CO στο m/z=18, 44, 28, αντίστοιχα, [19].

	H ₂ O (m/z=18)	CO ₂ (m/z=44)	CO (m/z=28)
CF(mg/(Asec))	1779±3.5%	1204±1.6%	748±1.3%

Για τον υπολογισμό του CF των υπόλοιπων αερίων που ποσοτικοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα αέρια γνωστής συγκέντρωσης των ενώσεων που μελετήθηκαν καθώς και η σχέση:

$$\frac{CF_X * I_X}{CF_{CO_2} * I_{CO_2}} = \frac{C_X}{C_{CO_2}}$$

- CF_X = ο συντελεστής βαθμονόμησης του εκάστοτε αερίου, (mg/(A.sec))
- I_X = η ένταση ρεύματος στο φασματογράφημα του υπό βαθμονόμηση αερίου, (A)
- CF_{CO_2} = ο συντελεστής βαθμονόμησης του CO₂, (mg/(A.sec))
- I_{CO_2} = η ένταση του ρεύματος στο φασματογράφημα του CO₂, (A)
- C_X = η συγκέντρωση του αερίου βαθμονόμησης σε πρότυπο μίγμα με Αργό, (%v/v)
- C_{CO_2} = η συγκέντρωση του CO₂ σε πρότυπο μίγμα με Αργό, (%v/v)

3.3.3 Απόδοση σε προϊόντα αεριοποίησης

Για τον υπολογισμό της απόδοσης (% επί ξηρού) των προϊόντων αεριοποίησης μετρήθηκε η ποσότητα εξανθρακώματος (char_{850}) μετά την αεριοποίηση με ατμό και με βάση την διαφορά της από την αρχική μάζα πυρολυμένου εξανθρακώματος (char_{600}) έγινε η αναγωγή επί τοις %. Για τον υπολογισμό της απόδοσης του εκάστοτε δείγματος σε αέριο σύνθεσης αφαιρέθηκε η απόδοση (%) εξανθρακώματος από το 100.

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων αεριοποίησης και πιο συγκεκριμένα κατά την παραμονή για μία ώρα στους 850 °C, λήφθηκαν τρία δείγματα αερίου προϊόντος, ώστε να επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη εγκυρότητα των αποτελεσμάτων, ποσότητας 25ml με την χρήση ειδικής γυάλινης σύριγγας, της εταιρίας Trajan Scientific and Medical κατάλληλης για αέριους χρωματογράφους, καθώς και φασματογράφους μάζας. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε έγχυση του αερίου δείγματος στον φασματογράφο μάζας διαμέσω του θερμοζυγού στις ίδιες πειραματικές συνθήκες με αυτές του φέροντος αερίου (Ar), οι οποίες χρησιμοποιούνται για την ορθή βαθμονόμηση του φασματογράφου, ώστε να γίνει ορθά η ποσοτικοποίηση των αερίων. Για την επεξεργασία/ποσοτικοποίηση των αερίων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος TG-MS και ισχύουν όσα αναφέρονται στην παράγραφο 3.3.2.

3.3.4 Μέτρηση ενεργειακού περιεχομένου αερίου σύνθεσης

Ο προσδιορισμός του ενεργειακού περιεχομένου του αερίου σύνθεσης προέκυψε από την % mol ή κατ' όγκο σύνθεση του αερίου, καθώς και την θερμαντική ικανότητα του κάθε αερίου, δηλαδή την θερμότητα που αποδίδει κατά την καύση του, [22].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων – Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση φαίνεται στον Πίνακα 4.1:

Πίνακας 4.1 Προσεγγιστική ανάλυση αρχικών δειγμάτων (% επί ξηρού)

ΔΕΙΓΜΑ	ΥΓΡΑΣΙΑ*	ΠΤΗΤΙΚΗ ΥΛΗ	ΜΟΝΙΜΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ	ΤΕΦΡΑ
Ηλίανθος (ΗΛ)	7.4	73.0	20.0	7.0
Πευκοβελόνες (ΠΕ)	4.2	76.7	17.4	5.9
Υπολειμμάτα Βαμβακιού (ΒΑ)	9.7	75.4	15.7	8.9
Στέμφυλα (ΣΤΕ)	7	72.1	13.2	14.7
Πριονίδι (ΠΡΙ)	7.5	84.8	14.7	0.5
Αποβλητογενή καύσιμα (RDF)	2.5	85.0	0.05	15.0

***αεροξηρανθέν**

Όπως παρατηρείται παραπάνω, τα ποσοστά της πτητικής ύλης παίρνουν υψηλές τιμές (72-85%), με υψηλότερη αυτή του RDF. Τα αποβλητογενή καύσιμα δείχνουν με διαφορά το χαμηλότερο ποσοστό μόνιμου άνθρακα (0.05%), σε αντίθεση με τα υπόλοιπα δείγματα που κυμαίνεται στο εύρος 13-20%. Όσον αφορά τα ποσοστά τέφρας, τα οποία λαμβάνουν τιμές από 0.5-15%, το μεγαλύτερο ποσοστό αναλογεί στο RDF (15%) και ακολουθούν τα στέμφυλα (14.7%), ενώ το μικρότερο ποσοστό τέφρας έχει το πριονίδι (0.5%).

Η στοιχειακή ανάλυση φαίνεται στον Πίνακα 4.2:

Πίνακας 4.2 Στοιχειακή ανάλυση και θερμογόνος δύναμη αρχικών δειγμάτων (% επί ξηρού)

ΔΕΙΓΜΑ	C	H	N	S	O	ΤΕΦΡΑ	ΑΘΔ* (MJ/kg)
ΗΛ	43.4	6.3	2.6	0.18	40.6	7.0	18.7
ΠΕ	47.7	6.8	0.2	0.07	39.3	5.9	21.1
ΒΑ	41.5	6.0	1.1	0.24	42.3	8.9	17.8
ΣΤΕ	49.4	6.5	2.6	0.45	26.4	14.7	25.7
ΠΡΙ	46.2	6.4	-	-	46.9	0.5	17.4
RDF	52.9	8.3	0.3	-	23.7	15.0	30.9

*επί ξηρού άνευ τέφρας

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται πως τα ποσοστά του άνθρακα (41-49%) και του υδρογόνου (6-7%) λαμβάνουν παραπλήσιες τιμές στα αγροτικά και τα δασικά απόβλητα. Επιπρόσθετα, αναμένονται εκπομπές ενώσεων αζώτου με βάση τα μεγάλα ποσοστά που παρουσιάζονται στα δείγματα του ηλίανθου (2.6%) και των στέμφυλων (2.6%). Αντίθετα, εκπομπές θείου δεν αναμένονται λόγω των χαμηλών ποσοστών των δειγμάτων (0.07-0.45%).

Σχετικά με την ανώτερη θερμογόνο δύναμη (ΑΘΔ), θεωρείται αρκετά υψηλή, καθώς λαμβάνει τιμές στο εύρος 17-31MJ/kg και είναι συγκρίσιμη με αυτή των γαιανθράκων χαμηλής τάξης. Την χαμηλότερη τιμή παρουσιάζει το πριονίδι, λόγω του μεγάλου ποσοστού οξυγόνου που περιέχει (46.9%). Η μεγαλύτερη τιμή ΑΘΔ παρουσιάζεται στο RDF, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας του σε οξυγόνο (23,7%) και της υψηλής περιεκτικότητας του σε άνθρακα (52.9%) και υδρογόνου (8.3%), αντίστοιχα.

4.2 Ποιοτικές και Ποσοτικές Αναλύσεις Προϊόντων Πυρόλυσης

4.2.1 Απόδοση σε προϊόντα πυρόλυσης

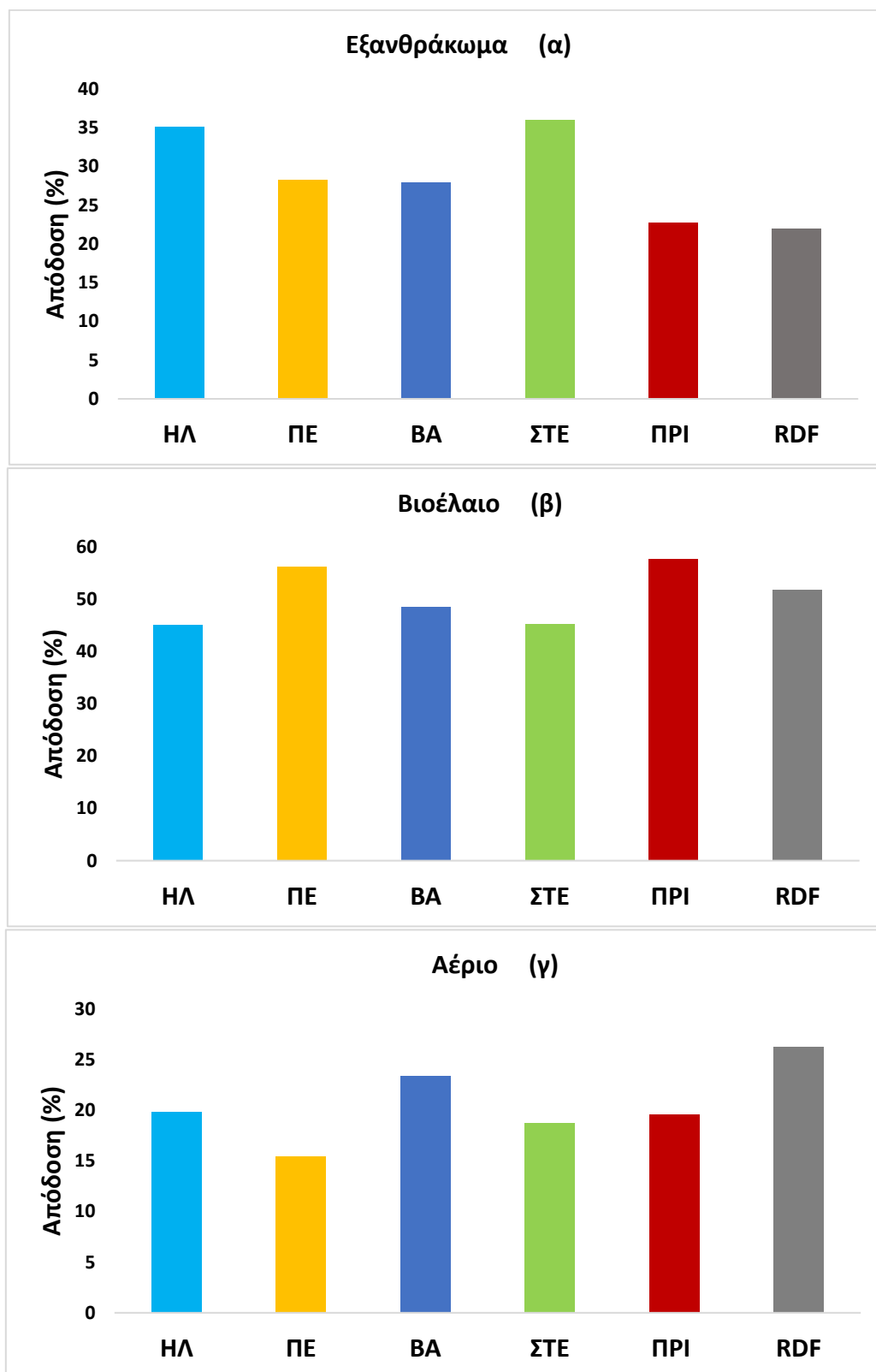
Στον Πίνακα 4.3 και στο Σχήμα 4.1 φαίνεται η απόδοση σε εξανθράκωμα, έλαιο και αέριο στους 600°C, από την διεργασία πυρόλυσης των δειγμάτων.

Πίνακας 4.3 Απόδοση σε προϊόντα πυρόλυσης αρχικών δειγμάτων και μιγμάτων (% επί ξηρού)

ΔΕΙΓΜΑ	ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ	ΕΛΑΙΟ	ΑΕΡΙΟ
ΗΛ	35.1	45.1	19.8
ΗΛ – ΠΡΙ 70:30	31.3	48.4	20.2
ΗΛ – RDF 70:30	31.9	48.9	19.2
ΠΕ	28.3	56.3	15.4
ΠΕ – ΠΡΙ 70:30	27.4	48.4	24.2
ΠΕ – RDF 70:30	26.6	54.8	18.6
ΒΑ	27.9	48.6	23.4
ΒΑ – ΠΡΙ 70:30	26.1	51.1	22.8
ΒΑ – RDF 70:30	25.9	49.5	24.6
ΣΤΕ	36.0	45.3	18.7
ΣΤΕ – ΠΡΙ 70:30	32.0	49.0	19.0
ΣΤΕ – RDF 70:30	31.8	47.2	21.0
ΠΡΙ	22.7	57.7	19.6
RDF	21.9	51.9	26.2

Όπως παρατηρείται, ο ηλίανθος, τά υπολείμματα βάμβακος, τα στέμφυλα και οι πευκοβελόνες εμφάνισαν παρόμοια ποσοστά σε εξανθράκωμα (28-36%), βιοέλαιο και αέριο με εξαίρεση τις πευκοβελόνες, οι οποίες παρήγαγαν το υψηλότερο ποσοστό σε βιοέλαιο (~56%) και το μικρότερο σε αέριο (~15%). Τα βιομηχανικά απόβλητα, πριονίδι και RDF, είχαν μικρότερη απόδοση σε εξανθράκωμα (22-23%) και υψηλότερη σε βιοέλαιο (52-55%) σε σχέση με τα αγροτικά απόβλητα. Την μεγαλύτερη απόδοση σε αέριο % στους 600 °C εμφανίζουν τα αποβλητογενή καύσιμα (26.2%) και την μικρότερη οι πευκοβελόνες (15.4%).

Σχετικά με τις τιμές απόδοσης των εξανθρακωμάτων των μιγμάτων, παρατηρείται πως αυτές κυμάνθηκαν μεταξύ των τιμών των εκάστοτε δύο συστατικών.



Σχήμα 4.1 Απόδοση σε (α) εξανθράκωμα, (β) βιοέλαιο και (γ) αέριο μετά από πυρόλυση των δειγμάτων.

4.2.2 Φυσικοχημικές και χημικές αναλύσεις εξανθρακωμάτων

Πίνακας 4.4 Προσεγγιστική, στοιχειακή ανάλυση, θερμογόνος δύναμη (% επί ξηρού)

ΔΕΙΓΜΑ	Οργανική Ύλη	Τέφρα	C	H	N	S	O	ΑΘΔ* (MJ/Kg)
ΒΗΛ	80.1	19.9	45.2	1.52	1.37	-	32.0	16.4
ΒΗΛ – ΠΡΙ	83.9	16.1	48.5	1.66	0.95	-	32.8	16.3
ΒΗΛ – RDF	69.8	30.2	41.8	1.31	1.01	-	22.8	21.9
ΒΠΕ	79.2	20.8	63.2	1.78	0.97	-	13.2	27.7
ΒΠΕ – ΠΡΙ	84.3	15.7	61.1	1.85	0.95	-	20.4	24.2
ΒΠΕ – RDF	69.2	30.8	54.4	1.49	0.73	-	9.6	29.8
ΒΒΑ	69.0	31.0	65.6	1.84	0.61	-	1.0	35.2
ΒΒΑ – ΠΡΙ	77.6	22.4	62.8	1.89	0.43	-	12.5	29.5
ΒΒΑ – RDF	62.0	38.0	56.1	1.53	0.48	-	1.0	35.0
ΒΣΤΕ	70.0	30.0	54.6	1.57	2.20	-	11.6	27.1
ΒΣΤΕ – ΠΡΙ	78.0	22.0	57.0	1.78	1.68	-	6.5	28.3
ΒΣΤΕ – RDF	62.8	37.2	50.3	1.42	1.73	-	-	33.9
ΒΠΡΙ	97.8	2.2	56.3	2.01	-	-	39.5	16.1
ΒRDF	45.9	54.1	33.9	0.82	0.18	-	10.0	25.7

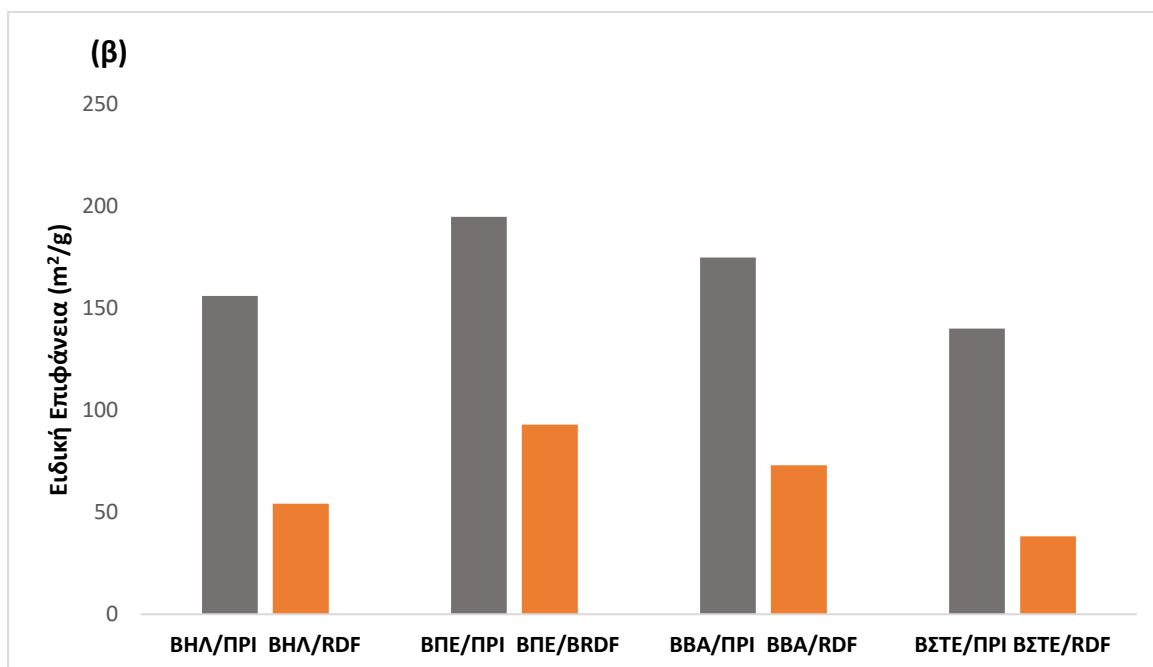
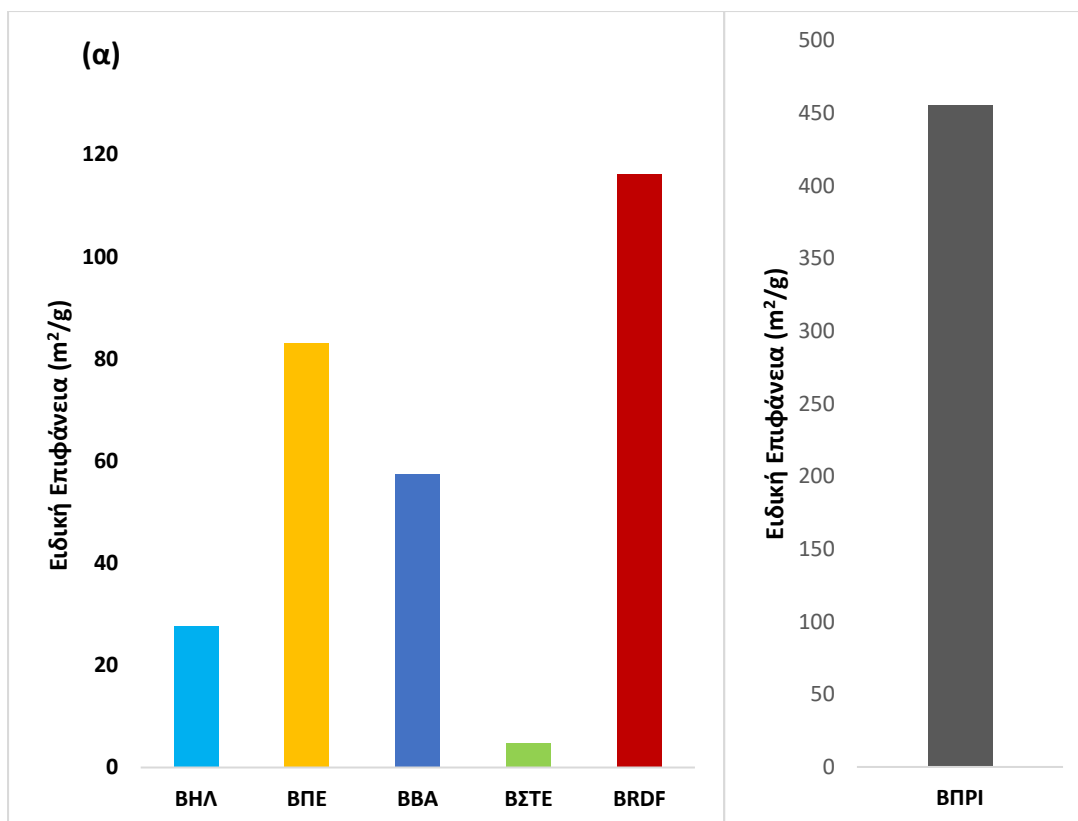
*επί ξηρού άνευ τέφρας

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα (Πίνακας 4.4), σχετικά με τα ποσοστά οργανικής ύλης, παρατηρείται πως το μικρότερο ποσοστό αντιστοιχεί στα βιομηχανικά απόβλητα και συγκεκριμένα στο RDF (45.9%) και το μεγαλύτερο στο πριονίδι (97.8%). Στα αγροτικά απόβλητα, τα δείγματα του ηλίανθου και των πευκοβελόνων έχουν ποσοστά οργανικής ύλης 79-80%, ενώ τα δείγματα των στέμφυλων και των υπολειμμάτων βάμβακος στο 69-70%. Εμπλουτισμένα σε τέφρα, σε σύγκριση με τα αρχικά μπορούν να χαρακτηρισθούν όλα τα δείγματα και ειδικότερα τα στέμφυλα. Το RDF εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό τέφρας (54.1%) ενώ το πριονίδι το μικρότερο (2.2%).

Όσον αφορά τη στοιχειακή ανάλυση, η περιεκτικότητα σε άνθρακα στα αγροτικά απόβλητα κυμάνθηκε από 45 έως 66 %. Συγκεκριμένα, τα υπολείμματα βάμβακος και οι πευκοβελόνες παρουσίασαν τα υψηλότερα ποσοστά, ενώ ο ηλίανθος το μικρότερο. Για τα αποβλητογενή καύσιμα παρατηρούνται χαμηλά ποσοστά άνθρακα. Τα ποσοστά υδρογόνου είναι παρόμοια για όλα τα δείγματα. Η περιεκτικότητα σε άζωτο στα στέμφυλα ήταν αρκετά υψηλή (2.2%). Τα ποσοστά οξυγόνου ήταν υψηλά στο πριονίδι και τον ηλίανθο, σε αντίθεση με το RDF, τα στέμφυλα και το βαμβάκι. Περιεκτικότητα σε θείο δεν παρατηρήθηκε ούτε στα αγροτικά, ούτε στα βιομηχανικά απόβλητα. Συγκριτικά με τον Πίνακα 4.2 (στοιχειακή ανάλυση αρχικών δειγμάτων) τα εξανθρακώματα των δειγμάτων παρουσίασαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις άνθρακα και μικρότερες συγκεντρώσεις υδρογόνου και οξυγόνου λόγω αντιδράσεων αφυδάτωσης, αποκαρβοξυλίωσης και αφυδροξυλίωσης κατά την θερμική διεργασία της πυρόλυσης.

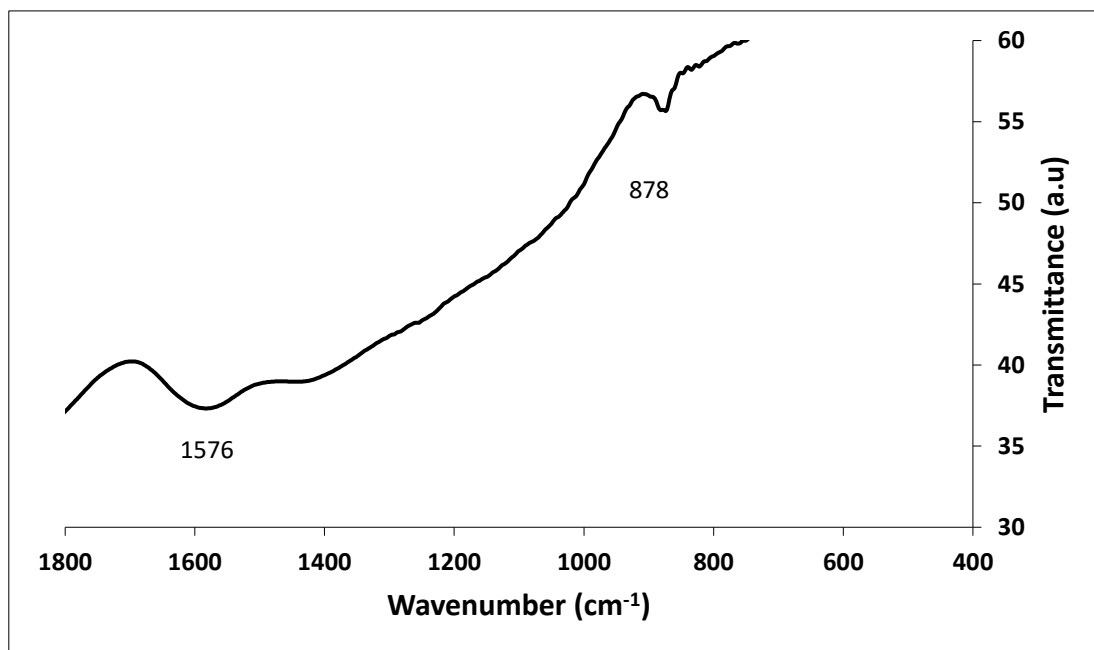
Σχετικά με την θερμογόνο δύναμη, παρατηρείται πως λαμβάνει τις μεγαλύτερες τιμές στα δείγματα των υπολειμμάτων βάμβακος και των στεμφύλων λόγω των χαμηλών ποσοστών οξυγόνου, παρόλο που το ποσοστό τέφρας τους ήταν αυξημένο. Τα αποβλητογενή καύσιμα παρουσίασαν και αυτά μεγάλη τιμή ΑΘΔ, λόγω του χαμηλού ποσοστού οξυγόνου. Επίσης, μπορεί να γίνει αντιληπτό πως τα μίγματα με RDF ευνοούν στην αύξηση της θερμογόνου του εκάστοτε δείγματος, σε αντίθεση με το πριονίδι. Επιπλέον, οι τιμές ΑΘΔ των εξανθρακωμάτων λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε άνθρακα, καθώς και της μικρότερης περιεκτικότητας σε οξυγόνο σε σχέση με τα αρχικά δείγματα (Πίνακας 4.2) είναι υψηλότερες για την πλειοψηφία των δειγμάτων.

Μια σύγκριση της ειδικής επιφάνειας των εξανθρακωμάτων των μεμονωμένων δειγμάτων και των μιγμάτων τους γίνεται στο Σχήμα 4.2. Παρατηρείται πως την μεγαλύτερη τιμή ειδικής επιφάνειας επέδειξε το δείγμα πριονιδίου ($455.4 \text{ m}^2/\text{g}$), με μεγάλη διαφορά από το RDF ($116.1 \text{ m}^2/\text{g}$) και τις πευκοβελόνες ($83.1 \text{ m}^2/\text{g}$), που ακολουθούν κατά φθίνουσα σειρά. Την μικρότερη ειδική επιφάνεια είχαν τα στέμφυλα ($4.8 \text{ m}^2/\text{g}$). Σχετικά με τα μίγματα των δειγμάτων με πριονίδι και με RDF, τα πρώτα εμφάνισαν μεγαλύτερες τιμές ειδικής επιφάνειας, με υψηλότερη αυτή του μίγματος ΒΠΕ/ΠΡΙ ($194.8 \text{ m}^2/\text{g}$). Την μικρότερη τιμή ειδικής επιφάνειας παρουσίασε το μίγμα των ΒΣΤΕ/RDF ($38.2 \text{ m}^2/\text{g}$).

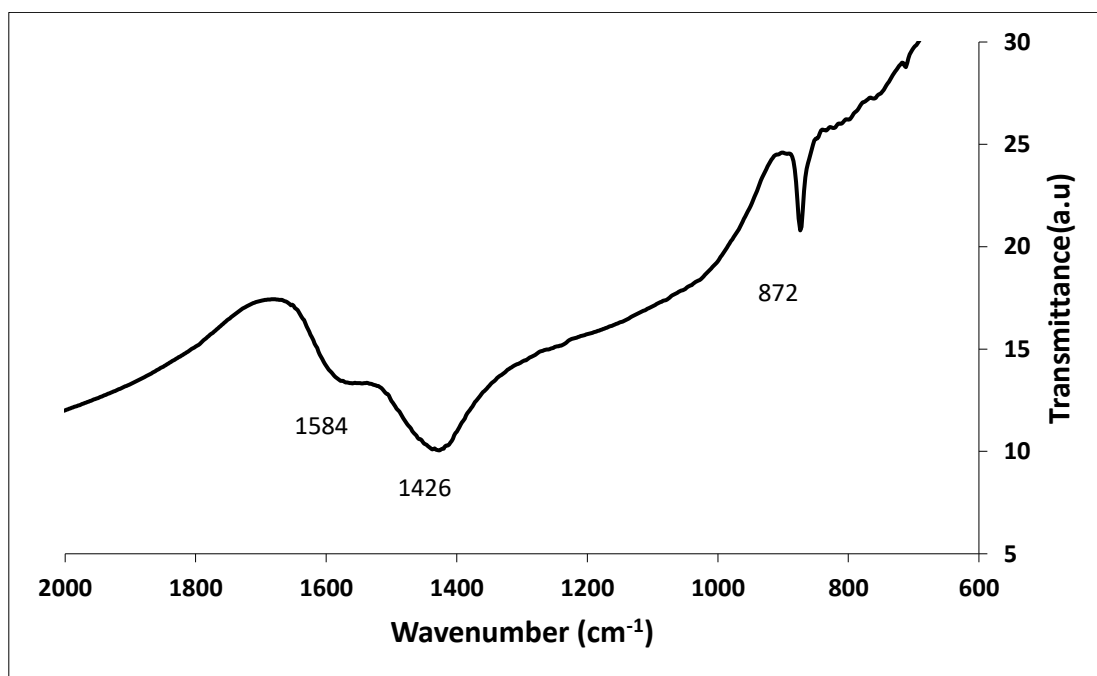


Σχήμα 4.2 Ειδική Επιφάνεια: (α) Εξανθρακωμάτων μεμονωμένων δειγμάτων και (β) Μιγμάτων μετά από πυρόλυση

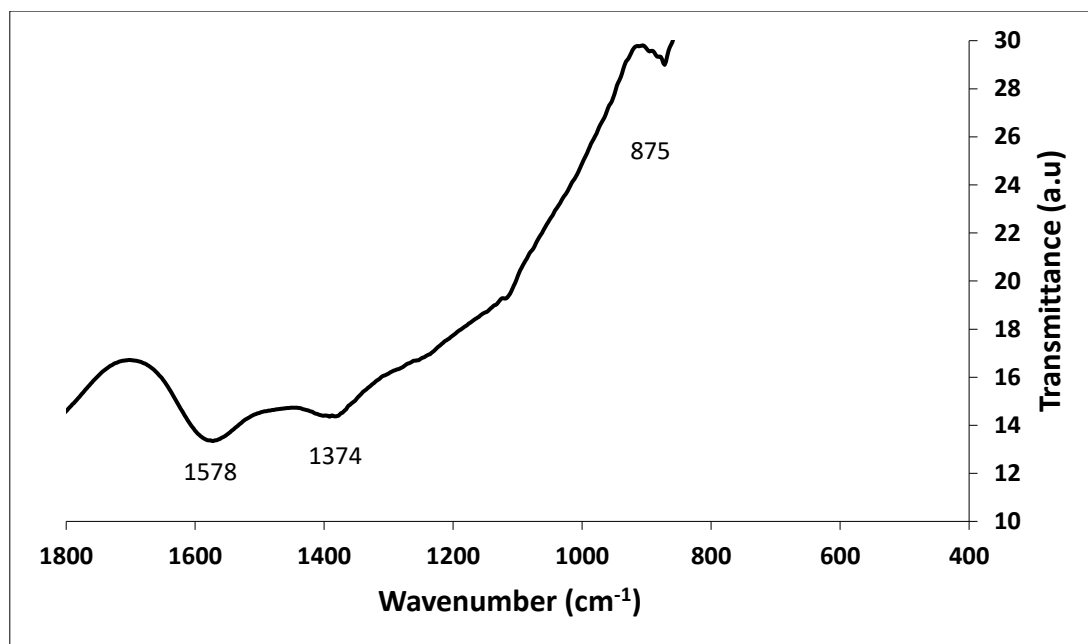
Στα Σχήματα 4.3-4.8 παρουσιάζονται τα διαγράμματα FTIR των εξανθρακωμάτων μετά από πυρόλυση, ενώ στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται οι χημικοί δεσμοί που αντιστοιχούν σε κάθε αριθμό κύματος.



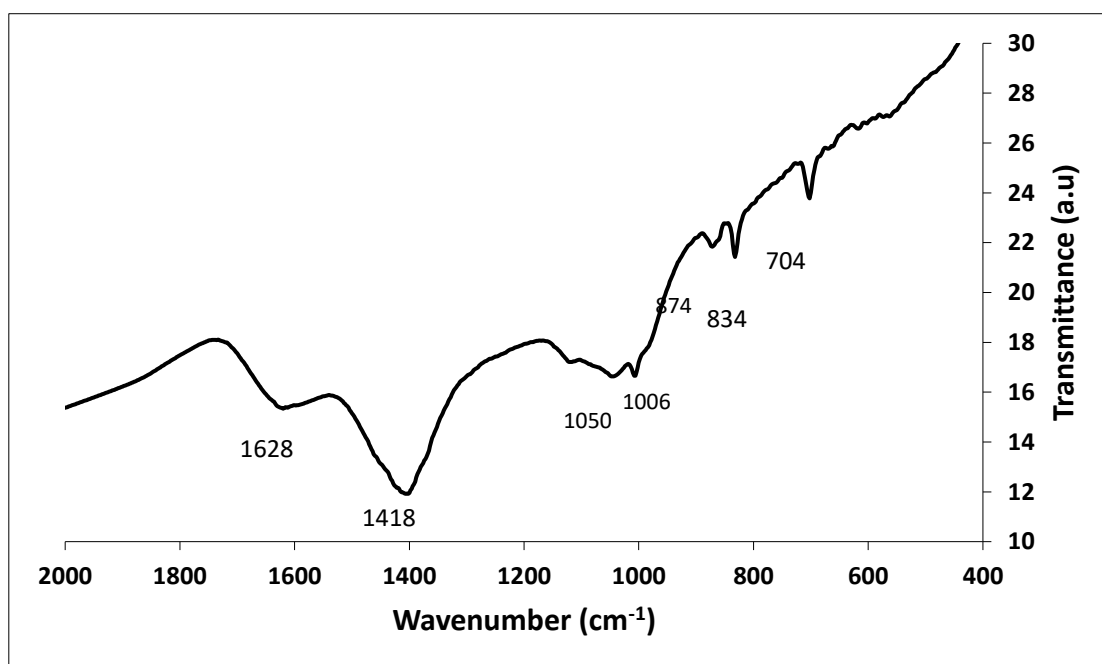
Σχήμα 4.3 Διάγραμμα FTIR εξανθρακώματος ηλίανθου μετά από πυρόλυση.



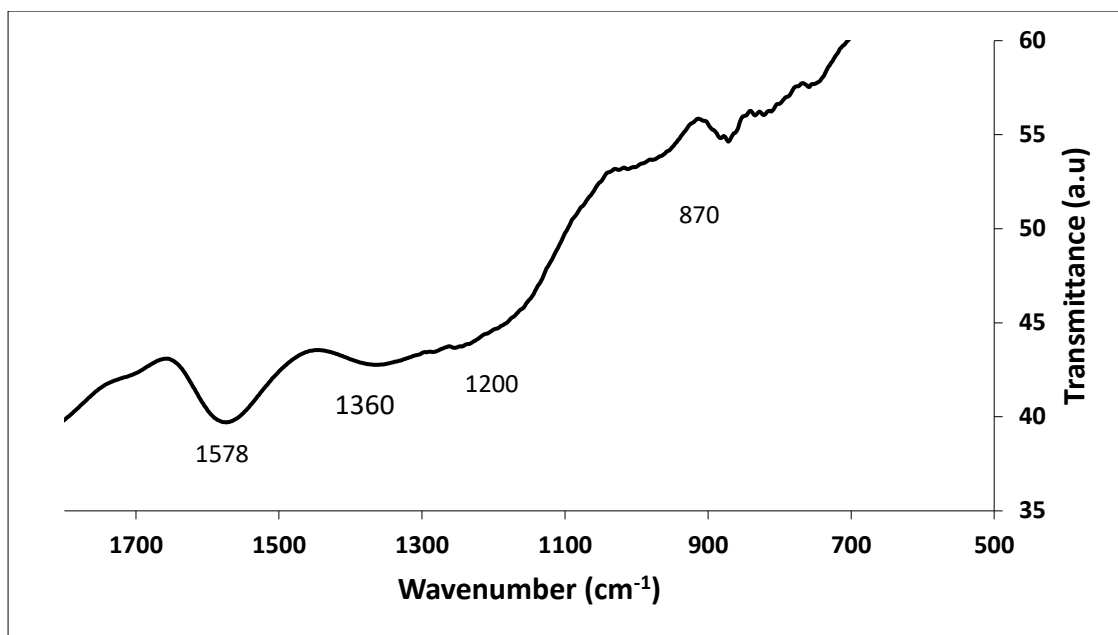
Σχήμα 4.4 Διάγραμμα FTIR εξανθρακώματος πευκοβελόνων μετά από πυρόλυση.



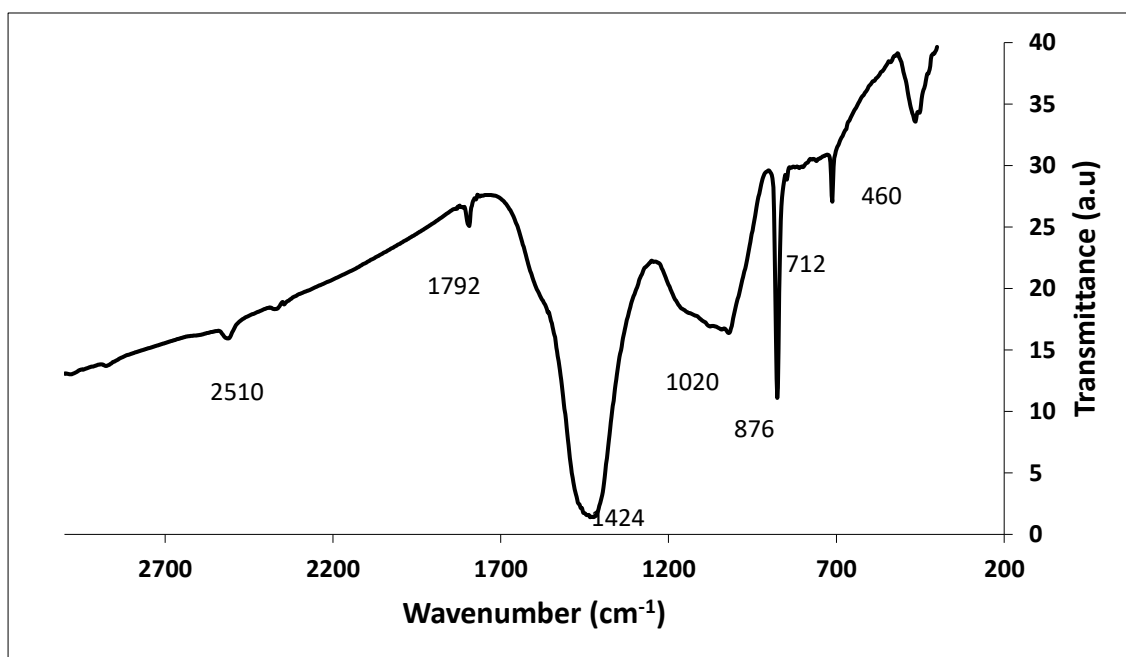
Σχήμα 4.5 Διάγραμμα FTIR εξανθρακώματος υπολειμμάτων βάμβακος μετά από πυρόλυση.



Σχήμα 4.6 Διάγραμμα FTIR εξανθρακώματος στέμφυλων μετά από πυρόλυση.



Σχήμα 4.7 Διάγραμμα FTIR εξανθρακώματος πριονιδίου μετά από πυρόλυση.



Σχήμα 4.8 Διάγραμμα FTIR εξανθρακώματος αποβλητογενών καυσίμων (RDF) μετά από πυρόλυση.

Πίνακας 4.5 Χημικοί δεσμοί από ανάλυση FTIR πυρολυμένων δειγμάτων

Χημικοί δεσμοί	Αριθμός Κύματος ανά Δείγμα (cm ⁻¹)					
	Ηλιάνθος	Πευκοβελόνες	Υπολείμματα Βαμβακιού	Στέμφυλα	Πριονίδι	RDF
400-600 C-X αλογόνα						460
700-880 C-H παράγωγα βενζολίου	878	872	875	704 834 874	870	712 876
1000-1020 C=C αλκένια C-N αμίνες				1006		1020
1050-1200 C-O αλκοόλες, αιθέρες C-N αμίνες S=O σουλφοξείδια				1050	1200	
1330-1390 O-H φαινόλες S=O σουλφαμίδια			1374		1360	
1400-1440 O-H αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα		1426		1418		1424
1566-1650 C=C ,αλκένια,κυκλοαλκένια N-H αμίνες	1576	1584	1578	1628	1578	
1785-1815 C=O αρωματικές ενώσεις, οξυαλογονίδια						1792
2500-3300 O-H καρβοξυλικά οξέα						2510

Στον Πίνακα 4.5 φαίνονται οι χημικοί δεσμοί των πυρολυμένων εξανθρακωμάτων οι οποίοι υπολογίστηκαν με την μέθοδο FTIR και ανιχνεύθηκαν στο εύρος $\sim 250\text{-}2510\text{ cm}^{-1}$, αναλυτικότερα:

- Στην περιοχή $700\text{-}880\text{ cm}^{-1}$, χημικοί δεσμοί παράγωγων βενζολίου εμφανίζονται από όλα τα δείγματα.
- Στο φάσμα κυματαριθμών $1000\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$, οι κορυφές που εμφανίζονται από τα δείγματα των στεμφύλων και των αποβλητογενών καυσίμων αντιπροσωπεύουν κυρίως δεσμούς αλκενίων.
- Όσον αφορά την περιοχή σχηματισμού χημικών δεσμών αλκοολών και αιθέρων [$1050\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$], τα στέμφυλα και το πριονίδι είναι τα μόνα που εμφανίζουν αυτές τις κορυφές.
- Για την περιοχή $1330\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$, κάποια ξυλώδη δείγματα (υπολείμματα βάμβακος, πριονίδι) εμφανίζουν κορυφές και αντιπροσωπεύουν την ύπαρξη φαινολών (O-H).
- Από 1400 έως 1440 cm^{-1} , χημικοί δεσμοί αλκοολών ή καρβοξυλικών οξέων παρατηρούνται στα δείγματα των πευκοβελόνων, των στέμφυλων και των αποβλητογενών καυσίμων. Οι κορυφές σε αυτό το εύρος υποδηλώνουν τη χαμηλότερη ανθρακοποίηση των συγκεκριμένων υλικών.
- Για αριθμούς κύματος που λαμβάνουν τιμές στο εύρος $1566\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, δεσμοί αλκενίων, κυκλοαλκενίων και αμινών παρατηρούνται σε όλα τα ξυλώδη δείγματα καθώς και στα στέμφυλα.
- Στην περιοχή $1785\text{-}1815\text{ cm}^{-1}$, χημικούς δεσμούς αρωματικών ενώσεων παρουσιάζουν μόνο τα αποβλητογενή καύσιμα.
- Από 2500 έως 3300 cm^{-1} , κορυφή παρουσιάζεται μόνο από το δείγμα του RDF και υποδηλώνει την ύπαρξη καρβοξυλικών οξέων.

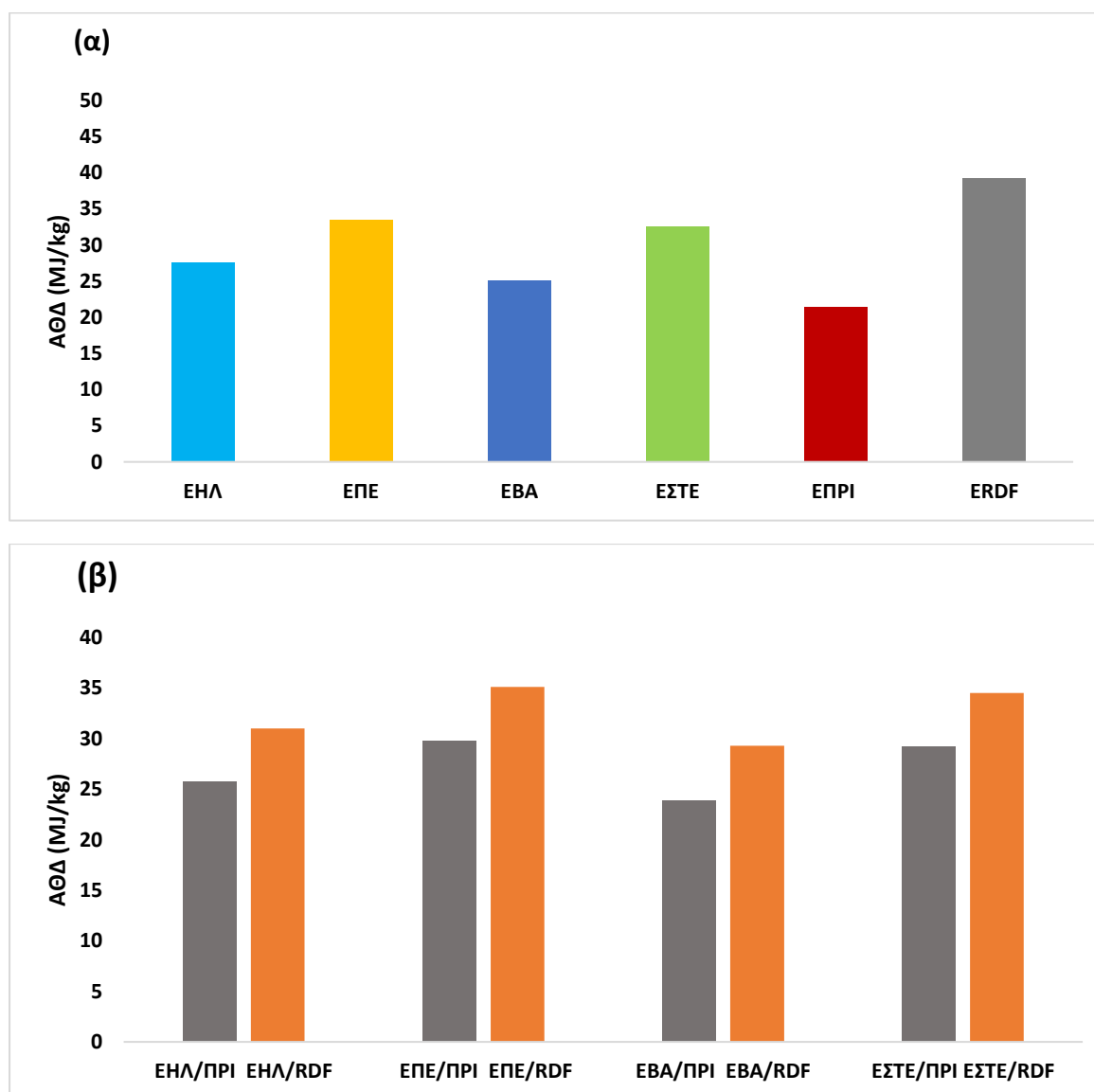
Οι παραπάνω παρατηρήσεις επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης και κατ' επέκταση συμπεραίνεται πως, κατά την θερμική κατεργασία των βιοεξανθρακωμάτων στους $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρούνται αντιδράσεις αφυδάτωσης, αφυδροξυλίωσης και αποκαρβοξυλίωσης οι οποίες προκαλούν αύξηση της αρωματικότητας των υλικών. Την μικρότερη αρωματικότητα εμφανίζει το δείγμα των αποβλητογενών καυσίμων, λόγω της ύπαρξης κορυφών που αντιστοιχούν σε αλκοόλες, οξυαλογονίδια, καθώς και καρβοξυλικά οξέα, ενώ την μεγαλύτερη παρουσιάζουν τα ξυλώδη υλικά.

4.2.3 Ενεργειακό περιεχόμενο βιοελαίων

Τα βιοέλαια που παρήχθησαν από την πυρόλυση των μεμονωμένων δειγμάτων, καθώς και από τα μίγματα αυτών, παρουσίασαν μεγάλες τιμές ΑΘΔ (>20 MJ/kg) και θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας.

Το έλαιο που παράχθηκε από την πυρόλυση των αποβλητογενών καυσίμων, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.9, παρουσίασε την μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη (39.2 MJ/kg) και ακολουθούν κατά φθίνουσα σειρά τα έλαια των πευκοβελόνων, των στέμφυλων, του ηλίανθου, των υπολειμμάτων βαμβακιού και τέλος του πριονιδίου με τιμές από 21.4 – 33.4 MJ/kg.

Όσον αφορά τα έλαια της πυρόλυσης των μιγμάτων (με πριονίδι και αποβλητογενή καύσιμα), μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη παρουσίασαν τα μίγματα ΕΠΕ/RDF (35.1 MJ/kg) και ΕΣΤΕ/RDF (34.5 MJ/kg) και την μικρότερη το μίγμα ΕΒΑ/ΠΡΙ.



Σχήμα 4.9 Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη Βιοελαίων (α) μεμονωμένων δειγμάτων και (β) μιγμάτων.

4.2.4 Χαρακτηρισμός και ενεργειακό περιεχόμενο αερίων πυρόλυσης

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 4.6 και στον Πίνακα 4.7, τα αέρια της πυρόλυσης όλων των βιομαζικών υλικών αποτελούνται κυρίως από διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), μονοξείδιο του άνθρακα (CO), νερό (H_2O), υδρογόνο (H_2), μεθάνιο (CH_4), καθώς και ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες (C_xH_y).

Πίνακας 4.6 Ποσοστό πτητικών προϊόντων πυρόλυσης έως 550°C (%w/w ξηρής αρχικής βιομάζας) ανά δείγμα.

ΔΕΙΓΜΑ	CO_2	CO	CH_4	H_2	C_xH_y	Πίσσα +Λ.Π. + H_2O
ΗΛ	5.7	0.5	0.4	0.012	0.2	54.9
ΠΕ	0.8	6.4	0.1	0.003	0.1	60.5
ΒΑ	6.9	4.2	0.4	0.015	0.5	54.6
ΣΤΕ	18.2	12.4	0.9	0.1	1.3	45.1
ΠΡΙ	8.8	1.8	0.6	0.015	0.3	73
RDF	3.0	2.1	0.2	0.01	0.4	58.8

*Λ.Π= Λοιπά πτητικά

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα (Πίνακας 4.6), τα στέμφυλα παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ποσοστό (%w/w) πτητικών σε CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , C_xH_y και την μικρότερη περιεκτικότητα σε βιοέλαιο (Πίσσα + Λοιπά Πτητικά + H_2O). Οι πευκοβελόνες εμφάνισαν τα μικρότερα ποσοστά (%w/w) CO_2 , 0.8%, με τα υπόλοιπα υλικά να είναι στο εύρος 3-7%. Όσον αφορά τις περιεκτικότητες των δειγμάτων σε CO πήραν τιμές από 0.5 έως 12.4%, ενώ τα ποσοστά πτητικών σε CH_4 , H_2 και C_xH_y ήταν τα χαμηλότερα με εύρη 0.1-0.9%, 0.003-0.1% και 0.1-0.5% αντίστοιχα. Την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε βιοέλαιο είχαν οι πευκοβελόνες (60.5%) και τα αποβλητογενή καύσιμα (58.8%).

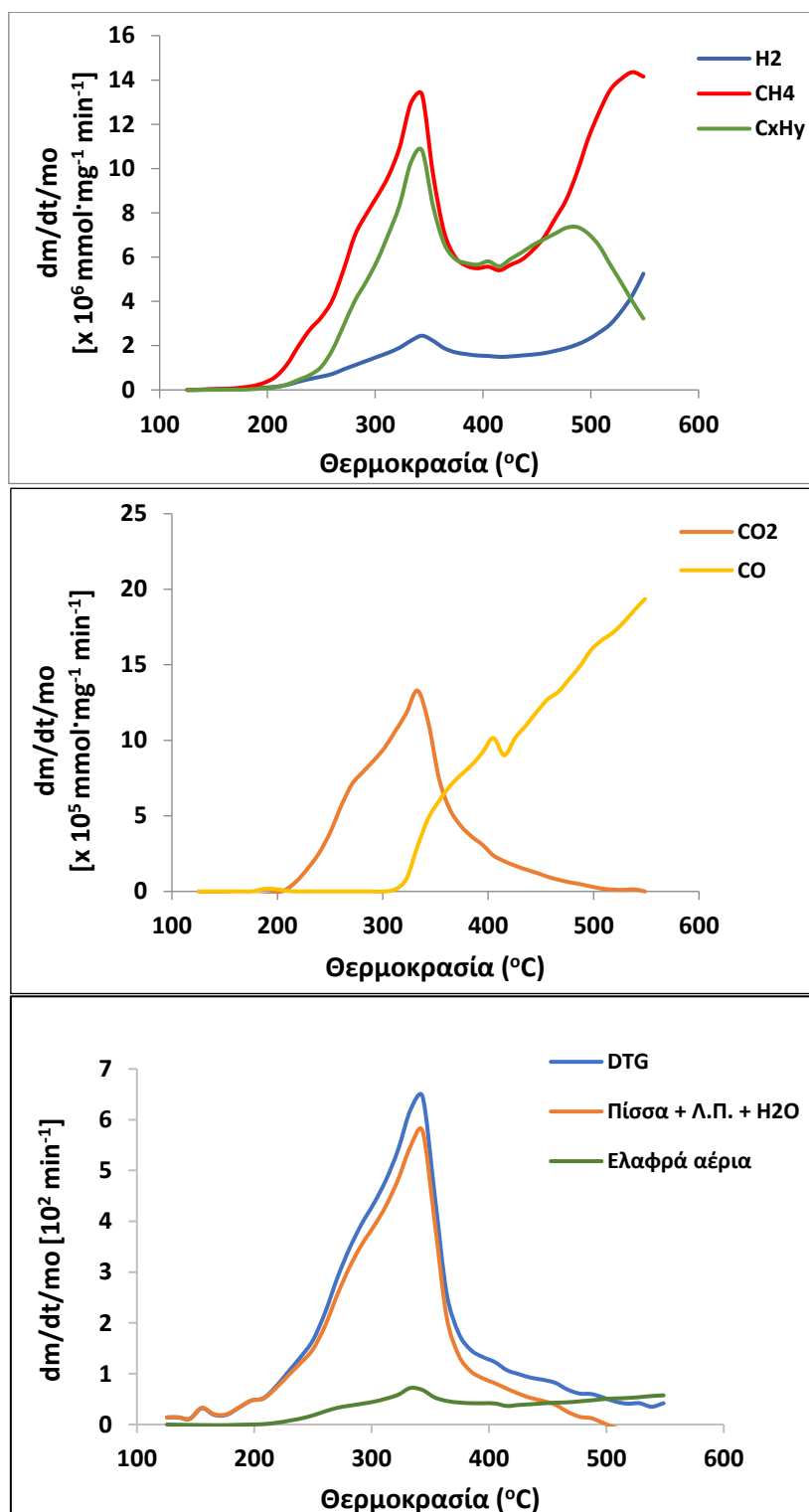
Πίνακας 4.7 Αθροιστική παραγωγή προϊόντων πυρόλυσης έως 550°C (Nm³/t ξηρής βιομάζας) και μέση τιμή ΑΘΔ.

ΔΕΙΓΜΑ	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	C _x H _y	ΑΘΔ (MJ/Nm ³)
ΗΛ	29.0	56.0	5.0	1.0	4.0	13.1
ΠΕ	4.0	52.0	2.0	0.0	1.0	13.5
ΒΑ	35.0	34.0	6.0	2.0	3.0	12.0
ΣΤΕ	92.0	100.0	13.0	13.0	10.0	11.2
ΠΡΙ	45.0	14.0	9.0	2.0	2.0	10.2
RDF	15.0	17.0	3.0	1.0	3.0	14.5

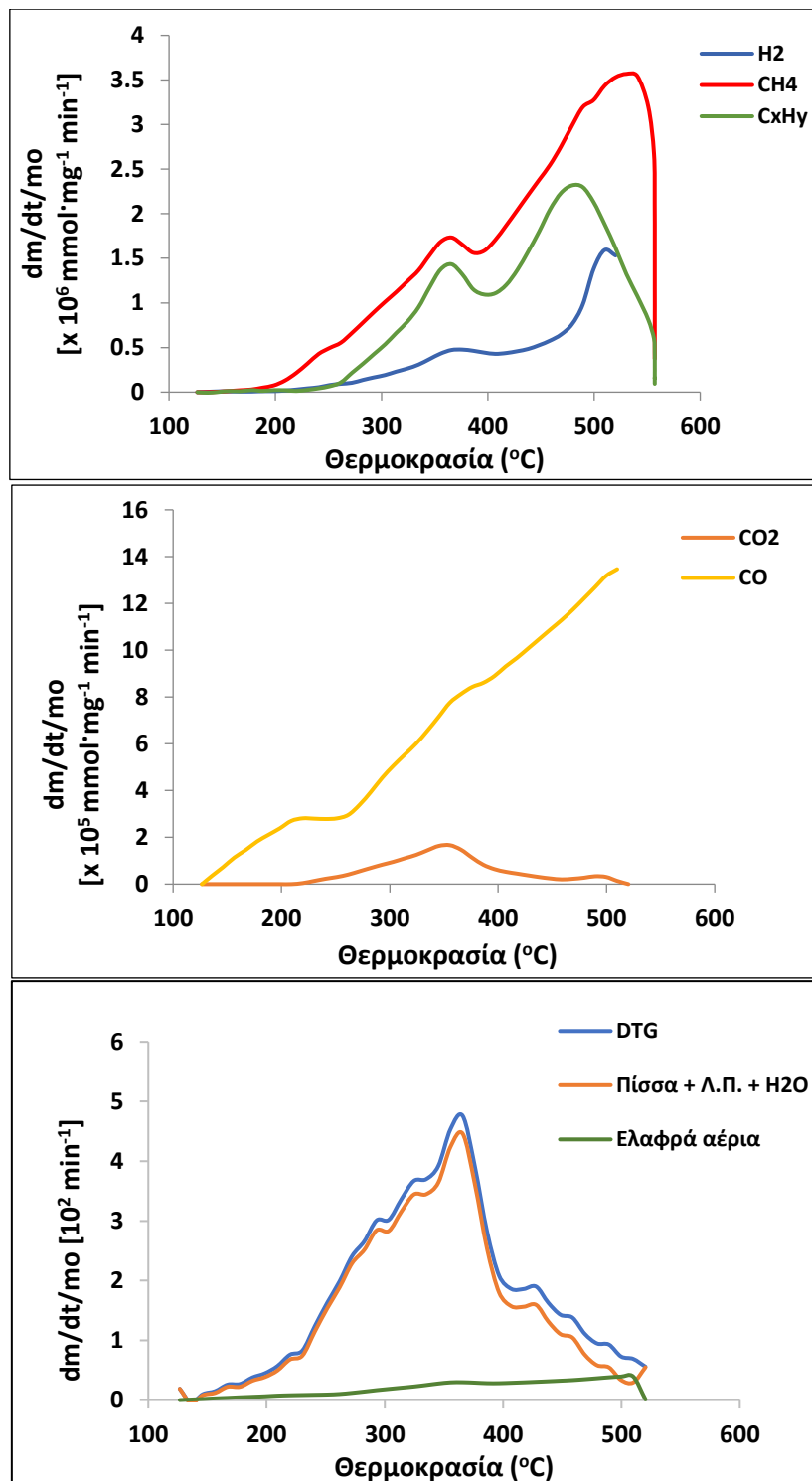
Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 4.7, η υπολογισμένη ανώτερη θερμογόνος δύναμη των αερίων πυρόλυσης (μέση τιμή για διεργασία έως 550°C) κυμαίνεται για όλα τα δείγματα στο εύρος 10-14.5 MJ/Nm³. Οι τιμές αυτές θεωρούνται αρκετά υψηλές για αέρια μίγματα και γενικά, σχετικά ικανοποιητικές για τις συνολικές ενεργειακές απαιτήσεις μονάδων πυρόλυσης βιομάζας. Την μεγαλύτερη τιμή ΑΘΔ εμφανίζει το αέριο πυρόλυσης των αποβλητογενών καυσίμων (14.5 MJ/Nm³) που χαρακτηρίζεται μεσαίου επιπέδου αέριο καύσιμο, ιδανικό για απευθείας χρήση σε μηχανές για παραγωγή ενέργειας, [19].

Η μεγαλύτερη ποσότητα παραγόμενων μόνιμων αερίων ανά μονάδα μάζας (t) ξηρής βιομάζας παρατηρείται στα στέμφυλα (228 Nm³/t). Τα παραγόμενα μόνιμα αέρια στα υπόλοιπα δείγματα παίρνουν τιμές στο εύρος 39 Nm³/t (RDF) έως 95 Nm³/t (ηλίανθος).

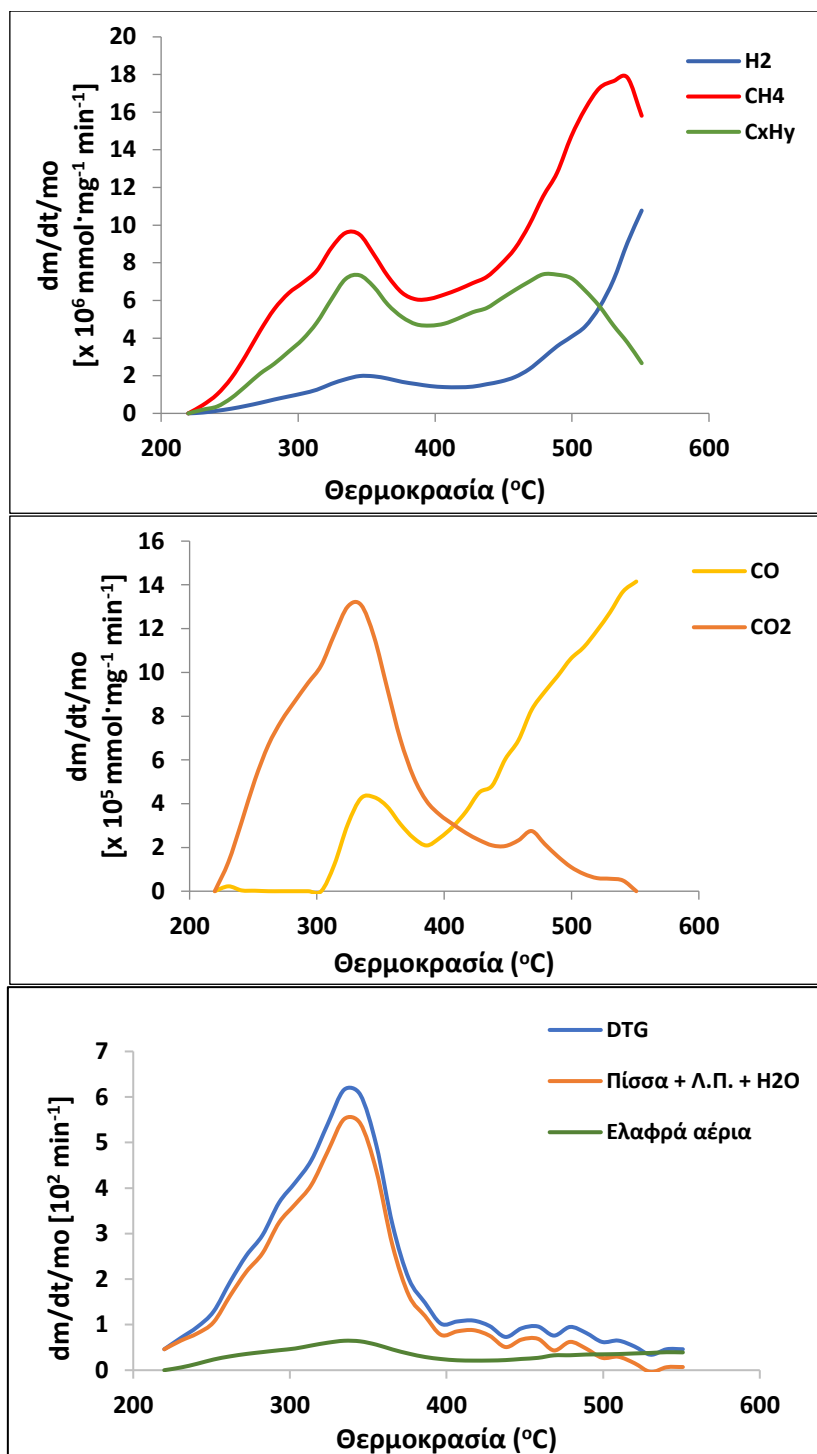
Στα παρακάτω Σχήματα 4.10-4.15 παρουσιάζονται τα διαγράμματα TG-MS των εξανθρακωμάτων μετά από πυρόλυση



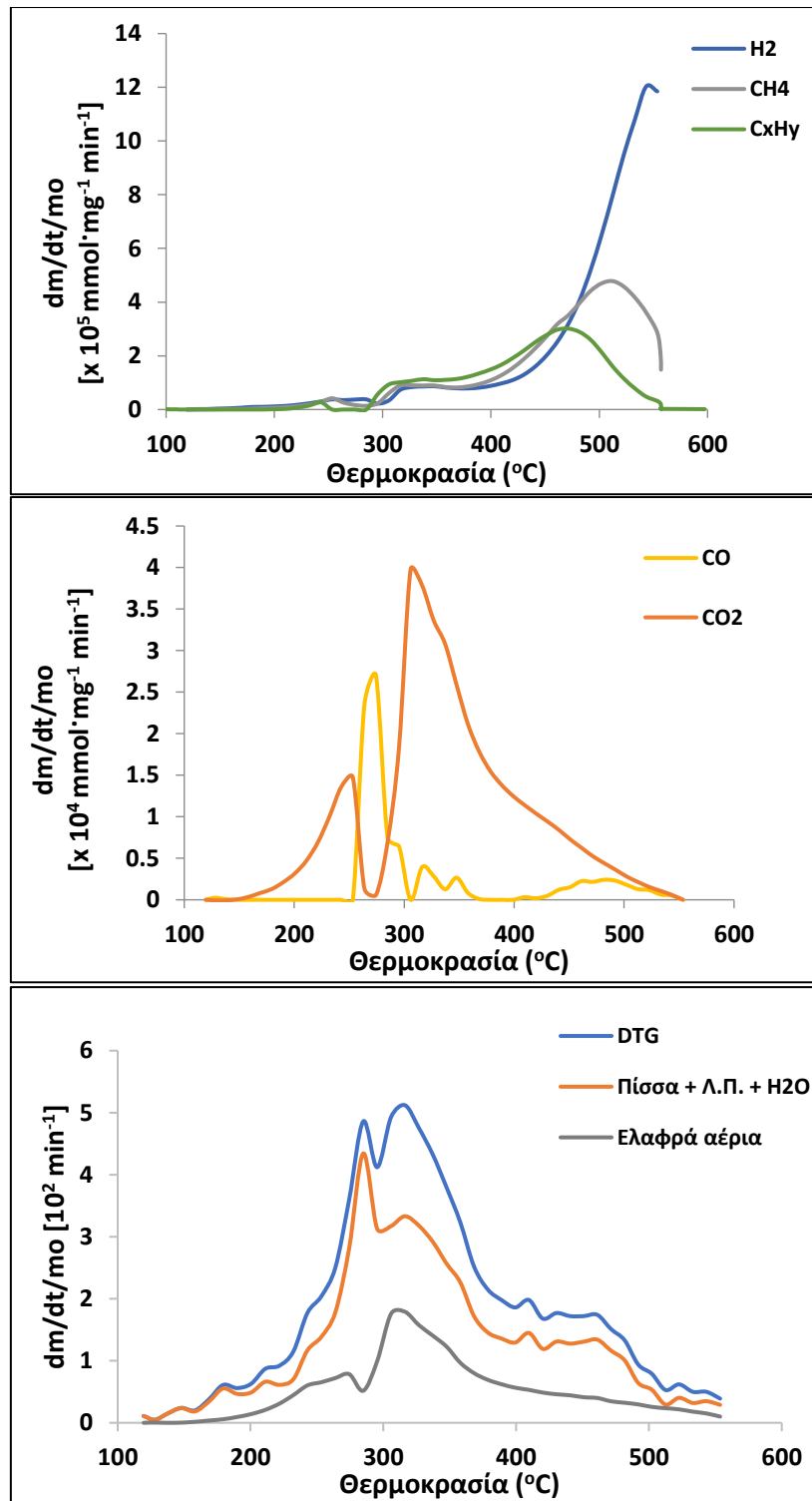
Σχήμα 4.10 Διαγράμματα TG-MS εξανθρακώματος ηλίανθου.



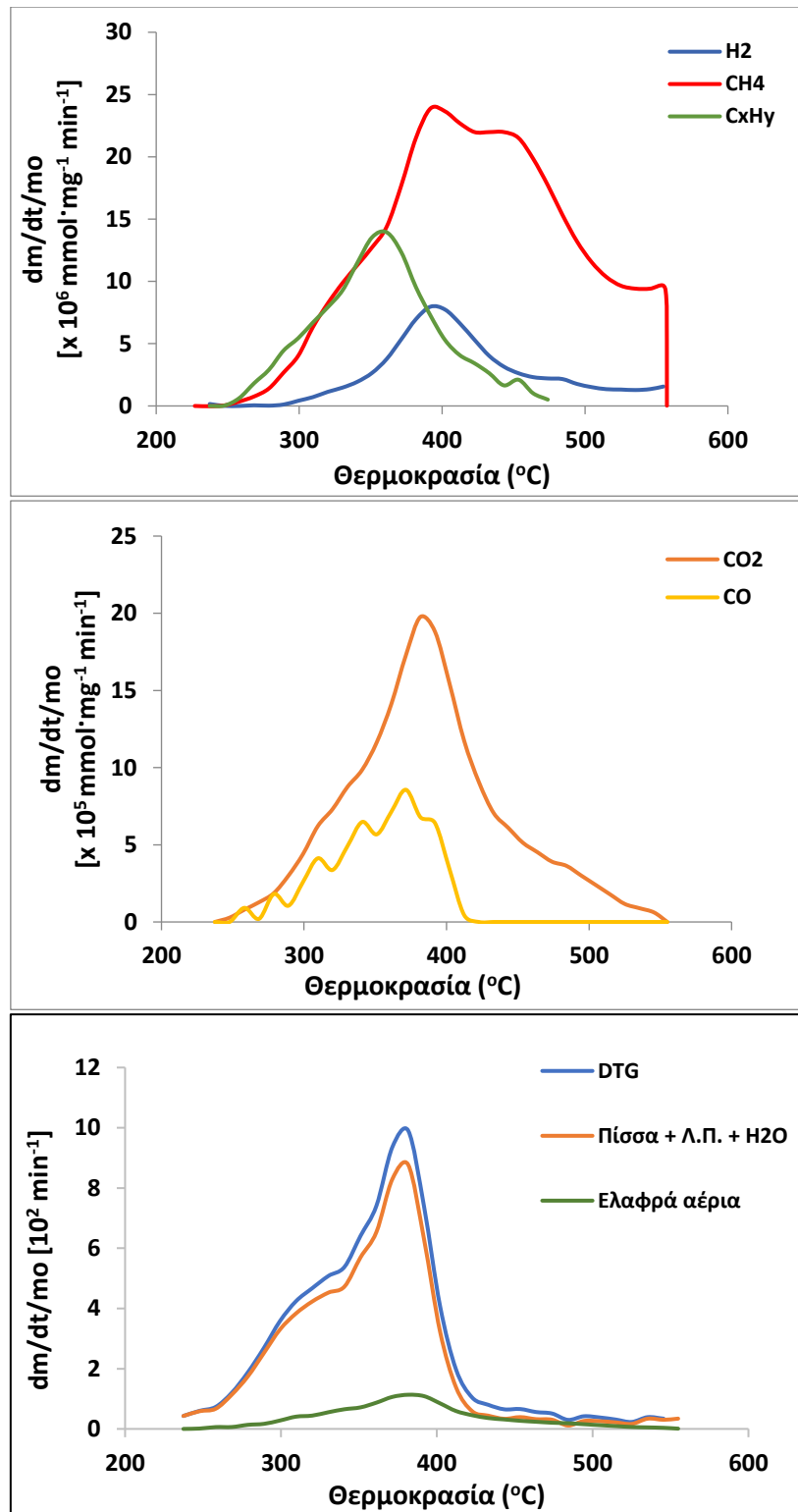
Σχήμα 4.11 Διαγράμματα TG-MS εξανθράκωματος πευκοβελόνων.



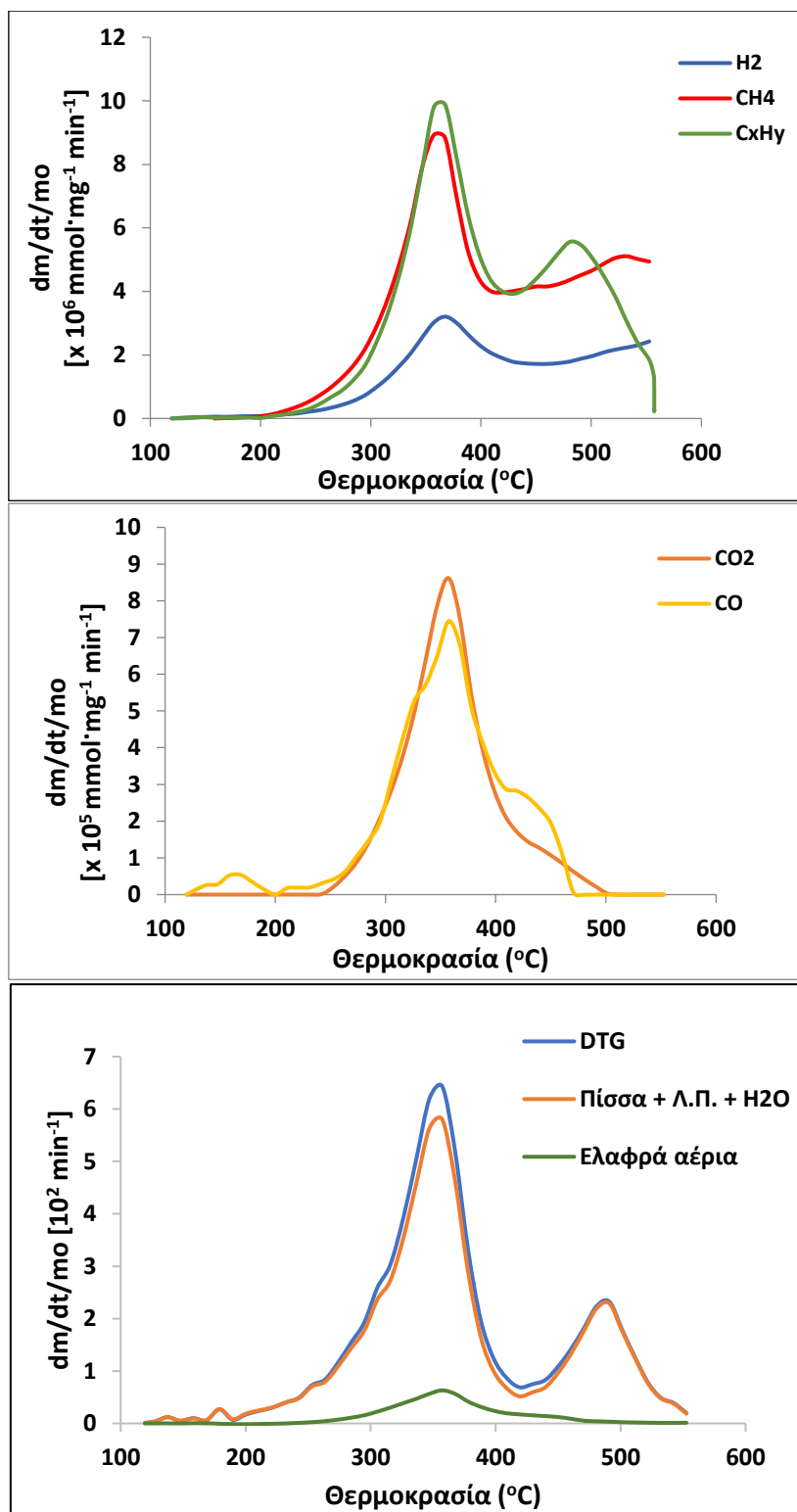
Σχήμα 4.12 Διαγράμματα TG-MS εξανθρακώματος υπολειμμάτων βάμβακος.



Σχήμα 4.13 Διαγράμματα TG-MS εξανθράκωματος στέμφυλων.



Σχήμα 4.14 Διαγράμματα TG-MS εξανθρακώματος πριονιδίου.



Σχήμα 4.15 Διαγράμματα TG-MS εξανθράκωματος αποβλητογενών καυσίμων (RDF).

4.3 Ποιοτικές και Ποσοτικές Αναλύσεις Προϊόντων Αεριοποίησης

4.3.1 Απόδοση σε προϊόντα αεριοποίησης

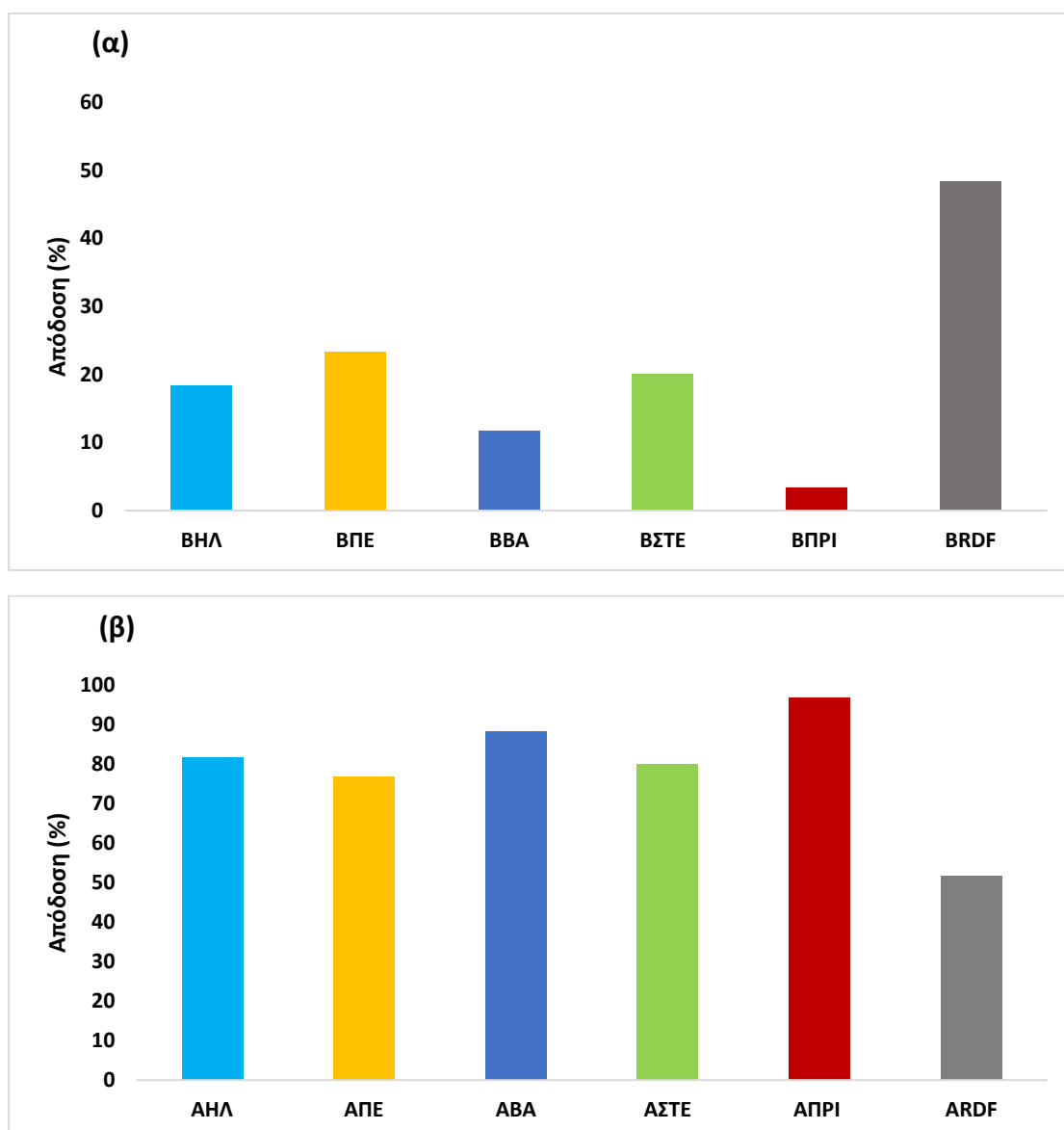
Στον Πίνακα 4.8 και στο Σχήμα 4.16 φαίνεται η απόδοση σε εξανθράκωμα και αέριο σύνθεσης μετά την διεργασία αεριοποίησης των δειγμάτων με ατμό στους 850°C.

Πίνακας 4.8 Απόδοση σε προϊόντα αεριοποίησης αρχικών δειγμάτων και μιγμάτων (% επί ξηρού).

ΔΕΙΓΜΑ	ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ	ΑΕΡΙΟ ΣΥΝΘΕΣΗΣ
ΒΗΛ	18.3	81.7
ΒΗΛ – ΠΡΙ	10.0	90.0
ΒΗΛ – RDF	22.0	78.0
ΒΠΕ	23.3	76.7
ΒΠΕ – ΠΡΙ	6.3	93.7
ΒΠΕ – RDF	25.0	75.0
ΒΒΑ	11.7	88.3
ΒΒΑ – ΠΡΙ	15.0	85.0
ΒΒΑ – RDF	25.0	75.0
ΒΣΤΕ	20.0	80.0
ΒΣΤΕ – ΠΡΙ	15.5	84.5
ΒΣΤΕ – RDF	25.0	75.0
ΒΠΡΙ	3.3	96.7
ΒRDF	48.3	51.7

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4.16, την υψηλότερη απόδοση σε αέριο σύνθεσης % στους 850°C παρουσίασαν το πριονίδι (97%) και ακολούθως κατά φθίνουσα σειρά τα υπολείμματα βάμβακος, ο ηλίανθος, τα στέμφυλα και οι πευκοβελόνες, με ικανοποιητικές αποδόσεις σε αέριο σύνθεσης (77-88%). Σχετικά με τα αποβλητογενή καύσιμα, παρατηρείται πως η απόδοση τους σε εξανθράκωμα ήταν υψηλή, έχοντας ως αποτέλεσμα την πολύ χαμηλή τους απόδοση σε αέριο σύνθεσης.

Όταν τα ξυλώδη δείγματα αναμίχθηκαν με τα βιομηχανικά απόβλητα RDF η απόδοση σε αέριο σύνθεσης μειώθηκε ελαφρά, ενώ όταν αναμίχθηκαν με πριονίδι αυτή αυξήθηκε και κυμάνθηκε από 85-94%.



Σχήμα 4.16 Απόδοση σε (α) εξανθράκωμα και (β) αέριο σύνθεσης μετά από αεριοποίηση των πυρολυμένων δειγμάτων.

4.3.2 Χαρακτηρισμός και ενεργειακό περιεχόμενο αερίων αεριοποίησης

Πίνακας 4.9 Ποσοστό πτητικών προϊόντων αεριοποίησης έως 850°C (%mol ξηρής αρχικής βιομάζας) ανά δείγμα.

ΔΕΙΓΜΑ	H ₂	CH ₄	H ₂ O	CO ₂	CO	C _x H _y	ΑΘΔ (MJ/Nm ³)
ΗΛ	51.62	0.54	1.18	19.35	27.28	0.03	10.31
ΠΕ	22.45	0.05	0.37	10.74	66.37	0.02	11.33
ΒΑ	59.72	0.74	0.29	22.63	16.60	0.02	10.06
ΣΤΕ	69.24	0.04	0.11	30.55	0.04	0.03	8.91
ΠΡΙ	58.81	2.86	0.10	29.95	8.25	0.04	9.74
RDF	44.2	1.01	0.37	25.01	29.36	0.05	9.82

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.9 η ανώτερη θερμογόνο δύναμη των αερίων αεριοποίησης όλων των δειγμάτων πήρε τιμές στο εύρος 9 έως περίπου 11.5 MJ/Nm³. Την μεγαλύτερη τιμή ΑΘΔ παρουσίασε το δείγμα των πευκοβελόνων (11.3 MJ/Nm³), ενώ η μικρότερη σημειώθηκε στο δείγμα των στέμφυλων (8.9 MJ/Nm³).

Σχετικά με τα ποσοστά μονοξειδίου του άνθρακα, οι πευκοβελόνες είχαν με διαφορά την μεγαλύτερη %mol περιεκτικότητα (66.4%) από όλα τα υπόλοιπα δείγματα. Τα ποσοστά υδρογόνου, με εξαίρεση τις πευκοβελόνες (22.45%), κυμάνθηκαν στο εύρος 44.2% (RDF) έως 69.24% (στέμφυλα). Η περιεκτικότητα σε ελαφρούς υδρογονάνθρακες, μεθάνιο και νερό ήταν χαμηλές (0.02-0.25%, 0.04-2.86% και 0.10-1.18% αντίστοιχα).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κύριος σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η παραγωγή αέριου καυσίμου μέσω της αξιοποίησης βιομαζικών υλικών βιομηχανικής και αγροτικής προέλευσης. Ο σκοπός επιτεύχθηκε με βάση τα αποτελέσματα που λήφθηκαν και αναλύθηκαν.

1. Όλα τα δείγματα βιομαζικών υλικών σημείωσαν υψηλά ποσοστά πτητικών συστατικών (72-85%) και χαμηλά ποσοστά τέφρας (0.5-15%). Η θερμογόνος δύναμη ήταν υψηλή από 17 έως 31 MJ/Kg.
2. Σχετικά με την απόδοση από την διεργασία της πυρόλυσης στους 600 °C, τα βιομηχανικά απόβλητα, πριονίδι και RDF, είχαν μικρότερη απόδοση σε εξανθράκωμα (22-23%) σε σχέση με τα αγροτικά απόβλητα (28-36%), ενώ υψηλότερη απόδοση σε βιοέλαιο (52-58%).
3. Μετά την πυρόλυση των αρχικών δειγμάτων, τα εξανθρακώματα που προέκυψαν ήταν εμπλουτισμένα σε άνθρακα, καθώς τα ποσοστά οξυγόνου και υδρογόνου μειώθηκαν σε μεγάλο βαθμό, με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμογόνου δύναμης. Η αρωματικότητα αυξήθηκε μετά την πυρόλυση των δειγμάτων με εξαίρεση αυτή των αποβλητογενών καυσίμων.
4. Η ειδική επιφάνεια των εξανθρακωμάτων κυμάνθηκε από 5 έως 455 m²/g. Τις μεγαλύτερες τιμές ειδικής επιφάνειας εμφάνισαν τα βιομηχανικά απόβλητα, πριονίδι (455 m²/g) και RDF (116 m²/g).
5. Τα βιοέλαια που παρήχθησαν από την διεργασία της πυρόλυσης των δειγμάτων παρουσίασαν μεγάλες τιμές θερμογόνου δύναμης (>20 MJ/kg), με υψηλότερη αυτή του RDF (39 MJ/kg). Το πριονίδι και το RDF συντέλεσαν στην αύξηση της θερμογόνου δύναμης των αγροτικών και δασικών αποβλήτων κατά την ανάμιξη τους με αυτά. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη των αερίων της πυρόλυσης κυμάνθηκε από 10 έως 15 MJ/Nm³ και είναι ικανοποιητική για τις απαιτήσεις των μονάδων.
6. Σχετικά με την απόδοση σε αέριο σύνθεσης από την διεργασία της αεριοποίησης με ατμό στους 850 °C, την υψηλότερη παρουσίασε το πριονίδι (97%) και ακολούθως τα αγροτικά υπολείμματα (75-88%). Όταν τα ξυλώδη δείγματα αναμίχθηκαν με το RDF η απόδοση σε αέριο σύνθεσης μειώθηκε ελαφρά, ενώ όταν αναμίχθηκαν με πριονίδι αυξήθηκε και κυμάνθηκε από 85 έως 94%.
7. Το εύρος της θερμογόνου δύναμης των πτητικών αερίων που παρήχθησαν από την διεργασία της αεριοποίησης με ατμό κυμάνθηκε μεταξύ 9 και 11.5 MJ/Nm³. Η μεγαλύτερη θερμογόνος δύναμη αντιστοιχεί στο δείγμα των πευκοβελόνων και η χαμηλότερη στο δείγμα των στέμφυλων. Το αέριο δείγμα των πευκοβελόνων είχε την υψηλότερη περιεκτικότητα σε CO (66.4%) και μέτρια περιεκτικότητα σε H₂ (22.5%), ενώ αντίθετα το αέριο δείγμα των στέμφυλων είχε την χαμηλότερη περιεκτικότητα σε CO (0.04%) και την υψηλότερη σε H₂ (69.2%).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] CRES, An overview of the Greek energy market, (2002).
- [2] World Energy Council, www.worldenergy.org, (2021).
- [3] Βάμβουκα Δ., Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον, Εκδόσεις Τζιόλας, (2009).
- [4] J. E. Easterly and M. Burnham, Overview of biomass and waste fuel resources for power production, Biomass and Bioenergy, 10 [2-3], p. 79, (1996).
- [5] Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών κ Ενέργειας (Κ.Α.Π.Ε.), http://www.cres.gr/cres/pages/ape/ape_biomass_3.html, (2021).
- [6] <https://el.wikipedia.org/wiki/BIOAERIO>, (2021).
- [7] D. Vamvuka and T.D. Tsoutsos, Energy exploitation of agricultural residues in Crete, Energy Exploration and Exploitation, 20 [1], p. 113, (2002).
- [8] T. van Herwijnen and L. Kuiper, Innovative ideas and market opportunities identified by the biomass upstream consortium, Proceedings of the 14th European Biomass Conference, p. 492, (2005).
- [9] P. Mc Keough and E. Kurkela, Detailed comparison of efficiencies and costs of producing FT liquids, methanol, SNG and H₂ from biomass, Proceedings of the 15th European Biomass Conference and Exhibition, p. 2609, (2007).
- [10] <http://www.agroenergy.gr/categories/BIOAEPIO>, (2021).
- [11] Prakash Parthasarathy, K. Sheeba Narayanan, Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield – A review, Renewable Energy, 66, p. 570-579, (2014).
- [12] <https://en.wikipedia.org/wiki/Syngas>, (2021).
- [13] Beychok, M.R., Process and environmental technology for producing SNG and liquid fuels, U.S. EPA report EPA-660/2-75-011, (1975).
- [14] "Wood gas vehicles: firewood in the fuel tank", LOW-TECH MAGAZINE, (2019).
- [15] I. Ahmed and A.K. Gupta, Syngas yield during pyrolysis and steam gasification of paper, Applied Energy, 86 [9], p. 1813-1821, (2009).
- [16] Theophanides, T. Introduction to Infrared Spectroscopy. Infrared Spectroscopy. Materials Science, Engineering and Technology, p. 1-10, (2002).
- [17] Θ. Θεοφανίδης και . Αναστασοπούλου, Φασματοσκοπία Δονήσεων – Συμμετρία, (1997).

- [18] Currell, G. Analytical Instrumentation - Performance, Characteristics and Quality, (2007).
- [19] Σφακιωτάκης Σ., Μελέτη για την Αξιοποίηση των Στερεών Αγροτικών Αστικών και Βιομηχανικών Αποβλήτων της Κρήτης για Παραγωγή Ενέργειας - Θερμικές και Κινητικές Αναλύσεις, (2016).
- [20] Demirbas MF, Microalgae as a feedstock for biodiesel, Energy Educ. Sci Technol Part A, 25, p. 31-43, (2010).
- [21] Maria Margarida Mateus, Daniela Gaspar, Sandro Matos, Andreia Reigo, Carla Motta, Isabel Castanheira, Converting a residue from an edible source (*Ceratonia siliqua* L.) into a bio-oil, 7 [2], (2019).
- [22] Robert H. Perry, Don W. Green, Perry's Chemical Engineers' Handbook, Seventh Edition, (1997).
- [23] Ali Abedi, Ajay K. Dalai, Steam gasification of oat hull pellets over Ni-based catalysts: Syngas yield and tar reduction, Fuel, 254, p. 115585, (2019).
- [24] Nadia Cerone, Francesco Zimbardi, Luca Contuzzi, Jakov Baleta, Damijan Cerinski, Raminta Skvorčinskienė, Experimental investigation of syngas composition variation along updraft fixed bed gasifier, Energy Conversion and Management, 221, p. 113116, (2020).
- [25] Chiou-Liang Lin, Jing-Dong Chou, Chi-Hou Lu, Effects of second-stage bed materials on hydrogen production in the syngas of a two-stage gasification process, Renewable Energy, 154, p. 903-912, (2020).
- [26] Busra Cabuk, Gozde Duman, Jale Yanik, Hayati Olgun, Effect of fuel blend composition on hydrogen yield in co-gasification of coal and non-woody biomass, international journal of hydrogen energy, 45, p. 3435-3443, (2020).
- [27] Yueh-Heng Li, Hsiang-Ho Chen, Analysis of syngas production rate in empty fruit bunch steam gasification with varying control factors, international journal of hydrogen energy, 43, p. 667-675, (2018).
- [28] Jiuan Jing Chew, Megan Soh, Jaka Sunarso, Siek-Ting Yong, Veena Doshi, Sankar Bhattacharya, Gasification of torrefied oil palm biomass in a fixed-bed reactor: Effects of gasifying agents on product characteristics, Journal of the Energy Institute, 93, p. 711-722, (2020).
- [29] Pooya L., Zainal A. Z., Maedeh M., Abdul R. M., Convesrion of the greenhouse gas CO₂ to the fuel gas CO via the Boudouard Reaction, Renewable and Sustainable Energy Reviews, (2014).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Π1. Πίνακας Ειδικής Επιφάνειας: (α) Εξανθρακωμάτων μεμονωμένων δειγμάτων και (β) Μιγμάτων μετά από πυρόλυση. (Σχήμα 4.2)

Δείγμα	Ειδική Επιφάνεια (m²/g)
ΒΗΛ	27.7
ΒΗΛ – ΠΡΙ	156
ΒΗΛ – RDF	54.2
ΒΠΕ	83.1
ΒΠΕ – ΠΡΙ	194.8
ΒΠΕ – RDF	93
ΒΒΑ	57.4
ΒΒΑ – ΠΡΙ	174.9
ΒΒΑ – RDF	73.1
ΒΣΤΕ	4.84
ΒΣΤΕ – ΠΡΙ	140
ΒΣΤΕ – RDF	38.2
ΒΠΡΙ	455.4
ΒRDF	116.1

Π2. Πίνακας Ανωτέρας Θερμογόνου Δύναμη Βιοελαίων : (α) μεμονωμένων δειγμάτων και (β) μιγμάτων. (Σχήμα 4.9)

(α)

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΘΔ (MJ/kg)
ΕΗΛ	27.6
ΕΠΕ	33.4
ΕΒΑ	25
ΕΣΤΕ	32.5
ΕΠΡΙ	21.4
ΕRDF	39.2

(β)

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΘΔ (MJ/kg)
ΕΗΛ/ΠΡΙ	25.7
ΕΗΛ/RDF	31
ΕΠΕ/ΠΡΙ	29.8
ΕΠΕ/ RDF	35.1
ΕΒΑ/ ΠΡΙ	23.9
ΕΒΑ/ RDF	29.3
ΕΣΤΕ/ ΠΡΙ	29.2
ΕΣΤΕ/ RDF	34.5