



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**

ΠΜΣ ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ
Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον

**ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΑΓΡΟΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΚΑΙ
ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ
ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΩΝ ΕΔΑΦΟΥΣ**

ΕΣΣΕΡ ΚΑΤΕΡΙΝΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθ. ΒΑΜΒΟΥΚΑ – ΚΑΛΟΥΜΕΝΟΥ ΔΕΣΠΟΙΝΑ (επιβλέπουσα)

Καθ. ΚΟΜΝΙΤΣΑΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

Δρ. ΣΦΑΚΙΩΤΑΚΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ

ΧΑΝΙΑ

ΜΑΡΤΙΟΣ 2022

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την καθηγήτρια και επιβλέπουσά μου κ. Βάμβουκα Δέσποινα, κυρίως για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή της για την διεκπεραίωση της μεταπτυχιακής μου εργασίας, για τη στήριξή της τόσο σε επιστημονικό όσο και σε ψυχολογικό επίπεδο, καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Σφακιωτάκη Στυλιανό για την προθυμία του και το χρόνο που διέθεσε ώστε να βρω λύσεις στα διάφορα τεχνικά θέματα, που εμφανίζονταν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, αλλά και στους επιστημονικούς προβληματισμούς μου που προέκυπταν. Ευχαριστώ πολύ τον καθηγητή μου κ. Κομνίτσα Κ., ο οποίος είναι από τους καθηγητές που ξεπερνά το φράγμα της επιφανειακής γνώσης και στοχεύει στην μετάδοση ουσιαστικής παιδείας στους φοιτητές του. Επιπλέον ευχαριστώ πάρα πολύ τον κ. Μαρινάκη Δ. για την προσφορά του και τη διάθεση του εξοπλισμού του εργαστηρίου του, καθώς και την κ. Χαμηλάκη Ε., για τη βοήθειά τους και το χαμόγελό τους που δίνει δύναμη στους φοιτητές να συνεχίζουν το έργο τους. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Μπαρμποπούλου Ε. και τον κ. Καλαντζάκη Γ. από το Ινστιτούτο Ελιάς, Υποτροπικών Φυτών και Αμπέλου, για την εγκάρδια φιλοξενία τους στον ερευνητικό τους χώρο και την βοήθειά τους ώστε να πραγματοποιηθούν κάποιες αναλύσεις στον ειδικό και εκσυγχρονισμένο τους εργαστηριακό εξοπλισμό.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	7
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	9
2.1 Υπολειμματική Βιομάζα	10
2.1.1 Αγροτικά και Δασικά Υπολείμματα	10
2.1.2 Δημοτικά και Βιομηχανικά Απόβλητα	13
2.2 Πυρόλυση Βιομάζας	16
2.2.1 Βασικές Αρχές	16
2.2.3 Επίδραση Τροφοδοσίας και Συνθηκών Λειτουργίας στην Απόδοση και Σύσταση των Προϊόντων	17
2.3 Εφαρμογές Πυρόλυσης Βιομάζας	19
2.3.1 Αξιοποίηση Αερίων και Υγρών Προϊόντων	19
2.3.2 Αξιοποίηση Βιοεξανθρακωμάτων	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	22
3.1 Συλλογή και Προεπεξεργασία Δειγμάτων	23
3.1.1 Συλλογή Δειγμάτων	23
3.1.2 Άλεση-Κοσκίνιση-Δημιουργία μιγμάτων	23
3.1.3 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων Προσεγγιστικής, Στοιχειακής ανάλυσης και Θερμογόνου Δύναμης	23
3.2 Σύστημα Πυρόλυσης Σταθερής Κλίνης	25
3.2.1 Περιγραφή Εξοπλισμού	25
3.2.2 Παράμετροι Λειτουργίας και Πειραματική διαδικασία	25
3.2.3 Μετρήσεις Απόδοσης Προϊόντων	26
3.3 Χαρακτηρισμός Βιοεξανθρακωμάτων	26
3.3.1 Στοιχειακή Ανάλυση και Θερμογόνος Δύναμη	26
3.3.2 Ορυκτολογική Ανάλυση Τέφρας	27
3.3.3 pH και Χημική Ανάλυση	27
3.4 Χαρακτηρισμός Βιοελαίου	28
3.4.1 Φυσικοχημικές Αναλύσεις	28
3.4.2 Στοιχειακή Ανάλυση και Θερμογόνος Δύναμη	28
3.5 Χαρακτηρισμός Αερίων	28

3.5.1 Συζευγμένη θερμοβαρυτομετρία –Φασματομετρία μάζας TG/MS.....	28
3.5.2 Πειραματική Διαδικασία και Επεξεργασία Θερμογραφημάτων	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	32
4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων	33
4.1.1 Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση	33
4.1.2 Ορυκτολογική και Χημική Ανάλυση Τέφρας.....	34
4.2.1 Αρχικά Δείγματα	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	54
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	55
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	56
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	60

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να εξεταστεί κατά πόσο τα προϊόντα πυρόλυσης αγροτικών, δασικών και βιομηχανικών αποβλήτων θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας ή και ως βελτιωτικά εδάφους. Επιλέχθηκαν αγροτικά και δασικά υπολείμματα τα οποία αφθονούν στην Ελλάδα και γενικά στις Μεσογειακές χώρες όπως υπολείμματα βάμβακος, στέμφυλα, ηλίανθος, πευκοβελόνες, καθώς και βιομηχανικά απόβλητα βιομηχανίας ξύλου, επεξεργασίας αστικών στερεών αποβλήτων και λυμάτων. Τα δείγματα πυρολύθηκαν σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, σε θερμοκρασία από 350 °C έως 550 °C και στα προϊόντα που προέκυψαν, βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και αέριο, πραγματοποιήθηκαν φυσικοχημικές και χημικές αναλύσεις.

Αυξάνοντας τη θερμοκρασία πυρόλυσης παρατηρήθηκε μείωση της απόδοσης σε βιοεξανθράκωμα και εμπλουτισμός του σε στοιχειακό άνθρακα και τέφρα. Τα βιοεξανθρακώματα των στέμφυλων, υπολειμμάτων βάμβακος και της λυματολάσπης εμφάνισαν υψηλή συγκέντρωση σε θρεπτικά συστατικά, καθιστώντας τα πιθανά για βελτιωτικά εδάφους, ενώ τα βιοεξανθρακώματα ηλίανθου, πευκοβελόνων, υπολειμμάτων βάμβακος και πριονιδιού έχοντας υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη, σχετικά χαμηλή σε τέφρα και χαμηλά ποσοστά θείου και αζώτου θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας μέσω διεργασιών καύσης και αεριοποίησης. Η θερμογόνος δύναμη των βιοελαίων ήταν αρκετά υψηλή 20-28 MJ/kg, ενώ των αερίων της πυρόλυσης στους 350°C ήταν περίπου 6-12 MJ/m³. Τα αέρια που εκλύθηκαν σε χαμηλή θερμοκρασία ήταν το διοξείδιο και το μονοξείδιο του άνθρακα.

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate whether pyrolysis products from agricultural, forest and industrial wastes could be exploited for energy production or for soil amendment. Materials selected on the basis of their abundance in Greece and Mediterranean countries were cotton residues, grape husks, sunflower, pine needles, as well as industrial wood wastes and municipal wastes. The samples were pyrolyzed in a fixed bed reactor at temperatures 350-550 °C and biochars, bio-oils and gases were physicochemically and chemically analyzed. An increase in pyrolysis temperature decreased the yield of biochar, which was enriched in carbon and ash. Biochars of grape husks, cotton residues and sewage sludge had a high concentration in nutrients and could be possibly used for soil amelioration, while sunflower, pine needles, cotton residues and sawdust biochars, having a high content in organic matter and low in ash, sulfur and nitrogen, could be used for energy production through combustion or gasification processes. The calorific value of bio-oils was quite high 20-28 MJ/kg, while that of pyrolysis gases of 350 °C was about 6-12 MJ/m³. At low temperatures evolved gases were mainly carbon oxides.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είναι αποδεκτό πως η βιομάζα είναι μια ανεξάντλητη πηγή ενέργειας, καθώς αποτελείται από υπολείμματα και απόβλητα φυτικής και ζωικής προέλευσης, αλλά και από προϊόντα και παράγωγα γεωργικής παραγωγής και αστικής ζωής. Χρησιμοποιείται κυρίως για τη θέρμανση θερμοκηπίων, παραγωγή ενέργειας σε γεωργικές βιομηχανίες, τηλεθέρμανση, κάλυψη ενεργειακών αναγκών σε βιομηχανίες και βιοτεχνίες και θέρμανση κτιρίων με καύση της βιομάζας σε λέβητες. Τα προϊόντα της βιομάζας, όταν αυτή υποστεί κάποια θερμική επεξεργασία όπως πυρόλυση, το βιοέλαιο, το αέριο και το βιοεξανθράκωμα μπορούν επίσης να αξιοποιηθούν, τόσο για παραγωγή ενέργειας όσο και για περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να εξεταστεί κατά πόσο τα προϊόντα πυρόλυσης αγροτικών, δασικών και βιομηχανικών αποβλήτων θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας ή και ως βελτιωτικά εδάφους. Επιλέχθηκαν αγροτικά και δασικά υπολείμματα τα οποία αφθονούν στην Ελλάδα και γενικά στις Μεσογειακές χώρες όπως υπολείμματα βάμβακος, στέμφυλα, ηλίανθος, πευκοβελόνες, καθώς και βιομηχανικά απόβλητα βιομηχανίας ξύλου, επεξεργασίας αστικών στερεών αποβλήτων και λυμάτων. Τα δείγματα πυρολύθηκαν σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, σε θερμοκρασία από 350 °C έως 550 °C και στα προϊόντα που προέκυψαν, βιοεξανθράκωμα, βιοέλαιο και αέριο, πραγματοποιήθηκαν φυσικοχημικές και χημικές αναλύσεις. Συγκεκριμένα έγιναν προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση, μετρήσεις θερμογόνου δύναμης, ανόργανων στοιχείων, pH και επιπλέον μετρήσεις πυκνότητας και ιξώδους στα βιοέλαια που προέκυψαν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Υπολειμματική Βιομάζα

2.1.1 Αγροτικά και Δασικά Υπολείμματα

Με τον όρο αγροτικά υπολείμματα αναφέρονται τα μέρη μιας καλλιέργειας που παράγονται στον αγρό και παραμένουν σε αυτόν έπειτα από την ετήσια συγκομιδή της σοδειάς, ή αποτελούν υπολείμματα από πολυετή φυτά, όπως κλαδοδέματα δέντρων και αμπελιών ή ακόμα και υπολείμματα εκρίζωσης δέντρων. Κάποια γνωστά παραδείγματα αγροτικών υπολειμμάτων είναι το άχυρο σιτηρών (σάρι, κριθάρι, σίκαλη, βρώμη), φύλλα, στελέχη, καρποί, αλλά και τα υπολείμματα αραβοσίτου, το άχυρο ρυζιού, και τα στελέχη από το βαμβάκι. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα υπολείμματα αυτά δεν έχουν διατροφική αξία για τους ανθρώπους, ενώ η χρήση τους για την παραγωγή άλλων εμπορευμάτων είναι εφικτή, αλλά παραμένει περιορισμένη (λ.χ. παραγωγή χαρτιού). Τα αγροτικά υπολείμματα μπορεί να δίνουν την εντύπωση ότι είναι εύκολα διαθέσιμα στον τομέα της βιοενέργειας, όμως αρκετά από αυτά βρίσκουν άλλες χρήσεις, όπως για παράδειγμα το άχυρο που χρησιμοποιείται για την παραγωγή μανιταριών και για την εκτροφή και τη στρωμή ζώων. Επιπλέον μπορεί να υπάρχουν και περιορισμοί, περιβαλλοντικοί και μη, για την απομάκρυνσή τους από το έδαφος, όπως προβλήματα στον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται για συλλογή, το είδος των φυτών και το ύψος θερισμού. Πιο συγκεκριμένα, σε σχέση με το ύψος όπου θα πρέπει να γίνει η κοπή, ένα μέρος του όρθιου φυτού μπορεί να μείνει στο έδαφος καθιστώντας το μη διαθέσιμο για συλλογή. Οι περιβαλλοντικοί περιορισμοί εστιάζουν κατά κύριο λόγο στο να διατηρηθεί ο οργανικός άνθρακας στο έδαφος και στο να αποφευχθεί η διάβρωση του εδάφους από τη διαδικασία του οργώματος, που θα είχε ως αποτέλεσμα την ενσωμάτωση των υπολειμμάτων των καλλιεργειών πίσω στο έδαφος. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται διαφορετικές τιμές απομάκρυνσης των αγροτικών υπολειμμάτων από τον αγρό, ώστε να εξασφαλίζεται η αειφορία, όπως για παράδειγμα, οι τιμές που αναφέρονται για τα υπολείμματα καλαμποκιού κυμαίνονται από 35% μέχρι και 75%, διότι εξαρτώνται από τη μέθοδο που θα πραγματοποιηθεί για το όργωμα και το θερισμό. Βέβαια, ο άνθρακας μπορεί να επιστρέψει στο έδαφος με διαφορετικούς τρόπους, π.χ. με προσθήκη κοπριάς, και τότε μπορεί να υπάρξουν υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης αγροτικών υπολειμμάτων. Επομένως, το βέλτιστο ποσοστό για μια περιοχή πρέπει να καθορίζεται από τα δεδομένα πεδίου, [1, 2].

Στην Ελλάδα, σημαντική θέση κατέχουν τα υπολείμματα που προέρχονται από διάφορα είδη δημητριακών, καλαμπόκι, βρώμη, ρύζι, κριθάρι, σιτάρι, τα υπολείμματα από βαμβάκι (κυρίως στελέχη βάμβακος), αλλά και κλαδοδέματα αμπελιών και διάφορων δέντρων (ελιές, πορτοκαλιές, λεμονιές, ροδακινιές, κερασιές, κ.α), [3]. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζεται η εκτίμηση του δυναμικού αγροτικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα, όπως υπολογίστηκε από τη Eurostat, αλλά και την Εθνική Στατιστική Υπηρεσία, με βάση τις παρακάτω παραδοχές που αποτύπωσε στη διδακτορική του διατριβή και ο κ. Σφακιωτάκης. Τα δεδομένα για τα στοιχεία των ποσοτήτων των πρώτων υλών αναφέρονται για το έτος 2014:

Αναλογία προϊόντος/υπολείμματος 0.9 για τα δημητριακά, 1.6 για την ελαιοκράμβη, 3.3 για τον ηλιάνθο, [4], 0.5 για το βαμβάκι, [3]. Η απόδοση κλαδοδεμάτων αμπελιών στο 1.5t/ha [4], ενώ οι υπόλοιπες πληροφορίες για τους αμπελώνες λήφθηκαν από την έκδοση της Γεωργικής Στατιστικής της Ελλάδος από την ΕΛΣΤΑΤ. Για τα κλαδοδέματα ελιάς η απόδοση είναι στο 1.95t/ha, [3].

Η διαθεσιμότητα των υπολειμμάτων δημητριακών είναι αρκετά πιο χαμηλή(περίπου 15%), εξαιτίας της χρήσης του άχυρου για ζωοτροφή, ενώ των κλαδοδεμάτων αρκετά πιο υψηλή (περίπου 80% και άνω). Η μέση κατώτερη θερμογόνο δύναμη των αγροτικών υπολειμμάτων θεωρήθηκε στα 16.5GJ/t, [5].

Πίνακας 2.1 Εκτίμηση δυναμικού αγροτικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα, 2014 [6]

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

Δυστυχώς όμως, στις περισσότερες περιπτώσεις, δεν καταγράφεται με ακρίβεια η ποσότητα αγροτικών υπολειμμάτων που παράγει κάθε περιοχή. Όμως τα δεδομένα τα οποία σχετίζονται με τις καλλιεργούμενες εκτάσεις και την παραγωγή των κυρίων προϊόντων ή την απόδοσή τους, καταγράφονται και είναι διαθέσιμα.

Για τη διαδικασία της μετατροπής της παραγωγής κύριων αγροτικών προϊόντων σε υπολείμματα χρησιμοποιείται συνήθως ο Λόγος Υπολείμματος προς το κύριο Προϊόν, ΛΥΠ. Κάποια παραδείγματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2, με αρκετά άλλα χαρακτηριστικά των υπολειμμάτων από διαφορετικές καλλιέργειες.

Πίνακας 2.2 Χαρακτηριστικά των βασικών αγροτικών υπολειμμάτων στην ΕΕ, μαζί με τυπικές ιδιότητες (όλες οι τιμές είναι ενδεικτικές και όχι απόλυτες) [1, 2]

Καλλιέργεια	Είδος Υπολείμματος	Περίοδος συλλογής	ΛΥΠ	Απομάκρυνση (%)	Υγρασία (%κβ)	ΑΘΔ, επί ξηρού (MJ/kg)	ΚΘΔ, ως έχει (MJ/kg)
Σιτάρι, μαλακό	Άχυρο	Ιούνιος	1,3	40	15	17,9	13,7
Σιτάρι, σκληρό	Άχυρο	Ιούνιος	1,3	40	15	17,9	13,7
Βρώμη	Άχυρο	Ιούνιος	1,3	40	15	17,9	13,7
Κριθάρι	Άχυρο	Ιούνιος	1,3	40	15	17,9	13,7
Σίκαλη	Άχυρο	Ιούνιος	1,3	40	15	17,9	13,7
Ρύζι	Άχυρο	Οκτώβριος – Νοέμβριος	1,4	50	25	16,7	11,2
Αραβόσιτος	Στελέχη, κοτσάνια, φύλλα	Αύγουστος – Οκτώβριος	1,0	50	25	17,8	11,7
Ζαχαρότευτλο	Φύλλα, κολάρο	Αύγουστος	0,4	80	80	14,6	0,7
Καπνά	Στελέχη, φύλλα	Οκτώβριος	1,0	85	85	16,1	0,14
Βαμβάκι	Στελέχη	Οκτώβριος	2,0	50	45	18,2	8,3
Ηλιάνθος	Στελέχη, φύλλα	Σεπτέμβριος	2,0	50	40	20,8	10,6
Ελαιοκράμβη	Στελέχη	Σεπτέμβριος	1,7	50	40	17,6	8,8

Υπάρχουν λοιπόν δυο βασικοί τρόποι για να προσεγγιστεί η εκτίμηση της ποσότητας των αγροτικών υπολειμμάτων που είναι διαθέσιμα για παραγωγή βιοενέργειας:

- Ο πρώτος τρόπος είναι να συγκεντρωθούν δεδομένα που θα αναφέρονται στην παραγωγή των βασικών προϊόντων των αγροτικών δραστηριοτήτων για μια περιοχή και να εκτιμηθεί η παραγωγή των υπολειμμάτων, χρησιμοποιώντας συγκεκριμένους λόγους και παραδοχές για την εγκυρότητά τους.
- Ο δεύτερος τρόπος είναι να συλλεχθούν πρωτογενή δεδομένα που θα αφορούν την παραγωγή υπολειμμάτων, μέσα από συνεντεύξεις με ανθρώπους και φορείς που ασχολούνται με τα υλικά αυτά, όπως για παράδειγμα αγρότες, εργολάβους συλλογής, εταιρείες εφοδιαστικής, τελικούς χρήστες, κτλ. Το πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι ότι απεικονίζει τις πραγματικές συνθήκες της αγοράς, καθώς τα δεδομένα που συλλέγονται σχετίζονται με τις συνθήκες της περιοχής. Βέβαια, πρέπει να σημειωθεί, ότι τα δεδομένα που λαμβάνονται δεν είναι πάντα εγγυημένα, η μέθοδος είναι χρονοβόρα αλλά και ακριβή και, κυρίως, ίσως να μην μπορέσει να δώσει αποτελέσματα για κάποια υλικά που μπορεί να καούν παραδείγματος χάριν στο χωράφι και δεν έχουν επομένως καμία τρέχουσα τελική χρήση.

Στα δασικά υπολείμματα συμπεριλαμβάνονται κατά βάση τα υπολείμματα από τις τελικές διεργασίες της υλοτόμησης και αραίωσης (κορυφές, φλοιοί, κλαδιά, χαμόκλαδα, φύλλα, θάμνοι, βελόνες κωνοφόρων κλπ) που παραμένουν στο έδαφος του δάσους, καθώς και υλικό από τη βλάστηση υπο-ορόφου [7]. Τα τελευταία 20 χρόνια, παρατηρείται στις περιφέρειες επέκταση των δασικών εκτάσεων, με επιπλέον 8εκ. στρέμματα ετησίως και την ίδια περίοδο αύξηση του συνολικού αποθέματος των αναπτυσσόμενων δέντρων κατά 8,6 δισεκατομμύρια κυβικά μέτρα, [8], ενώ για τα περισσότερα Ευρωπαϊκά δάση υπάρχουν σχέδια ώστε να διαχειριστούν για μεγάλο χρονικό διάστημα, [7]. Μια έρευνα που έγινε για το παγκόσμιο δυναμικό παραγωγής ενέργειας από βιομάζα εκτίμησε αναλογικά με την παραγωγικότητα του δάσους και με το κατά πόσο είναι δυνατή η ανάκτηση των υπολειμμάτων ότι για το 2050 το δυναμικό των δασικών υπολειμμάτων θα κυμαίνεται μεταξύ 10 EJ και 16 EJ ετησίως, [9, 10] ενώ όσον αφορά τη βιο-ενέργεια, το συνολικό ενεργειακό δυναμικό της εκτιμάται μεταξύ 27 EJ και 140 EJ ετησίως, εξαιτίας της ανάπτυξης των δασών αλλά και των δασικών υπολειμμάτων, [10].

Η Ελλάδα διαθέτει 3903×10^3 εκτάρια δασικών εκτάσεων με την παραγωγή υπολειμμάτων (roundwood) να εκτιμάται για το έτος 2013 στα $1196 \times 10^3 \text{ m}^3$ [6], ενώ το 77.5% της δασικής έκτασης ανήκει στο δημόσιο. Στο σύνολο εκτιμώνται 6539×10^3 εκτάρια, συμπεριλαμβανομένων των ξυλωδών μη δασικών εκτάσεων. Με βάση τη μέση πυκνότητα $0.8 \text{ m}^3/\text{t}$ (πλατύφυλλα δέντρα κυρίως, [3] και τη θερμογόνο δύναμη 20 MJ/kg , το δυναμικό υπολογίζεται στα 0.46 Mtoe, ενώ οι Panoutsou et.al., 2009 υπολογίζουν το διαθέσιμο δυναμικό των δασικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα στα 0.52 Mtoe, κοντά στην τιμή των 0.54 Mtoe που αναφέρουν για το τεχνικά διαθέσιμο οι Boukis et.al., 2009, καθώς και σε αυτή των Ericsson και Nilsson, 2006, (0.48 Mtoe) [11, 12]. Η βιομάζα η οποία προέρχεται από τα δάση αντιπροσωπεύει για το μέλλον την περισσότερο σημαντική πηγή βιομάζας για την Ελλάδα, με την προϋπόθεση βέβαια κάποια προβλήματα, τεχνικά και μη, που επηρεάζουν τη διαχείριση του δάσους, θα αντιμετωπιστούν. Το 25% της συνολικής έκτασης της χώρας (3,2εκ εκτάρια) καλύπτεται από δάση τα οποία δεν εμπεριέχονται σε κάποια βιομηχανική παραγωγή. Το δυναμικό από τα υπολείμματα υλοτομίας εκτιμάται περίπου σε 1,7εκ τόνους, όμως μόνο ένα μέρος τους και με τη βοήθεια μιας σύγχρονης τεχνολογίας συγκομιδής θα μπορούσε να αξιοποιηθεί για ενεργειακούς σκοπούς, [13]. Από εκδόσεις της Eurostat, στον FAO ή σε επιστημονικά προγράμματα (όπως Elobio, Biomass Futures και άλλα) είναι εφικτό να ληφθούν πληροφορίες, αλλά και ένας τρόπος να βρεθούν καλύτερες πηγές επικαιροποιημένων πληροφοριών είναι οι τοπικοί ενεργειακοί φορείς και οι δασικές υπηρεσίες.

Στην ΕΕ το αντίστοιχο δυναμικό υπολογίζεται στα 50.8 Mtoe, [4]. Μια αρκετά σημαντική δασική βιομάζα είναι η ξυλώδης βιομάζα (καθώς σχετίζεται με τη μεγάλη έκταση των Ευρωπαϊκών δασών περίπου 10,2 δισεκατομμύρια στρέμματα και εξαιτίας της αυξανόμενης ετήσιας παραγωγή

τους). Έχει μεγάλο δυναμικό, με τα αποθέματα ξύλου να αυξάνονται συνεχώς, καθώς ο όγκος του ξύλου που υλοτομείται στην Ευρώπη παραμένει σημαντικά χαμηλότερος από το ρυθμό αύξησης και μπορεί να προέρχεται από διάφορες πρώτες ύλες που υπάρχουν στην Ευρώπη .

2.1.2 Δημοτικά και Βιομηχανικά Απόβλητα

Τα δημοτικά απόβλητα, συμπεριλαμβάνουν τα αστικά στερεά απορρίμματα και πιο συγκεκριμένα το βιοαποδομήσιμο κλάσμα τους. Κάποια παραδείγματα είναι τα είδη χαρτιού, το ξύλο, τα υπολείμματα τροφών (ζυμώσιμα) και διάφορα άλλα οργανικά. Σε αυτήν την κατηγορία εντάσσονται και τα βιο-στερεά, όπως οι λυματολάσπες από βιολογικούς καθαρισμούς.

Η διαθεσιμότητα των δημοτικών απορριμμάτων για παραγωγή ενέργειας σχετίζεται με διάφορες παραμέτρους, όπως η ανάπτυξη της οικονομίας, οι συνήθειες των καταναλωτών, αλλά και το κλάσμα της βιομάζας που υπάρχει στο σύνολο των παραγόμενων απορριμμάτων. Έχουν γίνει πολλές μελέτες γύρω από το ενεργειακό δυναμικό της βιομάζας, προσεγγίζοντας το θέμα της θεωρητικής παγκόσμιας διαθεσιμότητας οργανικών αποβλήτων με σκοπό την παραγωγή ενέργειας. Μέσα από την διεξαγωγή μιας έρευνας διαπιστώθηκε ότι διαθέσιμο προς ενεργειακή παραγωγή αποτελεί το 75% των οργανικών αστικών απορριμμάτων που παράγονται, όπως και ότι ανά έτος, η παραγωγή οργανικών απορριμμάτων που αντιστοιχεί ανά άτομο είναι περίπου 0.3 τόνοι, ποσότητα η οποία αποδίδει ανά έτος ενέργεια της τάξης των 3 EJ. Επιπλέον για το δυναμικό παραγωγής ενέργειας από βιομάζα, το έτος 2030 εκτιμήθηκε ότι ανά άτομο η αστική παραγωγή απορριμμάτων μπορεί να κυμανθεί, ανάλογα με τις λιγότερο ανεπτυγμένες περιοχές, από 0.1 τόνους έως 0.3 τόνους στις πιο ανεπτυγμένες, η οποία ποσότητα μπορεί να αποδώσει ενέργεια 1 EJ. Συνεπώς, η τιμή για τον προσδιορισμό της παραγωγής ενέργειας από οργανικά απόβλητα ανά έτος, ενδέχεται να κυμαίνεται μεταξύ 1 EJ και 3 EJ, [9].

Με βάση στοιχεία του 2011 που αφορούν το ποσοστό των απορριμμάτων που ανακυκλώνονται, η Ελλάδα ανακυκλώνει το 18% με το υπόλοιπο ποσοστό να οδηγείται προς τους ΧΥΤΑ. Για το έτος 2012, τα δημοτικά στερεά απορρίμματα που προήλθαν από τα ελληνικά νοικοκυριά ανήλθαν σε 5.6 Mt, [13,14] και όσον αφορά τη λυματολάσπη, που προέρχεται από βιολογικούς καθαρισμούς, η Ελλάδα, με βάση τη Eurostat, για το ίδιο έτος, παρήγαγε περίπου 118600 τόνους ετησίως, κάνοντας μάλιστα μεγάλη πρόοδο στο θέμα διαχείρισής της, καθώς το 2001 περίπου το 98% της λάσπης αποτίθονταν στους ΧΥΤΑ, ενώ το 2012 μόνο το 34% οδηγούνταν στους ΧΥΤΑ, το 33.2% προοριζόταν για καύση, το 12% στην γεωργία και το υπόλοιπο ποσοστό καλύπτονταν με άλλες χρήσεις. Σύμφωνα με τα ίδια στοιχεία της Eurostat του 2012, το δυναμικό ενέργειας της λυματολάσπης που παράγεται ισοδυναμεί με 0.025 Mtoe, για συντελεστή μετατροπής σε ενέργεια 9 GJ/t, [4].

Το ποσοστό στην ΕΕ είναι 40% για ανακύκλωση απορριμμάτων και κομποστοποίηση, το 37% οδηγείται για ταφή, ενώ το 23% που απομένει αξιοποιείται για παραγωγή ενέργειας, [15].

Πολλές λοιπόν είναι οι πηγές από τις οποίες μπορούν να προέλθουν τα οργανικά κλάσματα των αστικών απορριμμάτων. Εξαιρώντας τα οικιακά απορρίμματα, μια σημαντική πηγή που μπορεί να ξεχωρίσει κανείς είναι τα κλαδέματα των κήπων και των πάρκων, που μπορεί να αποτελέσει καλό καύσιμο ως έχει, καθώς και τα υπολείμματα τροφής από εστιατόρια, ξενοδοχεία, νοσοκομεία και άλλες εγκαταστάσεις με μαζική εστίαση, που σε συνδυασμό με δημοτικές μονάδες καθαρισμού νερού μπορεί να αποτελέσει πολύ καλή βάση για την παραγωγή βιοαερίου.

Γενικά, τα οικιακά απορρίμματα μπορούν να διακριθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες: «Βιοαποικοδομήσιμα», «Χαρτί + Υφάσματα + Πλαστικό + Γυαλί + Μέταλλα» και «Άλλα υλικά». Τα υλικά της πρώτης κατηγορίας μπορούν να επεξεργαστούν με βιοχημικές μεθόδους με αποτέλεσμα να παραχθεί ένα καύσιμο αέριο που αποτελείται κυρίως από μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα, αλλά και άλλα αέρια που οι ποσότητές τους είναι μικρότερες. Από τη διεργασία αυτή θα

παραχθεί και ένα στερεό υπόλειμμα, το οποίο περιέχει βαρέα μέταλλα των αποβλήτων, με άλλες ανόργανες ενώσεις και οργανικές.

Τα υλικά της δεύτερης κατηγορίας περιλαμβάνουν κυρίως το μέρος των αποβλήτων που μπορούν να καούν, καθώς η κατηγορία αυτή, δεν περιλαμβάνει μόνο καύσιμα υλικά, αλλά και γυαλί, κεραμικά και μέταλλα. Η καύση των παραπάνω για την παραγωγή ενέργειας είναι μια τεχνολογία η οποία έχει αναπτυχθεί, ωστόσο, υπάρχουν Ευρωπαϊκές Οδηγίες, καθώς και αυστηροί νόμοι και κανονισμοί όσον αφορά τις προϋποθέσεις λειτουργίας και τα όρια εκπομπών των μονάδων καύσης απορριμμάτων στα μεμονωμένα κράτη μέλη, διότι η καθαρότητα του καυσίμου δεν εξασφαλίζεται από την ποιότητά του. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η καύση των απορριμμάτων να είναι μια ακριβή διεργασία και οι τέφρες που παράγονται έχουν υψηλό φορτίο βαρέων μετάλλων με αποτέλεσμα να μην μπορεί να γίνει χρήση τους για βελτιωτικά εδάφους.

Στα «Άλλα υλικά» συμπεριλαμβάνονται υλικά όπως πορσελάνες, ηλεκτρονικά, σπασμένα παράθυρα, υλικά μονώσεων από ανακαινίσεις οικιών, υπολείμματα μοτογιάς και άλλα. Επομένως, πηγές βιομάζας δεν υπάρχουν μόνο στο αγροτικό και δασικό περιβάλλον, αλλά και οι αστικές περιοχές μπορούν να παράξουν βιομάζα, κάτι που δεν πρέπει να αμελείται στο σχεδιασμό νέων συστημάτων παραγωγής ενέργειας από βιομάζα.

Τα βιομηχανικά απόβλητα περιλαμβάνουν τα υπολείμματα που προέρχονται από αγρο-βιομηχανίες και βιομηχανίες προϊόντων ξύλου.

Τα αγρο-βιομηχανικά υπολείμματα είναι παραπροϊόντα μιας βιομηχανικής διεργασίας, που σχετίζεται συνήθως με τη βιομηχανία τροφίμων ή ινών, όπως αλευροβιομηχανίες, βιομηχανίες ρυζιού, αραβόσιτου, εκκοκκιστήρια βάμβακος, οινοποιεία, βιομηχανίες επεξεργασίας φρούτων, ελαιολάδου, πυρηνέλαιου αλλά και βιομηχανίες προϊόντων ξύλου (π.χ. πριονιστήρια, μονάδες κατασκευής επίπλων) και συλλέγονται σχετικά εύκολα από ένα συγκεκριμένο σημείο, οπότε η εφοδιαστική τους αλυσίδα απλοποιείται σημαντικά, [16,1]. Κάποια συγκεκριμένα παραδείγματα αγρο-βιομηχανικών υπολειμμάτων είναι οι πυρήνες από τα κονσερβοποιεία φρούτων και τις ελαιουργικές μονάδες, τα υπολείμματα εκκοκκισμού βάμβακος, τα κελύφη από ρύζι, ξηρούς καρπούς, καφέ, ελαιούχους σπόρους και άλλα, [7]. Επιπλέον, θα μπορούσε να θεωρηθούν ως αγρο-βιομηχανικά υπολείμματα τα οργανικά υπολείμματα ορισμένων διεργασιών βιοενέργειας, όπως το κλάσμα λιγνίνης της βιοχημικής ζύμωσης, [1].

Η περιεχόμενη υγρασία τους, ανάλογα με το πως παράγονται, μπορεί να είναι αρκετά χαμηλή, με αποτέλεσμα, πολλά από αυτά τα υπολείμματα να είναι πρώτης τάξης καύσιμα. Μπορεί όμως λόγω των υψηλών ποσοστών χλωρίου που περιέχουν συνήθως, να προκαλούν άλλα προβλήματα.

Σε Ευρωπαϊκό επίπεδο παρατηρείται ότι η διαθεσιμότητα των αγρο-βιομηχανικών υπολειμμάτων δεν έχει μελετηθεί τόσο πολύ όσο αυτή των αγροτικών υπολειμμάτων ή των ενεργειακών καλλιεργειών. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι αξιοποιούνται ήδη ενεργειακά [1].

Όσον αφορά τα παραπροϊόντα που προκύπτουν από τη βιομηχανική επεξεργασία ξύλου (τεμαχίδια ξύλου, πριονίδι, πλάκες, ροκανίδια, πυρήνας ξύλου κτλ) χρησιμοποιούνται κυρίως για μοριοσανίδες και χαρτοπολτό. Τα απόβλητα που προκύπτουν από τις βιομηχανίες επεξεργασίας ξύλου εκτιμώνται στους 590 kt ετησίως και η αντιστοιχία τους σε διαθέσιμη ενέργεια ανέρχεται σε 0.25-0.28 Mtoe [4]. Στον Πίνακα 2.3 που ακολουθεί, αναφέρονται κατ'εκτίμηση οι ποσότητες από διάφορα είδη αγροτικών υπολειμμάτων που έχουν προέλθει από βιομηχανική επεξεργασία και το δυναμικό ενέργειας τους, [3, 16].

Πίνακας 2.3 Εκτίμηση δυναμικού αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων στην Ελλάδα, 2003 [16]

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

Αυτές οι πρώτες ύλες, εκτός του ότι μπορούν να αποτελέσουν διαθέσιμη πηγή καυσίμου, θεωρούνται κατάλληλες και για παραγωγή πελλετών. Το επίπεδο παραγωγής είναι αυτό που παίζει σημαντικό ρόλο στην ποσότητα της προσφερόμενης βιομάζας. Στην ΕΕ, η ποσότητα αυτών των υπολειμμάτων εκτιμάται γύρω στις 175 TWh.

Μια καλή πηγή για να συλλεχτούν υπολείμματα βιομάζας, είναι λοιπόν η τοπική βιομηχανία ξύλου, και το μεγαλύτερο δυναμικό ανήκει στον κλάδο των πριονιστηρίων. Ωστόσο, παραπροϊόντα ή υπολείμματα τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν ενεργειακά θα μπορούσαν να προσφέρονται και από άλλους κατασκευαστές προϊόντων ξύλου μεγάλης προστιθέμενης αξίας (όπως είδη ξυλουργείου, ξύλινα σπίτια, έπιπλα, παράθυρα, κα.). Βέβαια, ανάλογα με την τεχνολογία που εφαρμόζεται (πριονοκορδέλες, δισκοπρίονα, παλινδρομικό πρίονι), αλλά και το είδος των προϊόντων, την ποιότητα και ποσότητα της πρώτης ύλης, καθώς και τον τρόπο διαχείρισης η αναλογία των υπολειμμάτων στη συνολική ποσότητα του ξύλου που καταναλώνεται στα πριονιστήρια, είναι αρκετά μεταβλητή.

Το θετικό είναι ότι κάποιες βιομηχανίες ξύλου έχουν καταλάβει την αξία και το δυναμικό των αποβλήτων και υπολειμμάτων ξύλου, όσον αφορά τη χρήση τους για διάφορους σκοπούς που έχουν να κάνουν με την εσωτερική ενέργεια, αλλά και την απόκτηση ενός επιπλέον κέρδους από την πώληση μπριγκέτων και πελλετών.

Κάποιες άλλες βιομηχανίες ξύλου, για παράδειγμα αυτές οι οποίες φτιάχνουν μοριοσανίδες, ινوسανίδες, λεπιδοσανίδες, μεσαίας πυκνότητας ινوسανίδες και κόντρα πλακέ, μπορούν να ξεχωρίσουν για την καλή τους οργάνωση, αφού οι περισσότερες χρησιμοποιούν και λειτουργούν με πολύ προσοχή ανεπτυγμένες τεχνολογικές διαδικασίες, κάνοντας σωστή διαχείριση των αποβλήτων. Αντίστοιχα, μεγάλες ποσότητες αποβλήτων βιομάζας, μπορούν να παραχθούν από την πολτοποίηση και τη χαρτοποιία.

Βέβαια, τα οικιακά και βιομηχανικά απόβλητα, εξαιτίας του ότι περιέχουν πολλά αναμειγμένα κλάσματα, όταν χρησιμοποιούνται ως καύσιμα εμφανίζουν κάποια προβλήματα. Η περιεκτικότητα σε χλώριο και βαρέα μέταλλα είναι ο παράγοντας που καθορίζει το όριο μεταξύ επικίνδυνων και μη επικίνδυνων κλασμάτων. Η περιεκτικότητα σε χλώριο και άλλων αλογόνων, ως επί το πλείστον, έχει να κάνει με τις ιδιότητες των πλαστικών και των επιβραδυντικών φλόγας που υπάρχουν στο απόβλητο. Επομένως, η πρώτη κίνηση ώστε να αποφευχθεί η εκπομπή μεγάλης περιεκτικότητας χλωρίου είναι να διαχωριστούν τα πλαστικά σε ένα ξεχωριστό κλάσμα. Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε βαρέα και πτητικά μέταλλα, όπως ο μόλυβδος και ο υδράργυρος, αυτή σχετίζεται με βαφές που υπάρχουν στα απόβλητα, με υλικά συντήρησης και με ηλεκτρονικά. Έτσι, συμπεραίνουμε ότι σε κλάσμα από απόβλητα στο οποίο θα πραγματοποιηθεί καύση, βαμμένα ή εμποτισμένα υλικά κατεδαφίσεων, ξυλεία κατεδαφίσεων, καθώς και ηλεκτρονικά ή ηλεκτρικά προϊόντα δεν πρέπει να υπάρχουν, [1].

2.2 Πυρόλυση Βιομάζας

2.2.1 Βασικές Αρχές

Με τον όρο πυρόλυση περιγράφεται η άμεση θερμική αποσύνθεση της οργανικής μήτρας της βιομάζας, απουσία οξυγόνου, με αποτέλεσμα την παραγωγή στερεών (βιοεξανθράκωμα), υγρών (βιοέλαιο) και αέριων προϊόντων. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την εμπορική παραγωγή πολλών καυσίμων, διαλυτών, χημικών, αλλά και άλλων προϊόντων από βιομάζα, [7, 17]. Κατά την διαδικασία της πυρόλυσης, γίνονται διάφορες αντιδράσεις και αναδιατάξεις, όπως αποβολή υγρασίας, διάσπαση, ισομερισμός, αφ-υδρογόνωση, σχηματισμός αρωματικών ενώσεων, οπτανθρακοποίηση, συμπίκνωση. Η θερμική συμπεριφορά, όπως και η απόδοση των παραγόμενων προϊόντων εξαρτώνται πρωτίστως από τη σύσταση της βιομάζας.

Η γνώση για το πώς επιδρούν διάφοροι παράγοντες στην ποιότητα και ποσότητα των προϊόντων, όπως η θερμοκρασία, η πίεση, ο χρόνος παραμονής, η σύνθεση της βιομάζας, οδήγησαν στο να αναπτυχθούν ανεπτυγμένες διεργασίες πυρόλυσης της βιομάζας, [7]. Διακρίνονται τρεις βασικές κατηγορίες πυρόλυσης, ανάλογα με τη θερμοκρασία, το ρυθμό θέρμανσης και το χρόνο παραμονής της βιομάζας στον πυρολυτή. Η αργή ή συμβατική πυρόλυση (η οποία συνίσταται στην αργή μη αναστρέψιμη θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών της βιομάζας και χαρακτηρίζεται από χαμηλές θερμοκρασίες, χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης και μεγάλο χρόνο παραμονής), η αστραπιαία πυρόλυση (η οποία χαρακτηρίζεται από υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης και ο χρόνος αντίδρασης κρατά για δεύτερα) και η ταχεία (η οποία χαρακτηρίζεται από μέσες θερμοκρασίες, υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης, όχι βεβαία σαν την αστραπιαία, και μικρό χρόνο παραμονής), [18]. Οι θερμοκρασίες στις οποίες κυμαίνονται οι παραπάνω διεργασίες τις πυρόλυσης είναι 400-750 °C.

2.2.2 Προϊόντα Πυρόλυσης – Χαρακτηριστικά

Γενικά ανάλογα με το ποια μέθοδος πυρόλυσης θα εφαρμοσθεί, τα προϊόντα της πυρόλυσης, σε διαφορετική απόδοση βέβαια, είναι οξείδια του άνθρακα, αέρια, ξυλάνθρακας, οργανικές ενώσεις, πίσσες, πολυμερή και μικρή ποσότητα νερού. Τα προϊόντα αυτά στην ουσία, χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

Το εξανθράκωμα: είναι ένα σταθερό υλικό (δύσκολα αποδομήσιμο), πλούσιο σε άνθρακα (91%-63%) και μικρή ποσότητα οξυγόνου (30-10%), [18]. Πιο συγκεκριμένα, ανάλογα με τη θερμοκρασία, περιέχει ανόργανα υλικά που έχουν μετατραπεί σε τέφρα, οργανικά στερεά που δεν έχουν μετατραπεί και ανθρακούχα υπολείμματα (γνωστά και ως μόνιμος άνθρακας) τα οποία παράγονται από τη θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών. Τα σωματίδια του εξανθρακώματος δεν έχουν την τάση να σχηματίζουν συσσωματώματα στον αντιδραστήρα, δεν παίρνουν τη μορφή γραφίτη και δεν δείχνουν να είναι ηλεκτρικά αγωγίμα. Η Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη των εξανθρακωμάτων είναι 32 MJ/kg περίπου, ενώ η περιεκτικότητά τους σε πτητικά συστατικά είναι από 15% κ.β έως 45% κ.β ή και υψηλότερη, αναλόγως ποια μέθοδος πυρόλυσης θα εφαρμοσθεί, [7].

Το βιοέλαιο: αποτελείται από νερό (15%-35%) και ένα σύνθετο μίγμα οργανικών χημικών ενώσεων, οξυγονωμένων αλειφατικών και αρωματικών (λ.χ. αρωματικούς υδρογονάνθρακες, φαινόλες, κετόνες, αιθέρες, εστέρες, σάκχαρα, αμίνες, αλκοόλες, φουράνια) και συλλέγεται μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης, μετά από συμπίκνωση των πτητικών συστατικών. Το μοριακό του βάρος δεν έχει προσδιοριστεί επακριβώς. Στο στάδιο που το βιοέλαιο βρίσκεται ακόμα υπό μορφή ατμών, η φασματομετρία μάζας μοριακής δέσμης έδειξε ότι είναι λίγα αυτά τα μόρια με μοριακό βάρος άνω των 200 Daltons, ενώ μετά τη διαδικασία της συμπίκνωσης των ατμών σε έλαιο, το υγρό δείχνει να έχει υψηλότερο μοριακό βάρος, πάνω από 500 Daltons [19, 20]. Όσον αφορά το ιξώδες του βιοελαίου, σχετίζεται με τις διαφορές του μέσου μοριακού του βάρους, από την έκταση της

διάσπασης των ολιγομερών και των μονομερών σε μονομερή κλάσματα, από την επιτυχία ανάκτησης των πτητικών του φέροντος αερίου αλλά και των αερίων πυρόλυσης, από την περιεκτικότητα σε νερό και ενδεχομένως την περιεκτικότητα από λεπτα σωματίδια εξανθρακώματος. Μελέτες γήρανσης αναφέρουν ότι με το πέρασμα του χρόνου το ιξώδες και το μοριακό βάρος αυξάνονται [20, 21]. Η θερμογόνος δύναμη αυξάνεται όταν η περιεκτικότητα του βιοελαίου σε οξυγόνο μειώνεται, εξαιτίας της υψηλότερης έντασης της πυρόλυσης και μειώνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του βιοελαίου σε νερό [22].

Τα αέρια: Αποτελούνται κυρίως από μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, υδρογόνο, αιθάνιο, αιθυλένιο, υδρατμούς και μικρές ποσότητες οργανικών αερίων μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Έχει παρατηρηθεί ότι κατά τη διάρκεια της ταχείας πυρόλυσης σχηματίζονται πρωτεύοντα αέρια σε πολύ μικρό ποσό, που περιέχουν 53% CO₂, 39% CO, 6.7% υδρογονάνθρακες (μαζί με το μεθάνιο) και 0,8% H₂ κ.β.. Κατά τη διάρκεια της διεργασίας διασπάται ένα τμήμα των οργανικών ατμών σε δευτερεύοντα αέρια, που περιέχουν διαφορετικό ποσοστό σε αναλογία κατά βάρος αερίων προϊόντων, όπως 9% CO₂, 63% CO, 27% υδρογονάνθρακες και 1,4% H₂. Τα αέρια προϊόντα λοιπόν, θεωρούνται ως ένα δυαδικό μίγμα πρωτεύοντων αερίων με Κατώτερη Θερμογόνο Δύναμη 11 MJ/m³ και δευτερευόντων αερίων με Κατώτερη Θερμογόνο Δύναμη 20 MJ/m³, περίπου, [22-24].

2.2.3 Επίδραση Τροφοδοσίας και Συνθηκών Λειτουργίας στην Απόδοση και Σύσταση των Προϊόντων

Η απόδοση σε κάθε είδος προϊόντος της πυρόλυσης εξαρτάται από το ρυθμό παροχής θερμότητας, τη θερμοκρασία, τη διάρκεια της αντίδρασης, το ρυθμό παροχής αερίου, τον τύπο του αντιδραστήρα και τη σύνθεση και τη σύσταση της τροφοδοσίας, που αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς παράγοντες. Τα δομικά συστατικά της βιομάζας λοιπόν, είναι τρεις ομάδες φυσικών πολυμερικών υλικών, οι ημικυτταρίνες, η κυτταρίνη και η λιγνίνη, των οποίων η αναλογία διαφέρει ανάλογα με το υλικό και την προέλευση της βιομάζας, ενώ ο ρυθμός αλλά και η ποσότητα της αποσύνθεσής τους εξαρτάται από το ποια διεργασία πυρόλυσης θα πραγματοποιηθεί, τον τύπο του αντιδραστήρα, το μέγεθος των σωματιδίων, το ρυθμό θέρμανσης και την πίεση [7].

Οι ημικυτταρίνες είναι άμορφες δομές, γραμμικά πολυμερή με διακλαδώσεις στις πολυμερικές αλυσίδες τους και προκύπτουν από διάφορα μονομερή σάκχαρα, όπως ξυλόζη, μανόζη, γαλακτόζη, γλυκόζη και αραβινόζη. Είναι ετερογενείς πολυσακχαρίτες και έχουν μεταβαλλόμενη σύσταση, αφού σχηματίζονται με ένωση διαφόρων εξοζών και πεντοζών. Η ετερογένεια λοιπόν και η ποικιλομορφία της ακόμα και στα ίδια είδη βιομάζας οφείλεται στο ότι το τελικό πολυμερές διαφέρει στη αναλογία και τη συμμετοχή των μονομερών σακχάρων.

Η κυτταρίνη είναι ένα οργανικό υλικό άφθονο στη φύση και αποτελεί το βασικό συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτών. Όσον αφορά τη χημική δομή του, είναι ένας γραμμικός πολυσακχαρίτης, που αποτελείται από μονάδες D-γλυκόζης με μεγάλο βαθμό πολυμερισμού και μοριακό βάρος που μπορεί να φτάνει έως και 500.000.

Η λιγνίνη, δεν αποτελείται από υδατάνθρακες όπως τα άλλα δύο συστατικά, αλλά είναι ένα πολυμερές τρισδιάστατο, με πολύπλοκη δομή και άμορφο, το οποίο εμφανίζεται ως πλέγμα διασταυρούμενων αρωματικών μορίων. Η μεγάλη αντοχή της στην αποσύνθεση από οργανισμούς αλλά και από χημικά αντιδραστήρια οφείλεται στους δεσμούς με τους οποίους ενώνονται οι δομικές μονάδες της. Η σύσταση της λιγνίνης είναι ετερογενής και διαφέρει ανάλογα με το είδος και την προέλευση της βιομάζας, [25, 26].

Η κυτταρίνη, σε αντίθεση με τη λιγνίνη, δε διαφέρει από απόψεως χημικής δομής ανάλογα με το είδος και την προέλευση της βιομάζας, με εξαίρεση τις διαφορές στο βαθμό πολυμερισμού, ο οποίος μπορεί να κυμαίνεται ανάλογα, από 500 έως και 10.000 δομικές μονάδες. Διακρίνεται σε κρυσταλλική και άμορφη ανάλογα με το βαθμό της τάξης στη δομή της. Οι ισχυροί δεσμοί υδρογόνου που υπάρχουν ανάμεσα στις ευθείες αλυσίδες, έχουν ως αποτέλεσμα να διευθετούν

παράλληλα τα μακρομόρια μεταξύ τους σχηματίζοντας ινίδια κυτταρίνης και να προσδίδουν χημική και μηχανική αντοχή, καθιστώντας την κυτταρίνη αδιάλυτη σε αραιά οξέα, οινόπνευμα, νερό, αιθέρα κλπ, [25, 26]. Όταν η τροφοδοσία είναι πλούσια σε κυτταρίνη, η υγρή φάση του προϊόντος της πυρόλυσης εμπεριέχει συνήθως οξέα αλκοόλες, κετόνες, εστέρες, αλδεϋδες, ετεροκυκλικά παράγωγα και φαινολικές ενώσεις. Για τη βιομάζα που περιέχει κυτταρίνη, είναι γνωστό ότι η μεγάλη έκταση αποπολυμερισμού της κυτταρίνης αρχίζει σε θερμοκρασίες 300 °C και στους 350 °C ο σχηματισμός χρησιμοποιήσιμου εξανθρακώματος, [7], ενώ ο αποπολυμερισμός της ημι-κυτταρίνης στους 200 °C με 300 °C. Η λιγνίνη μπορεί να αποπολυμεριστεί σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος 200 °C με 700 °C, [27].

Γνωρίζοντας λοιπόν από τι αποτελείται η βιομάζα, μπορούμε να επιλέξουμε ποια διεργασία πυρόλυσης είναι αυτή που συμφέρει περισσότερο. Επιπλέον, η βιομάζα διαθέτει εκ φύσεως αλκαλικούς καταλύτες, με αποτέλεσμα οι δακτύλιοι υδατανθράκων να ανοίγουν και να παράγουν υδροξυακεταλδεϋδες και άλλα οξυγονωμένα προϊόντα. Στο γεγονός αυτό οφείλεται η ύπαρξη οξυγόνου στο βιοέλαιο. Αποτελεί συνάρτηση λοιπόν της οξυγονωμένης τροφοδοσίας, αλλά και των παραμέτρων της διεργασίας της πυρόλυσης, όπως του χρόνου παραμονής και της θερμοκρασίας. Η βιομάζα που περιέχει πολλά πράσινα, ζωντανά φυτικά κύτταρα, έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε άζωτο, επομένως και το βιοέλαιο θα έχει ποσότητα αζώτου που συντελεί στην εκπομπή NOx.

Το μέγεθος των σωματιδίων του εξανθρακώματος σχετίζεται, αρχικά, άμεσα με το μέγεθος των σωματιδίων της τροφοδοσίας, από το σύστημα του αντιδραστήρα πυρόλυσης, καθώς υπάρχει τριβή και από το μηχανισμό σχηματισμού της πυρόλυσης και έχει σημαντικό ρόλο στην ικανότητα της βιομάζας να θερμαίνεται γρήγορα σε ένα περιβάλλον δεδομένης ροής θερμότητας. Επιπλέον, το μέγεθος της κοκκομετρίας του σωματιδίου καθορίζει την τιμή του εμβαδού της επιφάνειας ανά μονάδα βάρους, με αποτέλεσμα να παίζει σημαντικό ρόλο στο ρυθμό θέρμανσης της βιομάζας για δεδομένη ροή θερμότητας. Με μείωση του μεγέθους της κοκκομετρίας των σωματιδίων από 1mm σε 0,1mm, αυξάνεται το εμβαδόν της επιφάνειας ανά μονάδα βάρους, καθώς και ο ρυθμός θέρμανσης, κατά μια τάξη μεγέθους. Έτσι αυξάνεται και η αντιδραστικότητα του βιοεξανθρακώματος, [28, 29]. Επιπλέον, όταν η πυρόλυση γίνεται υπό συνθήκες υψηλής πίεσης, η απόδοση του βιοεξανθρακώματος αυξάνεται και έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά, καθώς και λίγο υψηλότερη θερμογόνο δύναμη, [30, 31].

Όταν στην τροφοδοσία υπάρχει υγρασία, απαιτείται περισσότερη ενέργεια στον αντιδραστήρα, με αποτέλεσμα να χρειαστεί να αυξηθεί η θερμοκρασία διεργασίας. Η συγκέντρωση της βιομάζας σε ανόργανη ύλη, κυμαίνεται κάτω του 1% για τα μαλακά ξύλα, έως 15% για την αγροστώδη βιομάζα και τα υπολείμματά της, με αποτέλεσμα, όταν πυρολυθούν αυτές οι ανόργανες ενώσεις, να ενεργούν σαν καταλύτες, τις περισσότερες φορές, για την αποσύνθεση της βιομάζας και το σχηματισμό του βιοεξανθρακώματος. Στη συνέχεια, τα εξανθρακώματα αυτά, όντας μικρά σωματιδιακά, καταλήγουν να αιωρούνται στο βιοέλαιο, με αποτέλεσμα να το καθιστούν προβληματικό για μετέπειτα χρήση σε συστήματα καύσης, εξαιτίας της δύσκολης αποδέσμευσης της τέφρας και των αλκαλικών μετάλλων κατά την καύση, [32].

Όσον αφορά τις συνθήκες λειτουργίας, ο ρυθμός θέρμανσης είναι πολύ βασικός, καθώς αυτός καθορίζει τον τύπο της πυρόλυσης, διακρίνοντας τη διεργασία σε γρήγορη-αστραπιαία (flash pyrolysis) με πολύ υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης, ταχεία με υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης και αργή ή συμβατική πυρόλυση με χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης. Από την άποψη της επίδρασης στις δευτερογενείς αντιδράσεις, ο υψηλός ρυθμός θέρμανσης ελαχιστοποιεί το διαθέσιμο χρόνο για δευτερογενείς αντιδράσεις, που θα μείωναν την παραγωγή του βιοελαίου. Επιπλέον ο χρόνος παραμονής επηρεάζει τις δευτερογενείς αντιδράσεις, καθώς μικρός χρόνος παραμονής δεν επιτρέπει στις δευτερεύουσες αντιδράσεις να λάβουν χώρα και έτσι μεγιστοποιούνται τα προϊόντα που παράγονται κατά τις πρωτογενείς αντιδράσεις, ενώ μεγάλος χρόνος παραμονής μπορεί επίσης να ευνοήσει τις δευτερογενείς αντιδράσεις παραγωγής εξανθρακώματος. Τέλος και η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση των προϊόντων, καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης η απόδοση σε αέριο αυξάνει και σε χαμηλές θερμοκρασίες, η απόδοση του

εξανθρακώματος είναι μεγαλύτερη. Σε μέτριες θερμοκρασίες η απόδοση του βιοελαίου μεγιστοποιείται (εντός της θερμοκρασιακής περιοχής των 400-550 °C), αναλόγως του είδους της βιομάζας (αλλά και άλλων παραγόντων επίδρασης, κυρίως του ρυθμού θέρμανσης).

Συνοψίζοντας, για τη μεγιστοποίηση της παραγωγής βιοελαίου απαιτούνται μέση θερμοκρασία λειτουργίας (ενδεικτικά γύρω στους 500 °C), υψηλοί ρυθμοί θέρμανσης και μικρός χρόνος παραμονής προϊόντων, επομένως ενδείκνυται η ταχεία πυρόλυση που έχει αυτά τα χαρακτηριστικά. Για τη μεγιστοποίηση της παραγωγής εξανθρακώματος, απαιτούνται χαμηλότερες θερμοκρασίες, χαμηλοί ρυθμοί θέρμανσης και μεγάλος χρόνος παραμονής αερίου και στερεού, άρα ενδείκνυται η αργή ή συμβατική πυρόλυση, ενώ για τη μεγιστοποίηση των αερίων απαιτούνται υψηλοί ρυθμοί θέρμανσης και υψηλές τελικές θερμοκρασίες, χαρακτηριστικά που προσφέρει η αστραπιαία πυρόλυση.

2.3 Εφαρμογές Πυρόλυσης Βιομάζας

2.3.1 Αξιοποίηση Αερίων και Υγρών Προϊόντων

Το υγρό προϊόν της πυρόλυσης, το βιοέλαιο, αποτελεί πολύ καλή επιλογή για παραγωγή ενέργειας, λόγω της μεγάλης ενεργειακής πυκνότητάς του σε σύγκριση με το στερεό και τα αέρια προϊόντα. Επίσης, μεταφέρεται και αποθηκεύεται πιο εύκολα, ενώ παρουσιάζει και ευελιξία στη χρήση του, καθώς επιτρέπει και τη δυνατότητα ενσωμάτωσης αλλαγών στα συστήματα διαχείρισης, [7]. Το βιοέλαιο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε υφιστάμενες εγκαταστάσεις, όπως λέβητες, κινητήρες, υψικαμίνους, ή να επεξεργαστεί για την παραγωγή καυσίμων και άλλων χημικών προϊόντων. Εάν περιέχει υψηλό ποσοστό φαινόλης, μπορεί να εφαρμοστεί ως υποκατάστατο ορυκτών φαινόλων σε ρητίνες φαινόλης για την παραγωγή χημικών, ενώ αν έχει σημαντική ποσότητα καρβοξυλικών αλυσίδων, υδρογονανθράκων και κετόνων, αποτελεί καλή επιλογή για υγρό καύσιμο, αφού υποστεί επεξεργασία αναβάθμισης, [18]. Επιπλέον, αφού το βιοέλαιο αποτελείται από ένα πλήθος χημικών ενώσεων, θα μπορούσε να αποτελέσει πηγή για την ανάκτηση χημικών προϊόντων με υψηλή προστιθέμενη αξία. Υπάρχουν βέβαια και θέματα που πρέπει να ειπωθούν και να ληφθούν υπόψη κατά τις χρήσεις του βιοελαίου. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά τη χρήση του βιοελαίου ως καύσιμο, εμφανίζονται κάποια εμπόδια καθώς έχει υψηλό ιξώδες, είναι διαβρωτικό, έχει χαμηλή θερμογόνο δύναμη (εξαιτίας της υγρασίας και του οξυγόνου που περιέχει) και έχει θερμική αστάθεια [6]. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι να πρέπει να τροποποιηθεί ο εξοπλισμός αν το βιοέλαιο μείνει ακατέργαστο [8]. Για παράδειγμα, σε κινητήρες ντίζελ, εντοπίζονται κάποιες δυσκολίες όπως ανάφλεξης, έγχυσης καυσίμου, διάβρωση των ακροφυσίων έγχυσης και επικάθιση ανθρακούχων υπολειμμάτων (κωκ) στο θάλαμο καύσης, στη βαλβίδα εξαγωγής και στα ακροφύσια ψεκασμού. Μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί σε μηχανές ντίζελ μεσαίας και χαμηλής ταχύτητας, όπως γίνεται συνήθως, ενώ σε κινητήρες ντίζελ υψηλής ταχύτητας χρησιμοποιείται ως μείγμα που αποτελείται από 72% βιοέλαιο, 24% μεθανόλη και 4% βελτιωτικές ουσίες, αποδίδοντας έτσι σαν πετρέλαιο ντίζελ. Ως καύσιμο σε λέβητες και κλιβάνους, είναι απαραίτητο το συμπλήρωμα συμβατικών καυσίμων κατά την έναρξη, αλλά και κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους. Περισσότερο χρησιμοποιείται σε βιομηχανικούς καυστήρες, ενώ δεν συνιστάται να χρησιμοποιηθεί χωρίς επεξεργασία, για οικιακές συσκευές, λόγω του αυξημένου ποσοστού εκπομπών αιωρούμενων σωματιδίων και μονοξειδίου του άνθρακα [33].

Οι αλλαγές λοιπόν που πραγματοποιούνται στις μηχανές ντίζελ, στους λέβητες, στους κλιβάνους, αλλά και στους αεριοστρόβιλους, έχουν στόχο την αντιμετώπιση των αρνητικών συνεπειών του βιοελαίου ως καύσιμο. Για να χρησιμοποιηθεί όμως στον τομέα των μεταφορών ως εναλλακτικό καύσιμο, είναι αναγκαίο να αναβαθμισθεί το βιοέλαιο, να βελτιωθούν δηλαδή οι ιδιότητες του. Επειδή υπάρχουν πολλές τεχνικές αναβάθμισης, όπως η υδρογονοαποξυγόνωση (hydrodeoxygenation, HDO), η καταλυτική πυρόλυση, η εστεροποίηση, οι οποίες είναι και από τις

πιο σημαντικές, εκείνο που θα παίζει ρόλο για την επιλογή της τεχνικής είναι η χρήση που πρόκειται να έχει το αναβαθμισμένο βιοέλαιο, το κόστος και η διαθεσιμότητα των πρώτων υλών, [34]. Έπειτα λοιπόν και από την κατάλληλη επεξεργασία του, συγκεντρωτικά κάποιες από τις βιομηχανικές εφαρμογές του βιοελαίου είναι οι εξής [35] :

- καύσιμο, αντικαθιστώντας τα ορυκτά καύσιμα
- μίγμα με κλάσματα του πετρελαίου για την παραγωγή βελτιωμένων καυσίμων
- παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας
- παραγωγή ρητινών και άλλων χρήσιμων χημικών ουσιών
- παραγωγή ανυδρο-σακχάρων όπως η λεβογλυκοζάνη
- συντηρητικό ξύλου

Το βιοαέριο, το οποίο αποτελεί μίγμα από ελαφριά πτητικά συστατικά που κατά τη διεργασία της πυρόλυσης δεν συμπυκνώνονται, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο στη βιομηχανία της καύσης, εξαιτίας της σημαντικής θερμαντικής του αξίας, σαν πηγή θερμότητας για το ίδιο το σύστημα της πυρόλυσης, ή να χρησιμοποιηθεί σε μονάδες αεροστροβίλου για να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια [18]. Επιπλέον, αναφέρεται η χρήση του ως μέσο ρευστοποίησης ή ως φέρον αέριο, σε αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης [36]. Δυστυχώς όμως, η παραγωγή αερίου σύνθεσης, από τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης, αποτελεί δύσκολη υπόθεση, διότι απαιτείται εκτεταμένη αναμόρφωση, γεγονός που δεν συμφέρει οικονομικά [16].

2.3.2 Αξιοποίηση Βιοεξανθρακωμάτων

Το παραγόμενο στερεό από την πυρόλυση, το βιοεξανθράκωμα, έχει μεγάλο ενεργειακό περιεχόμενο το οποίο είναι εκμεταλλεύσιμο. Σε υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης της βιομάζας για παραγωγή βιοεξανθρακώματος μειώνεται το ποσοστό υγρασίας που εμπεριέχεται σε αυτήν, καθώς επίσης και ο όγκος, η περιεκτικότητα σε θείο και άζωτο και οι λόγοι H / C και O / C . Όπως προαναφέρθηκε λοιπόν, λόγω της υψηλής ενέργειας που υπάρχει στους δεσμούς μεταξύ των ανθράκων, $C-C$, αυξάνεται το ενεργειακό περιεχόμενο [37]. Η ενεργειακή πυκνότητα του εξανθρακώματος είναι μεγαλύτερη από αυτήν της βιομάζας από την οποία προέρχεται, με την Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη να εκτιμάται μέχρι και τα 30MJ/kg. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος, κυρίως το αρκετά υψηλό ενεργειακό περιεχόμενό του, αλλά και οι μειωμένες εκπομπές οξειδίων αζώτου και θείου, το καθιστούν κατάλληλο για να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο αντικαθιστώντας τα συμβατικά καύσιμα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διεργασίες για την παραγωγή καυσίμου, αλλά και από την ίδια τη διεργασία της πυρόλυσης για να καλύψει τις απαιτήσεις της. Επιπλέον, τελευταία γίνονται έρευνες για τη χρήση του βιοεξανθρακώματος σε κυψέλες καυσίμου, με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [38].

Τα τελευταία χρόνια, εξαιτίας των υποσχόμενων δυνατοτήτων του σε διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές και λόγω της παραγωγής του από χαμηλού κόστους υπολείμματα βιομάζας, το βιοεξανθράκωμα έχει κινήσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, για τη χρήση του ως εδαφοβελτιωτικό, καθώς συμβάλει στη βελτίωση της ποιότητας του εδάφους, στην ακινητοποίηση πολλών ρύπων, στη συγκράτηση και αργή αποδέσμευση θρεπτικών συστατικών και στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων καθιστώντας το έδαφος πιο γόνιμο. Σε σύγκριση με άλλα εδαφοβελτιωτικά, το πλεονέκτημα που έχει το βιοεξανθράκωμα είναι ότι μέσα στο έδαφος μπορεί να παραμείνει για μεγάλο χρονικό διάστημα στη σωματιδιακή μορφή του, με αποτέλεσμα να ευνοούνται οι βιολογικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα [39], ενώ το πορώδες που διαθέτει δημιουργεί στο έδαφος μικρούς εσωτερικούς χώρους, όπου μέσα εκεί γίνεται η κατακράτηση θρεπτικών συστατικών και νερού και παράλληλα ευνοείται η ανάπτυξη μικροοργανισμών, οι οποίοι χρησιμεύουν στην αποσύνθεση της ύλης [40].

Επίσης, αποτελεί και ένα πολύ καλό μέσο αποθήκευσης του άνθρακα στο έδαφος, σε σταθερή δομή για εκατοντάδες χρόνια, συμβάλλοντας στην άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής, καθώς πειράματα εφαρμογής βιοεξανθρακώματος στο έδαφος έδειξαν ότι με την εφαρμογή αυτή μειώθηκε η εκπομπή δύο αερίων, που είναι υπεύθυνα και για το φαινόμενο του θερμοκηπίου, των οξειδίων του αζώτου και του μεθανίου [41,42]. Επιπλέον, το βιοεξανθράκωμα, λόγω των ιδιοτήτων του, αλκαλικό pH, μεγάλη ειδική επιφάνεια, μεγάλο πορώδες, συνεισφέρει στην αύξηση του pH για τα όξινα εδάφη, αλλά και στην ανάπτυξη των φυτών, καθώς ενεργοποιεί τη μικροβιακή δραστηριότητα, με αποτέλεσμα να αυξάνει τη γονιμότητα του εδάφους και την απόδοση των καλλιεργειών, επειδή έχει την ικανότητα να συγκρατεί τα θρεπτικά συστατικά [39], αλλά και να παρέχει άμεσα N,P,K, ειδικά όταν η πρώτη ύλη παραγωγής του βιοεξανθρακώματος είναι κοπριά ή λάσπη, [27]. Επομένως, αποτελεί ένα εξαιρετικό τροποποιητικό εδάφους.

Ακόμα, χρησιμοποιείται και ως προσροφητικό υλικό, διότι συγκρατεί νερό και ρύπους από το έδαφος και από αέρια, πχ CO₂, H₂, επομένως το βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και νερών απομακρύνοντας οργανικούς και ανόργανους ρύπους. Ορισμένα παραδείγματα ρύπων είναι τα αντιβιοτικά, τα απόνερα από βαφεία, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, τα φυτοφάρμακα, κ.α. Όσο για τα φυτοφάρμακα, η προσρόφησή τους από βιοεξανθρακώματα μπορεί να μειώσει αρκετά τον κίνδυνο περιβαλλοντικής ρύπανσης, διασφαλίζοντας έτσι και την ανθρώπινη υγεία. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά την προσρόφηση των οργανικών ρύπων γίνεται με επιφανειακή προσρόφηση στα τμήματα που έχουν ανθρακοποιηθεί, και διαχωρισμό (partitioning) στο οργανικό κλάσμα το οποίο δεν έχει ανθρακοποιηθεί (παραδείγματα αυτού του κλάσματος αποτελούν κάποιες λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας, καρβοξυλικές, υδροξυλικές και φαινολικές και περιέχουν δεσμούς οξυγόνου) [43]. Κάποιοι από τους βασικούς παράγοντες που επηρεάζουν την σχέση αλληλεπίδρασης του βιοεξανθρακώματος με τους οργανικούς ρύπους είναι, η βιομάζα από την οποία προέρχεται το βιοεξανθράκωμα, το pH, η θερμοκρασία πυρόλυσης, και η αναλογία ρύπων-βιοεξανθρακώματος. Αποτέλεσμα της υψηλής θερμοκρασία πυρόλυσης είναι η αύξηση της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους, χαρακτηριστικά τα οποία ευνοούν τη διαδικασία της απομάκρυνσης των μη πολικών οργανικών ρύπων, κάτι που είναι επιθυμητό, [44]. Όσον αφορά τους ανόργανους ρύπους, πρέπει να επισημανθεί ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις τα ανόργανα μέταλλα είναι τοξικά για τους έμβια όντα και γενικά δεν είναι βιοδιασπώμενα. Επιπλέον τα βαρέα μέταλλα, όπως για παράδειγμα ο Pb⁺², Cu⁺², Cd⁺², Zn⁺², Hg⁺² και Ni⁺², θεωρούνται από τους πιο τοξικούς ανόργανους ρύπους και καρκινογόνους, ενώ σε βιομηχανικά απόβλητα και αστικά λύματα είναι σύνηθες να βρεθούν και άλλοι ανόργανοι ρύποι όπως H₂S, NH₃, NH₄⁺ και NO₃⁻. Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές έρευνες, που σχετίζονται με την εφαρμογή βιοεξανθρακώματος, ώστε να απομακρυνθούν βαρέα μέταλλα από ρυπασμένα εδάφη και νερά. Όπως σχολιάστηκε παραπάνω, η θερμοκρασία πυρόλυσης, η βιομάζα από την οποία παράχθηκε το βιοεξανθράκωμα, το pH, καθώς και η μεταξύ τους αναλογία, είναι παράγοντες που επηρεάζουν την αλληλεπίδραση των βαρέων μετάλλων με το βιοεξανθράκωμα. Ακόμα ένα πλεονέκτημα του βιοεξανθρακώματος, το οποίο είναι και βασικό, είναι η ικανότητά του να μειώνει τη διαθεσιμότητα των ιόντων των μετάλλων, συγκρατώντας τα στην επιφάνειά του [45].

Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων με τη χρήση βιοεξανθρακώματος πραγματοποιείται μέσα από κάποιους μηχανισμούς όπως, η φυσική προσρόφηση, η ηλεκτροστατική έλξη των μεταλλικών ανιόντων και κατιόντων, η επιφανειακή κατακρήμνιση και η ιονανταλλαγή [44].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Συλλογή και Προεπεξεργασία Δειγμάτων

3.1.1 Συλλογή Δειγμάτων

Στην παρούσα πειραματική διαδικασία τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αγροτικά υπολείμματα αλλά και βιομηχανικά και ήταν τα εξής:

- Στέμφυλα, τα οποία συλλέχθηκαν από αμπελώνα του νομού Χανίων
- Πευκοβελόνες, από την περιοχή των Κουνουπιδιανών στο νομό Χανίων
- Ηλίανθος, ο οποίος εστάλη από την εταιρεία Πέττας ΑΕ που εδρεύει στην Πάτρα
- Υπολείμματα Βάμβακος, από το κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας
- Πριονίδι, από την εταιρεία VARXILABEE που βρίσκεται στην Κίσαμμο του νομού Χανίων
- RDF/Αποβλητογενή καύσιμα, τα οποία ελήφθησαν από την Διαδημοτική Επιχείρηση Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων
- Αχώνευτη, αφυδατωμένη λυματολάσπη, της οποίας η συλλογή γίνεται κατά τα στάδια της πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας καθίζησης και δόθηκε από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων του νομού Χανίων.

3.1.2 Άλεση-Κοσκίνιση-Δημιουργία μιγμάτων

Στα δείγματα του βαμβακιού καθώς και των πευκοβελονών έγινε θραύση σε μικρότερα τεμάχια με τη βοήθεια ψαλιδιού και έπειτα παρέμειναν στον ξηραντήρα για δύο ώρες περίπου στους 100°C, ώστε να απομακρυνθεί η υπάρχουσα υγρασία. Στη συνέχεια η διαδικασία που ακολούθησε ήταν ίδια σε όλα τα δείγματα.

Όλα τα υλικά οδηγήθηκαν για άλεση στο μαχαιρόμυλο Pulverisette 15 από την εταιρεία Fritsch στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, πλην της λυματολάσπης και του πριονιδιού καθώς ήταν ήδη σε διαχειρίσιμη μορφή. Το προϊόν που ανακτώνταν από το μαχαιρόμυλο οδηγούνταν για κοσκίνιση χρησιμοποιώντας κόσκινα του 1mm και 500 μm ώστε να ανακτηθεί το επιθυμητό κλάσμα των δειγμάτων για τα πειράματα, το οποίο ήταν το ενδιάμεσο των 1 mm και 500 μm.

Το επόμενο βήμα ήταν η δημιουργία μιγμάτων μεταξύ των παραπάνω αγροτικών και βιομηχανικών υπολειμμάτων της κατάλληλης κοκκομετρίας, με διάφορους συνδυασμούς και αναλογία 70% -30% μεταξύ των αγροτικών υπολειμμάτων (στέμφυλα, βαμβάκι, ηλίανθος, πεύκο) και των βιομηχανικών αποβλήτων (πριονίδι, RDF, λύμα) αντίστοιχα καθώς το ίδιο συνέβη και σε αναλογία 90%-10%. Τα μίγματα αυτά, αλλά και τα σκέτα δείγματα, σε αυτήν την κατάλληλη κοκκομετρία μεταξύ 1 mm και 500 μm, ήταν αυτά που οδηγήθηκαν στη διαδικασία πυρόλυσης ώστε να παραχθούν τα βιοεξανθρακώματα και τα βιοέλαια που θα μελετηθούν παρακάτω.

3.1.3 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων Προσεγγιστικής, Στοιχειακής ανάλυσης και Θερμογόνου Δύναμης

Η προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων συνίσταται για τον προσδιορισμό της υγρασίας, της τέφρας, των πτητικών συστατικών, του μόνιμου άνθρακα και όλα αυτά εφόσον τα δείγματα έχουν ξηρανθεί.

- Για τον υπολογισμό της υγρασίας ζυγίστηκαν στον αναλυτικό ζυγό του εργαστηρίου 2 g από κάθε δείγμα και στη συνέχεια οδηγήθηκαν στον φούρνο για 2 ώρες περίπου στους 110 °C, με το αποτέλεσμα της υγρασίας να προσδιορίζεται ως εξής:

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

όπου W_0 : η αρχική μάζα του δείγματος σε g και W_{110} : η μάζα του δείγματος στους 110 °C σε g

- Για την τέφρα χρησιμοποιήθηκαν τα Ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335, όπου όλα τα δείγματα καίγονται στους 550°C σε ειδικά προγραμματιζόμενο κλίβανο του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων και η τέφρα που παράγεται τοποθετείται στον ξηραντήρα για 30 λεπτά, απουσία οξυγόνου, μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών πρέπει να σημειωθεί ότι κατά την πυρόλυση της βιομάζας προκύπτουν δύο είδη πτητικών, τα βαρέα συμπυκνώσιμα πτητικά και τα ελαφριά αέρια.
- Για τα βαρέα συμπυκνώσιμα, τα οποία συλλέχθηκαν σε κωνική φιάλη εντός παγόλουτρου, το ποσοστό τους υπολογίζεται από τον τύπο:

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

M: το βάρος των πτητικών συστατικών σε g

W: το βάρος επί ξηρού του αρχικού δείγματος σε g

Επιπλέον να σημειωθεί ότι αφαιρέθηκε από την τελική μάζα της φιάλης με το έλαιο η αρχική μάζα της φιάλης.

- Το ποσοστό των ελαφριών πτητικών υπολογίστηκε αφαιρώντας τα ποσοστά του παραγόμενου εξανθρακώματος και του παραγόμενου βιοελαίου.

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

- Τέλος, ο μόνιμος άνθρακας υπολογίστηκε από τον εξής τύπο:

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

Η στοιχειακή ανάλυση αφορά τον προσδιορισμό της % σύστασης του δείγματος σε άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο, θείο και οξυγόνο. Η ανάλυση έγινε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρίνων Υπόγειων Ταμιευτήρων ακολουθώντας τα πρότυπα EN 15104 και EN15289. Χρησιμοποιήθηκε ο αυτόματος στοιχειακός αναλυτής τύπου Flash 2000 Series της εταιρείας Thermo Fisher Scientific. Ο αναλυτής αποτελείται από έναν αυτόματο δειγματολείπτη, που είναι συνδεδεμένος σε μια στήλη χαλαζία και από έναν αναλυτικό ζυγό. Σε πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η καύση του δείγματος με οξυγόνο. Τα συστατικά που προκύπτουν από την καύση $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{SO}_2]$ διαχωρίζονται στον χρωματογράφο και στην συνέχεια ανιχνεύονται και ταυτοποιούνται από ειδικό ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας, ο οποίος διαθέτει ηλεκτρικά σήματα, που τα επεξεργάζονται με κατάλληλο λογισμικό, ώστε να υπολογιστούν τα περιεχόμενα επί τοις εκατό ποσοστά C, H, N, S των δειγμάτων. Το % οξυγόνο υπολογίστηκε από την αφαίρεση των περιεκτικότητων σε άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο, θείο και τέφρα από το σύνολο, δηλαδή το 100.

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

Η θερμογόνο δύναμη των αρχικών δειγμάτων υπολογίστηκε μέσω της συσχέτισης:

$$Q = 33.5 * \text{C(\%)} + 142.3 * \text{H(\%)} - 15.4 * \text{O(\%)} - 14.5 * \text{N(\%)} \left[\frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \right], [46]$$

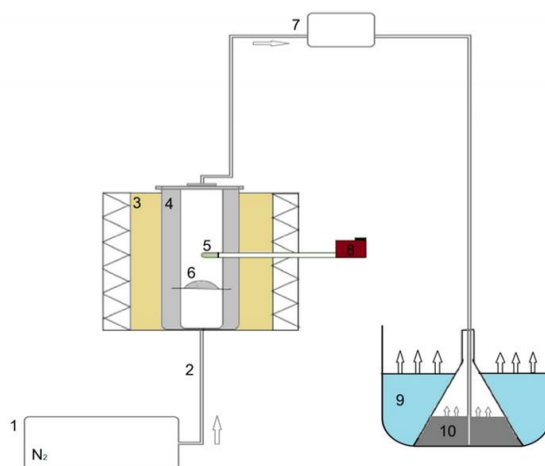
3.2 Σύστημα Πυρόλυσης Σταθερής Κλίνης

3.2.1 Περιγραφή Εξοπλισμού

Η πυρόλυση, ως διαδικασία θερμικής αποσύνθεσης της οργανικής μήτρας απουσία οξυγόνου και χρήση άλλου αερίου, έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή τριών προϊόντων. Ενός στερεού-εξανθρακώματος, ενός υγρού-βιοελαίου και ενός αερίου. Τα πειράματα εκτελέστηκαν σε σύστημα πυρόλυσης τύπου σταθερής κλίνης του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, που αποτελούταν από έναν χαλύβδινο κυλινδρικό αντιδραστήρα με καπάκι, ενώ η στεγανότητα εξασφαλιζόταν με τη χρήση πυράντοχης φλάντζας ενδιάμεσα. Τα δείγματα τοποθετούνταν, ένα τη φορά, πάνω σε μια σίτα που είχε τοποθετηθεί σε μια μεταλλική βάση εντός του αντιδραστήρα. Το βάθος του αντιδραστήρα ήταν 13 cm ενώ η διάμετρός του 7 cm, οπότε η ποσότητα του δείγματος που χρησιμοποιούνταν ήταν 10 g με 20 g (ανάλογα με την πυκνότητά του). Ο αντιδραστήρας διέθετε δύο οπές πάνω και μια κάτω. Όσον αφορά για τη μια πάνω, αυτή υπήρχε σε περίπτωση εισαγωγής στελέχους θερμοστοιχείου ώστε να ελέγχεται η πραγματική θερμοκρασία εντός του αντιδραστήρα όπου πραγματοποιείται η πυρόλυση. Η δεύτερη, που ήταν πάνω στο καπάκι, χρησίμευε ώστε να γίνεται από εκεί η διαφυγή των αερίων. Επιπλέον χρειάστηκε ένας φούρνος όπου τοποθετούνταν ο αντιδραστήρας, συγκεκριμένα ο φούρνος του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων ήταν της εταιρείας Nabertherm με θερμοπρογραμματισμό, ενώ χρειάστηκε και μια φιάλη αερίου αζώτου (N_2) για τη διεργασία της πυρόλυσης. Τέλος, το βιοέλαιο που παραγόταν από τη συμπίκνωση των πτητικών συλλεγόταν σε μια ειδική κωνική φιάλη η οποία συνδεόταν με σωληνάκι στον αντιδραστήρα.

3.2.2 Παράμετροι Λειτουργίας και Πειραματική διαδικασία

Περίπου 10 g δείγματος ή μίγματος τοποθετούνταν κάθε φορά στον αντιδραστήρα ο οποίος έπειτα σφραγιζόταν, αφού τοποθετούνταν η φλάντζα με πολύ προσοχή. Στη συνέχεια, ο αντιδραστήρας έμπαινε στο φούρνο, ο οποίος από την πίσω πλευρά του διέθετε οπή ώστε να συνδεθεί σε δεύτερο στάδιο το αέριο με μια εκ των δυο οπών του αντιδραστήρα. Το αέριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το άζωτο από φιάλη βιομηχανικού αζώτου. Πριν την έναρξη της πυρόλυσης με την αύξηση της θερμοκρασίας του φούρνου, κάθε φορά για 30 min με σταθερή ροή εισαγόταν στον αντιδραστήρα άζωτο ώστε να δημιουργηθεί πυρολυτική ατμόσφαιρα, να φύγει δηλαδή το οξυγόνο. Στη συνέχεια ρυθμιζόταν η θερμοκρασία στο φούρνο και αλλά και η αύξησή της με σταθερό ρυθμό 10 °C καθώς και ο επιθυμητός χρόνος παραμονής στην τελική θερμοκρασία για 30 min, αφού αποδείχθηκε ότι το βιοεξανθράκωμα δεν επηρεάζεται από μεγαλύτερους χρόνους παραμονής. Έπειτα, αφού είχε ζυγιστεί η φιάλη, που συλλεγόταν το βιοέλαιο, συνδεόταν και αυτή στον αντιδραστήρα, τοποθετούνταν μέσα σε ένα ποτήρι ζέσεως με πάγο και νερό και ξεκινούσε η πυρόλυση. Οι θερμοκρασίες του πειράματος ήταν 3 για κάθε δείγμα και μίγμα ώστε να συγκριθούν τα αποτελέσματα (350°C, 450 °C, 550 °C). Τελειώνοντας η διεργασία της πυρόλυσης, συλλεγόταν το βιοέλαιο και αποθηκευόταν σε μπουκαλάκια στο ψυγείο για αναλύσεις, ενώ το βιοεξανθράκωμα συσκευαζόταν και τοποθετούνταν στο ξηραντήριο για να μελετηθεί. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται αριθμημένα τα τμήματα της συσκευής 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.

Εικόνα 3.1 Διάταξη τύπου σταθερής κλίνης

3.2.3 Μετρήσεις Απόδοσης Προϊόντων

Για να δοθεί η απόδοση των προϊόντων που προέρχονται από την πυρόλυση, όσον αφορά το βιοεξανθράκωμα, αρκεί να υπολογισθεί η διαφορά της αρχικής μάζας του ξηρού δείγματος πριν πυρολυθεί, με την ποσότητα του εξανθρακώματος, αυτό που έμεινε δηλαδή έπειτα από τη διαδικασία της πυρόλυσης και να γίνει επί τις % αναγωγή. Για το βιοέλαιο ακολουθήθηκε παρόμοια διαδικασία καθώς ζυγίστηκε η ποσότητα του ελαίου που συλλέχτηκε από την πυρόλυση στον αναλυτικό ζυγό και έγινε αναγωγή επί τις %. Πρέπει να σημειωθεί ότι για το διαχωρισμό των δύο φάσεων του συμπυκνώματος νερού-βιοελαίου, έγινε φυγοκέντρηση των συμπυκνωμάτων στις 600rpm για 20min. Το βιοέλαιο συλλέχθηκε από το πάνω στρώμα. Το παραγόμενο αέριο υπολογίστηκε από τη διαφορά από το 100 των αποδόσεων του βιοεξανθρακώματος και του βιοελαίου.

3.3 Χαρακτηρισμός Βιοεξανθρακωμάτων

3.3.1 Στοιχειακή Ανάλυση και Θερμογόνος Δύναμη

Η στοιχειακή ανάλυση στα εξανθρακώματα, δηλαδή ο προσδιορισμός των ποσοτήτων σε άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο, θείο και οξυγόνο που εμπεριέχονται σε αυτά, έγινε ακριβώς με την ίδια διαδικασία που ακολουθήθηκε στα αρχικά δείγματα, με τα ίδια πρότυπα και τον ίδιο αναλυτή. Όλα τα δείγματα που δόθηκαν για την συγκεκριμένη ανάλυση ήταν πολύ καλά λειοτριβημένα, δόθηκαν

σε μορφή πούδρας με βοήθεια αχάτη και η ποσότητα δείγματος που χρειάστηκε για την ανάλυση αυτή ήταν πολύ μικρή, της τάξης των 3 mg.

Η θερμογόνο δύναμη των δειγμάτων, όσον αφορά τα εξανθρακώματα, υπολογίστηκε μέσω της συσχέτισης:

$$Q = 33.5 * C(\%) + 142.3 * H(\%) - 15.4 * O(\%) - 14.5 * N(\%) \left[\frac{MJ}{kg} \right], [46]$$

3.3.2 Ορυκτολογική Ανάλυση Τέφρας

Για να προσδιορισθούν οι κρυσταλλικές φάσεις των ορυκτών που εμπεριέχονται στις τέφρες χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) και πιο συγκεκριμένα έγινε με XRD τύπου D-8 Advance της εταιρείας Bruker στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας. Τα αποτελέσματα δόθηκαν με τη μορφή ποιοτικής ανάλυσης των ορυκτολογικών φάσεων, χρησιμοποιώντας το λογισμικό Diffraction plus και ως βάση δεδομένων τη JCPDS .

3.3.3 pH και Χημική Ανάλυση

Για τον υπολογισμό του pH ζυγίστηκαν 2 g αντιπροσωπευτικού δείγματος από τα βιοεξανθρακώματα, τα οποία διαλυτοποιήθηκαν σε απιονισμένο νερό με αναλογία 1:5 και έπειτα από παραμονή 20 min σε δονούμενη τράπεζα αφέθηκαν να ηρεμήσουν για 15 min πριν πραγματοποιηθεί η μέτρηση. Μετά το πέρας του χρόνου, μετρήθηκε το pH των διαλυμάτων με το πεχάμετρο ηλεκτροδίου του Εργαστηρίου Εξυγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Κανσίων Mettler Toledo.

Η χημική ανάλυση των εξανθρακωμάτων σε ιχνοστοιχεία έγινε με την μέθοδο ICP-MS, δηλαδή της συζευγμένης φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος. Πραγματοποιήθηκε διαλυτοποίηση των εξανθρακωμάτων με βάση τη μέθοδο EPA 3051a διότι οι μετρήσεις γίνονται σε υγρά δείγματα, σε φασματογράφο ICP-MS τύπου 7500cx, της εταιρείας Agilent Technologies στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της σχολής ΜΗΠΕΡ. Τα αποτελέσματα της μεθόδου αυτής δίνουν τις ποσότητες των ιχνοστοιχείων που περιέχονται στα εξανθρακώματα σε mg/kg αντίστοιχα. Όσον αφορά τη χημική ανάλυση των εξανθρακωμάτων σε μέταλλα, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο φασματομετρίας ακτίνων-X φθορισμού (XRF) στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας. Η μονάδα φασματοσκοπίας ακτίνων-X φθορισμού είναι τύπου BRUCKER AXS S2 RANGER με λυχνία ακτίνων-X ανόδου Pd. Για να πραγματοποιηθεί αυτή η μέθοδος, δημιουργήθηκε μίγμα από 5g τέφρας του δείγματός μας με 0,5g κερί Wax. Το μίγμα αυτό, μαζί με μικρή ποσότητα βορικού οξέος, τοποθετήθηκε σε μεταλλικό καλούπι για να συμπιεστεί σε υδραυλική πρέσα ώστε να δημιουργηθεί η ταμπλέτα που θα αναλυθεί. Είναι μη καταστρεπτική μέθοδος και βασίζεται στη μέτρηση της εκλυόμενης ακτινοβολίας των ακτίνων-X κατά το <<βομβαρδισμό>> του δείγματος με αυτές, καθώς το δείγμα διεγείρεται, με την ενέργεια που απορροφάται από τα στοιχεία του δείγματος να επανεκπέμπεται με τη μορφή ακτίνων-X με παράλληλη εκδήλωση του φαινομένου του φθορισμού.

3.4 Χαρακτηρισμός Βιοελαίου

3.4.1 Φυσικοχημικές Αναλύσεις

Ο προσδιορισμός της πυκνότητας των βιοελαίων, πραγματοποιήθηκε με την πρότυπη μέθοδο STANDARD ASTM D 1298 και η μέτρηση έγινε με τη χρήση μικροπιπέτας 1 ml και αναλυτικού ζυγού υψηλής ακρίβειας. Η μέτρηση δεν έγινε στο συμπύκνωμα αλλά στο έλαιο που προέκυψε έπειτα από φυγοκέντρηση και τον διαχωρισμό του νερού από αυτό.

Ο υπολογισμός για το ιξώδες των βιοελαίων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Η πειραματική μεθοδολογία αναπτύχθηκε με βάση την εμπειρία που έχει το εργαστήριο σχετικά με μετρήσεις πολφών γεωτρήσεων και από παλαιότερες σχετικές μελέτες βιοελαίων. Το ιξωδόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Grace, μοντέλο M3500a, τύπου Couette. Πρόκειται για ένα περιστροφικό ιξωδόμετρο ομοαξονικού κυλίνδρου, με το δοκιμαστικό ρευστό να περιέχεται στο διάκενο διάτμησης μεταξύ ενός εξωτερικού κυλίνδρου και του εσωτερικού συμπαγούς κυλίνδρου (Bob). Ο εξωτερικός κύλινδρος, περιστρεφόμενος με γνωστή ταχύτητα προκαλεί, λόγω του ιξώδους ρευστού που βρίσκεται στο διάκενο, μια ροπή στον Bob, η οποία μετρείται και ψηφιοποιείται. Το ιξώδες, όπως μετράται μέσω αυτής της διαδικασίας, προκύπτει για έναν δεδομένο ρυθμό διάτμησης, ενώ το διάγραμμα του ιξώδους που απεικονίζεται έπειτα από την ψηφιοποίηση των αποτελεσμάτων είναι συνάρτηση της διατμητικής τάσης έναντι του ρυθμού διάτμησης. Η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε είχε ως στόχους να καλυφθεί όλο το εύρος ρυθμών διάτμησης του οργάνου, να γίνει έρευνα για βρόγχο υστέρησης (ρυθμός ανόδου και επιστροφής) και έρευνα για ρεολογική μεταβολή των βιοελαίων με το χρόνο διάτμησης (διάρκεια 1 λεπτού).

3.4.2 Στοιχειακή Ανάλυση και Θερμογόνος Δύναμη

Η στοιχειακή ανάλυση των βιοελαίων έγινε με την ίδια ακριβώς διαδικασία και τα ίδια πρότυπα με αυτή των αρχικών δειγμάτων πλην της προσθήκης του αντιδραστηρίου βαναδίου.

Η θερμογόνος δύναμη των βιοελαίων των δειγμάτων υπολογίστηκε μέσω της συσχέτισης:

$$Q = 0.3383 * C + 1.422 * \left(H - \frac{O}{8} \right) \left[\frac{MJ}{kg} \right], [47]$$

3.5 Χαρακτηρισμός Αερίων

3.5.1 Συζευγμένη θερμοβαρυτομετρία –Φασματομετρία μάζας TG/MS

Η μέθοδος TG-MS αποτελεί συνδυασμό/σύζευξη φασματογράφου μάζας με θερμοβαρυτομετρικό ζυγό. Η διάταξη TG-MS που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή βρίσκεται στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων και κατασκευάστηκε και ελέγχθηκε λειτουργικά στα πλαίσια διδακτορικής διατριβής, [16]. Ο φασματογράφος μάζας αυτής της συζευγμένης διάταξης είναι ο Quadstar QMS 422 της εταιρείας Balzers χρησιμοποιώντας σύστημα ιονισμού κρούσης ηλεκτρονίων και αναλυτή μαζών που είναι τετραπολικός και η θερμοβαρυτομετρική διάταξη αποτελείται από τον θερμοβαρυτομετρικό ζυγό TGA6 της Perkin Elmer με τον δειγματοφορέα να είναι πάνω από τον ζυγό με ομοπαράλληλη ροή αερίων ζυγού και ατμόσφαιρας αντίδρασης (κατηγορία κάθετης στήριξης) διευκολύνοντας την εξαγωγή των παραγόμενων αερίων από το φούρνο προς το φασματογράφο



Εικόνα 3.2 Διάταξη θερμοζυγού-φασματογράφου μάζας (TG-MS)

3.5.2 Πειραματική Διαδικασία και Επεξεργασία Θερμογραφημάτων

Το αέριο που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη διαδικασία είναι το αργό Ar, τόσο για δημιουργία πυρολυτικής ατμόσφαιρας, όσο και για αέριο προστασίας του ζυγού, αφού έγιναν πρώτα οι απαραίτητοι έλεγχοι και βαθμονομήσεις. Διοχετεύθηκε από τις εισόδους του θερμοζυγού προς την έξοδο του φούρνου και διαμέσου της γραμμής μεταφοράς προς το χώρο ιονισμού του φασματογράφου. Αρχικά, η ποσότητα δείγματος που τοποθετήθηκε στο θερμοζυγό ήταν 8-14 mg δείγματος και ορίστηκε στο λογισμικό του θερμοζυγού να αυξάνεται η θερμοκρασία 10°C /min. Αφού επιβεβαιώθηκε στο φασματογράφημα ότι υπάρχει ροή αερίων ορίστηκαν οι θερμοκρασίες στη θερμαινόμενη πλάκα 200 °C και στη γραμμή μεταφοράς 180 °C, ενώ ρυθμίστηκε και η ροή του αργού ίδια με αυτή των πειραμάτων βαθμονόμησης.

Στη συνέχεια, το δείγμα ζυγίστηκε ξανά στο θερμοζυγό, μετά από 1,5 ώρα ροής συνεχόμενης, ώστε να έχει εκδιωχθεί το οξυγόνο από όλους τους χώρους της διάταξης και να έχουν σταθεροποιηθεί τα σήματα έντασης. Έπειτα ρυθμίστηκε και η πίεση του κενού στην τιμή των πειραμάτων βαθμονόμησης και ενεργοποιήθηκε η διαδικασία αύξησης της θερμοκρασίας (έναρξη της πυρόλυσης). Ο φασματογράφος μάζας διαθέτει έναν ανιχνευτή όπου γίνεται η καταγραφή σημάτων στο φασματογράφημα. Τέλος, το αέριο Ar έμεινε σε θερμοκρασία για περίπου μία ώρα στη διάταξη μετά το τέλος της πυρόλυσης, ώστε αν υπάρχουν υπολείμματα ή συμπυκνώματα μέσα στην τριχοειδή στήλη να απομακρυνθούν για να είναι καθαρή.

Η συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία είχε ως αποτέλεσμα μέσα από τα διαγράμματα του φασματογραφήματος έντασης-χρόνου που δίνει, τη δυνατότητα ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης ορισμένων αερίων που εκλύονται. Το φασματογράφημα αποτύπωνε καμπύλες, με κάθε κορυφή αυτού να αντιστοιχεί στο m/z στοιχείου ή ένωσης (εκλυόμενου αερίου) και αποτελεί ουσιαστικά συνάρτηση έντασης ρεύματος-χρόνου. Παρακάτω παρατίθεται ο πίνακας που δείχνει την αντιστοιχία των κορυφών m/z με τις ενώσεις που εκλύονται από την πυρόλυση.

Σκοπός λοιπόν ήταν να μετατραπεί η ένταση του ρεύματος σε ρυθμό μεταβολής μάζας, όπου αυτό επετεύχθει μέσα από τη σχέση

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

* $\frac{dn}{dt}$ = ρυθμός μεταβολής mol ένωσης

CF= συντελεστής βαθμονόμησης

Πίνακας 3.4. Ένταση θραυσμάτων αερίων ενώσεων (% μεγίστου) και συντελεστής βαθμονόμησης (σε παρένθεση, σε mg/(A·s)), [46].

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		

Ο συντελεστής βαθμονόμησης διαφέρει για κάθε m/z και κάθε ένωση, διότι σχετίζεται με τον τρόπο ιονισμού κάθε ένωσης και την καταγραφή από τους ανιχνευτές σήματος έντασης. Στην ουσία συνδυάζει τις ενέργειες του φασματογράφου μάζας από την ένταση ρεύματος ξεχωριστά για κάθε m/z, με τη συχνότητα εισροής των αντίστοιχων θραυσμάτων στο χώρο ιονισμού. Μέσω αυτής της σχέσης, εξηγείται και η ομοιότητα των καμπυλών της έντασης του φασματογραφήματος με τη μορφή της καμπύλης της μεταβολής της μάζας του θερμογραφήματος. Ο συντελεστής βαθμονόμησης CF για κάθε ένωση υπολογίστηκε από την παραπάνω σχέση αλλά και σε συνδυασμό με την κλίση της καμπύλης m-Εμβ(I-t), ενώ λήφθηκαν υπόψιν και τυχόν σφάλματα της κλίσης:

$$n_{ολ} = CF * \int_{11}^{12} I * dt \quad \eta \quad CF = \frac{mol}{MB * E\mu\beta\alpha\delta\acute{o}(I, t)}$$

Με τον τρόπο αυτόν υπολογίστηκε ο συντελεστής βαθμονόμησης για τα εξής αέρια, H₂O για m/z=18, CO₂ για m/z=44, CO για m/z=28, [16].

Πίνακας 3.5 Συντελεστής βαθμονόμησης αερίων H₂O, CO₂, CO

	H₂O (m/z=18)	CO₂ (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, έγινε χρήση πρότυπων αερίων γνωστής συγκέντρωσης των ενώσεων που μελετήθηκαν και χρήση της εξής σχέσης, [16] :

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

*CF_X= ο συντελεστής βαθμονόμησης του εκάστοτε αερίου

I_X= η ένταση του ρεύματος στο φασματογράφημα του υπό βαθμονόμηση αερίου

CF_{CO₂}= ο συντελεστής βαθμονόμησης του CO₂

I_{CO₂}= η ένταση του ρεύματος στο φασματογράφημα του CO₂

C_X= η συγκέντρωση του αερίου βαθμονόμησης σε πρότυπο μίγμα με Αργό, (v/v%)

C_{CO₂}= η συγκέντρωση του CO₂ σε πρότυπο μίγμα με Αργό, (v/v%)

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλα τα πειράματα δόθηκε προσοχή ώστε να είναι ίδια, μεταξύ των πειραμάτων, η ροή των αερίων προστασίας και ατμόσφαιρας του θερμοζυγού, όπως επίσης σταθερή και ίδια η πίεση κενού στο φασματογράφο, καθώς και η θερμοκρασία στη γραμμή μεταφοράς και στη θερμαινόμενη πλάκα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων

4.1.1 Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση

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

Δείγμα	Υγρασία*	Πτητική Υλη	Μόνιμος Άνθρακας	Τέφρα
Ηλίανθος (ΗΛ)	7.4	73.0	20.0	7.0
Πευκοβελόνες (ΠΕ)	4.2	76.7	17.4	5.9
Υπολείμματα Βαμβακιού (ΒΑ)	9.7	75.4	15.7	8.9
Στέμφυλα (ΣΤΕ)	7	72.1	13.2	14.7
Λυματολάσπη (ΛΥΜ)	7.2	67.2	15.6	17.2
Πριονίδι (ΠΠΙ)	7.5	84.8	14.7	0.5
Αποβλητογενή καύσιμα (RDF)	2.5	85.0	0.05	15.0

*αεροξηρανθέν

Στον παραπάνω πίνακα παρουσιάζεται η προσεγγιστική ανάλυση των αρχικών δειγμάτων. Όπως παρατηρείται τα ποσοστά της πτητικής ύλης όλων των δειγμάτων είναι υψηλά (67.2%-85.0%), με την υψηλότερη τιμή να καταγράφεται για το RDF και το πριονίδι. Όσον αφορά το μόνιμο άνθρακα, ενώ σε όλα τα δείγματα κυμαίνεται από 13.2%-20.0% στο RDF εμφανίζει το μικρότερο ποσοστό, μόλις 0.05%. Για τα ποσοστά τέφρας των δειγμάτων, παρατηρείται το μικρότερο ποσοστό στο πριονίδι (0.5%), ακολουθούν οι πευκοβελόνες με (5.9%), ενώ η λυματολάσπη εμφανίζει την υψηλότερη τιμή (17.2%).

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

Δείγμα	C	H	N	S	O	Τέφρα	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
ΛΥΜ	42.4	6.7	8.1	1.7	23.9	17.2	22.8
ΠΠΙ	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

Ο Πίνακας 4.2 αναφέρεται στη στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων, καθώς και στη θερμογόνο δύναμή τους. Παρατηρείται ότι τα ποσοστά του άνθρακα (41.5% -52.9%) καθώς και του υδρογόνου (6.0%-8.3%) έχουν κοντινές τιμές στα διαφορετικά είδη αποβλήτων, με τα μικρότερα ποσοστά να εμφανίζονται στα υπολείμματα βάμβακος και τα υψηλότερα στο RDF. Επιπλέον, εξαιτίας του σημαντικού ποσοστού αζώτου σε ηλίανθο και στέμφυλα (2.6%) και του ιδιαίτερα υψηλού ποσοστού στην λυματολάσπη (8.1%), αναμένεται να υπάρξουν εκπομπές ενώσεων του αζώτου κατά τη θερμική επεξεργασία των δειγμάτων. Αντίθετα οι εκπομπές θείου αναμένονται χαμηλές, λόγω των χαμηλών ποσοστών θείου στα δείγματα (0.07%-0.45%) με εξαίρεση την λυματολάσπη.

Όσον αφορά τη θερμογόνο δύναμη των δειγμάτων, κυμαίνεται από 17.4 MJ/kg-30.9 MJ/kg, με τη χαμηλότερη τιμή να ανήκει στο πριονίδι, εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητας του σε οξυγόνο 46.9%, και την υψηλότερη στο RDF, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητάς του σε οξυγόνο (23.7), ενώ υψηλής σε άνθρακα (52.9%) και υδρογόνο (8.3%). Γενικά, η ΑΘΔ των δειγμάτων μας χαρακτηρίζεται υψηλή και μπορεί να συγκριθεί με την ΑΘΔ των γαιανθράκων χαμηλής τάξης.

4.1.2 Ορυκτολογική και Χημική Ανάλυση Τέφρας

Πίνακας 4.3 Ορυκτολογική ανάλυση τεφρών

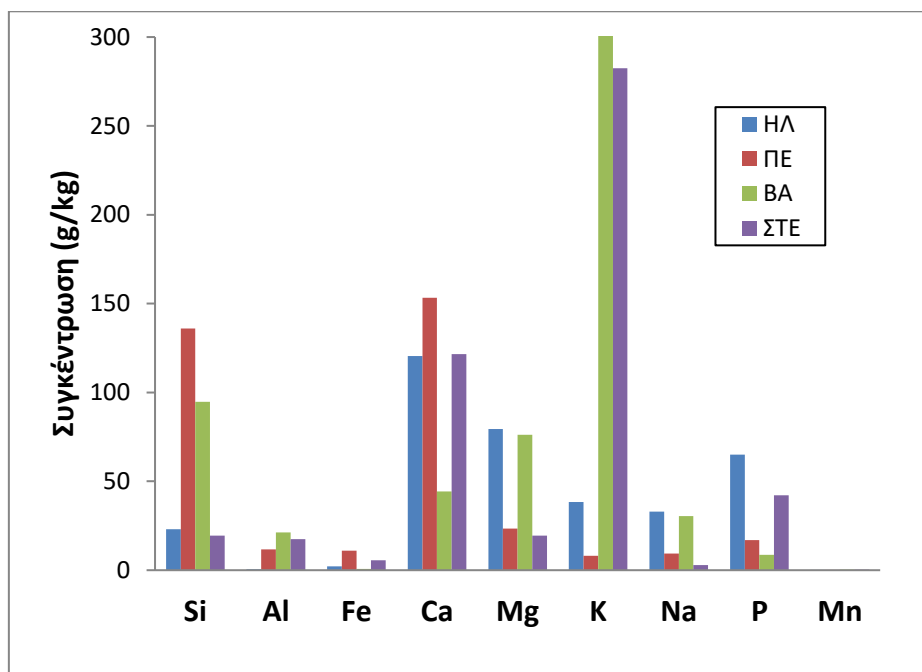
Ορυκτολογικές Φάσεις	ΗΛ	ΣΤΕ	ΒΑ	ΛΥΜ	RDF	ΠΠΙ	ΠΕ
Χαλαζίας (SiO_2)	+	+	++	+	+	++	+++
Ασβεστίτης (CaCO_3)	++	++	+	++	+	+++	+++
Περίκλαστο(MgO)	+		+				
Δολομίτης ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)	+	+	++			+	+
Συλβίτης (KCL)	+	+	+++			+	+
Αρκανίτης(K_2SO_4)		+++	++				
Αλβίτης($\text{Na,Ca}(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$)			+				
Βεξουβιανίτης ($\text{Ca}_{19}\text{Mg}_{0.85}\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.6}\text{Ti}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_8\text{Si}_{18}\text{O}_{78}\text{H}_{15.5}$)			+				
Φθοραπατίτης($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{0.94}\text{Cl}_{0.1}$)	++	+	+			+	
Ανυδρίτης (CaSO_4)		+		+	+		
Μαγνησιούχος Γουιτλοκίτης ($(\text{CaMg}_3)(\text{PO}_4)_2$)				+++			
Αφθιταλίτης($\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$)	+					+	+
Αιματίτης (Fe_2O_3)		+		++		+	
Αλίτης(NaCl)	+	+					+
Φαιρχιλντίτης ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$)	+	+		+		+	+
Τάλκης ($\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$)					+		
Μικροκλινής maximum ($\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$)		+			+		
Μαγνησίτης (MgCO_3)		+					
Στρουβίτης ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$)		+					
Δασωνίτης ($\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$)				+			
Κενεδύτης ($\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.52}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}$)				+			
Γμελινίτης ($\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_23\text{H}_2\text{O}$)				+			
Ενδεβεργίτης ($\text{Ca}(\text{Fe,Mg})(\text{SiO}_3)_2$)			+				
Σιδερίτης (FeCO_3)							+
Μοσχοβίτης ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$)							+

Από τις κρυσταλλικές μεταλλικές φάσεις των τεφρών του Πίνακα 4.3 μπορεί να παρατηρηθεί πως οι τέφρες των πευκοβελόνων, του πριονιδιού και των υπολειμμάτων βαμβακιού παρουσίασαν υψηλά ποσοστά χαλαζία (SiO_2). Επιπλέον, όλα τα είδη των τεφρών ήταν πλούσια σε ασβέστιο, το οποίο απαντήθηκε με τη μορφή κυρίως ασβεστίτη (CaCO_3) και σε χαμηλότερη περιεκτικότητα με τη

μορφή δολομίτη ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), ανυδρίτη (CaSO_4) και φαιρχιλντίτη ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$). Στην τέφρα της λυματολάσπης το ασβέστιο (Ca) κυριάρχησε με τη μορφή φωσφορικών αλάτων, όπως ο μαγνησιούχος γουιτλοκίτης ($\text{CaMg}_3(\text{PO}_4)_2$). Το κάλιο βρέθηκε με τη μορφή ανθρακικών και θεικών αλάτων, χλωριδίων και αστρίων υπό τη μορφή φαιρχιλντίτη, αρκανίτη (με τα στέμφυλα να έχουν την υψηλότερη περιεκτικότητα), συλβίτη (με τα υπολείμματα βάμβακος να έχουν την υψηλότερη περιεκτικότητα), αφθιταλίτη και μικροκλινούς σε χαμηλές περιεκτικότητες. Ο φώσφορος εντοπίστηκε, σε υψηλότερη ποσότητα με τη μορφή μαγνησιούχου γουιτλοκίτη στη λυματολάσπη, ενώ σε μικρότερες ποσότητες με τη μορφή φθοροαπατίτη στα δείγματα ηλίανθου, στέμφυλων, υπολειμμάτων βαμβακιού και πριονιδιού, καθώς και στρουβίτη στα στέμφυλα. Επιπλέον σημαντική ποσότητα μαγνησίου βρέθηκε στον ηλίανθο και στα υπολείμματα βαμβακιού, με τη μορφή περίκλαστου και δολομίτη. Τέλος εντοπίστηκε σίδηρος κυρίως στο λύμα με τη μορφή αιματίτη και κενεδύτη

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των τεφρών παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.1 και 4.2, για τα αγροτικά υπολείμματα και τα βιομηχανικά απόβλητα αντίστοιχα.

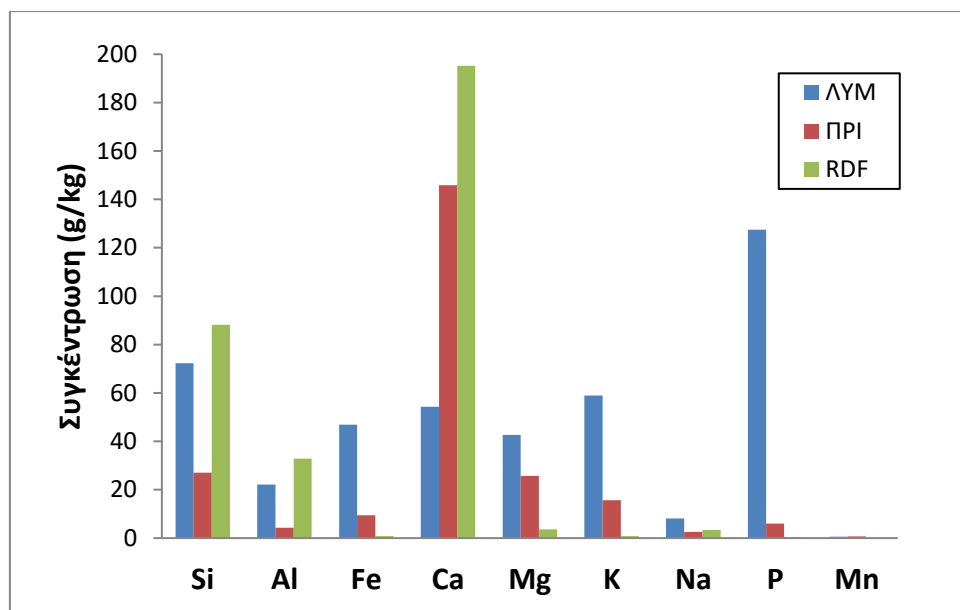
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1, υψηλή συγκέντρωση καλίου εντοπίζεται στα υπολείμματα βάμβακος και στα στέμφυλα, ακολουθεί το ασβέστιο για τις πευκοβελόνες, τον ηλίανθο και τα στέμφυλα, ενώ οι πευκοβελόνες έχουν σημαντική συγκέντρωση σε πυρίτιο.



Σχήμα 4.1 Χημική ανάλυση τεφρών αγροτικών και δασικών υπολειμμάτων σε κύρια στοιχεία

Από το Σχήμα 4.2 διακρίνεται η υψηλή συγκέντρωση του RDF σε ασβέστιο, καθώς και του πριονιδιού, ενώ το λύμα διακρίνεται για την υψηλότερη συγκέντρωση σε φώσφορο, κάλιο και σίδηρο, σε σχέση με τα άλλα δείγματα.

Όπως είναι διακριτό, η χημική ανάλυση επιβεβαίωσε την ορυκτολογική ανάλυση, επισφραγίζοντας την υψηλή περιεκτικότητα πολλών δειγμάτων σε θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη φυτών, όπως ασβέστιο, μαγνήσιο, κάλιο και φώσφορο, σε περίπτωση χρήσης των τεφρών ως βελτιωτικών εδάφους.



Σχήμα 4.2 Χημική ανάλυση τεφρών βιομηχανικών αποβλήτων σε κύρια στοιχεία

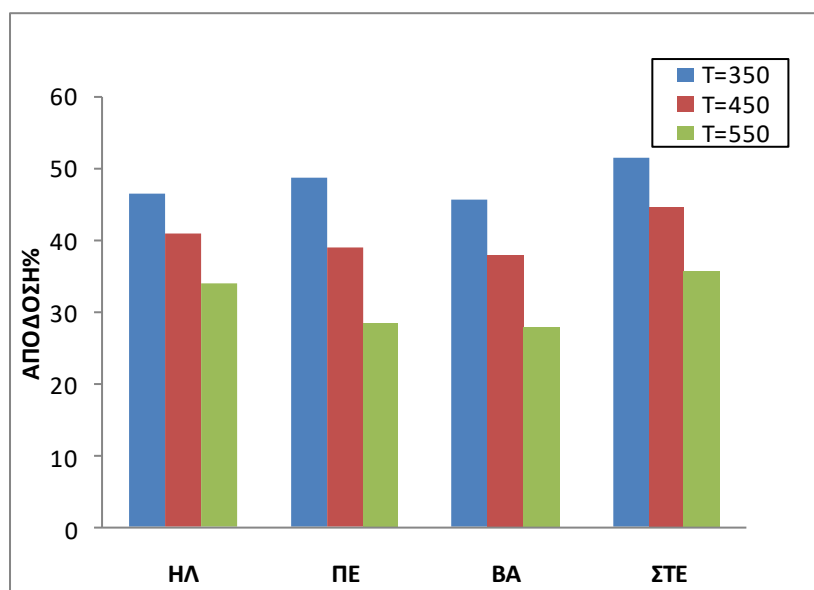
4.2 Απόδοση σε Προϊόντα Πυρόλυσης

4.2.1 Αρχικά Δείγματα

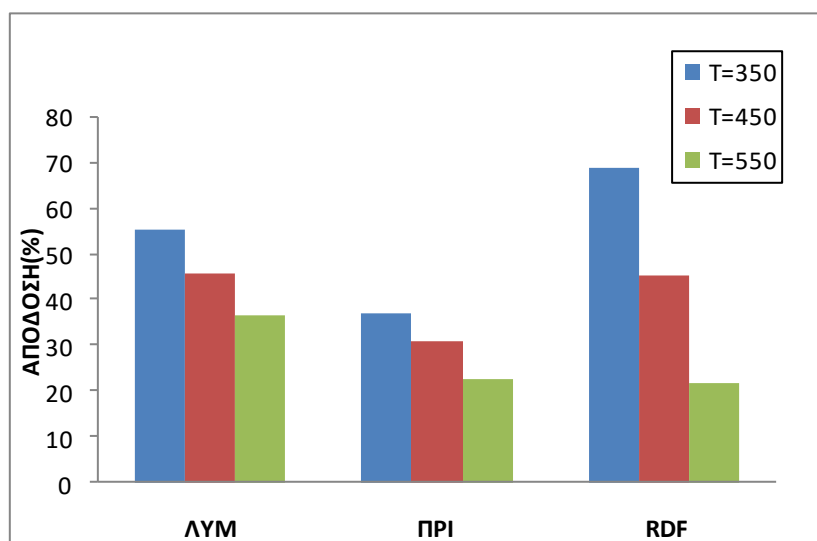
Στον Πίνακα 4.4 που ακολουθεί απεικονίζεται η απόδοση σε εξανθράκωμα, συμπύκνωμα και αέριο των αρχικών δειγμάτων των αγροτικών και βιομηχανικών αποβλήτων, συναρτήσει των θερμοκρασιών 350 °C, των 450 °C και των 550 °C μέσω της διεργασίας της πυρόλυσης. Με μια πρώτη ματιά, αυτό που παρατηρείται είναι ότι αυξάνοντας τη θερμοκρασία πυρόλυσης μειώνεται η απόδοση του εξανθρακώματος, ενώ αυξάνεται το ποσοστό του συμπυκνώματος και του αερίου. Η μείωση αυτή, όπως φαίνεται καθαρά στα Σχήματα 4.3 και 4.4, οφείλεται στην μεγαλύτερη αποσύνθεση των υλικών στις υψηλότερες θερμοκρασίες σε πτητικά συστατικά. Στους 350 °C παρατηρείται ότι τα ξυλώδη βιομαζικά υλικά, ηλίανθος, πευκοβελόνες και υπολείμματα βάμβακος, εμφάνισαν παρόμοια ποσοστά ως προς τα προϊόντα πυρόλυσής τους, με μικρές διαφορές. Με βάση τον Πίνακα 4.4, γενικά τόσο στις χαμηλές όσο και στις υψηλότερες θερμοκρασίες, η μεγαλύτερη απόδοση σε εξανθράκωμα αντιστοιχεί στη λυματολάσπη (36-55%), σε συμπύκνωμα αντιστοιχεί στο πριονίδι (51-58%), και σε αέριο στα στέμφυλα και το RDF (16% και 26%, αντίστοιχα).

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4 Απόδοση σε προϊόντα πυρόλυσης αρχικών δειγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας (% επί ξηρού)

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)								
	350			450			550		
	Βιοεξαν- θράκωμα	Συμπύκ- νωμα	Αέριο	Βιοεξαν- θράκωμα	Συμπύκ- νωμα	Αέριο	Βιοεξαν- θράκωμα	Συμπύκ- νωμα	Αέριο
ΗΛ	46.5	40.8	12.7	41.0	43.6	15.4	34.0	45.2	20.8
ΠΕ	48.7	39.6	11.7	39.0	48.2	12.8	28.3	56.3	15.4
ΒΑ	45.7	41.3	13.0	37.8	45.1	17.1	27.9	48.6	23.4
ΣΤΕ	51.5	32.6	15.9	44.6	39.0	16.4	35.7	45.2	19.1
ΛΥΜ	55.2	38.3	6.5	45.6	46.9	7.5	36.4	54.8	8.8
ΠΠΙ	36.8	50.8	12.4	30.7	53.2	16.1	22.7	57.7	19.6
RDF	68.7	17.1	14.2	45.0	35.5	19.5	21.9	51.9	26.2



Σχήμα 4.3 Απόδοση σε βιοεξανθράκωμα των αγροτικών και δασικών αποβλήτων συναρτήσει της θερμοκρασίας



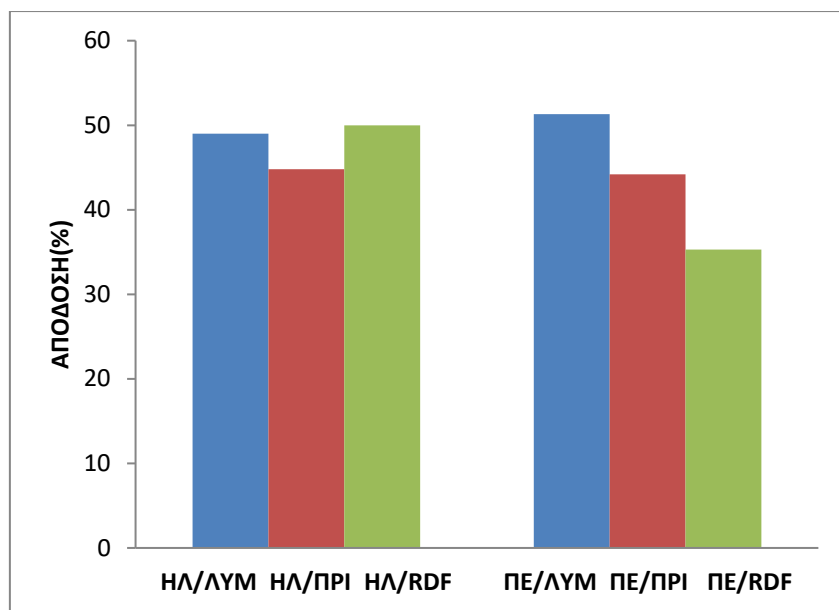
Σχήμα 4.4 Απόδοση σε βιοεξανθράκωμα των βιομηχανικών αποβλήτων συναρτήσει της θερμοκρασίας

Στον Πίνακα 4.5 που ακολουθεί απεικονίζεται η απόδοση σε εξανθράκωμα, συμπύκνωμα και αέριο των μίγμάτων των αγροτικών υπολειμμάτων με βιομηχανικά απόβλητα συναρτήσει των θερμοκρασιών 350 °C, 450 °C και 550 °C, μέσω της διεργασίας της πυρόλυσης. Οι τιμές των μίγμάτων κυμάνθηκαν μεταξύ των τιμών των εκάστοτε δύο συστατικών. Στα Σχήματα 4.5 και 4.6 απεικονίζεται η απόδοση του βιοεξανθρακώματος στους 350 °C, όταν προστίθενται στα αγροτικά υπολείμματα τα βιομηχανικά απόβλητα. Με μια πρώτη ματιά στον Πίνακα 4.5, φαίνεται ότι στους 350 °C, δηλαδή στις χαμηλές θερμοκρασίες, μεγαλύτερη απόδοση βιοεξανθρακώματος είχαν τα μίγματα αγροτικών υπολειμμάτων που περιείχαν ως βιομηχανικό απόβλητο το RDF, (48-55%), πλην του μίγματος πευκοβελόνες, που εμφάνισε μεγαλύτερη απόδοση εξανθρακώματος με βιομηχανικό απόβλητο το λύμα. Όσον αφορά το συμπύκνωμα, μεγαλύτερη απόδοση είχε ο

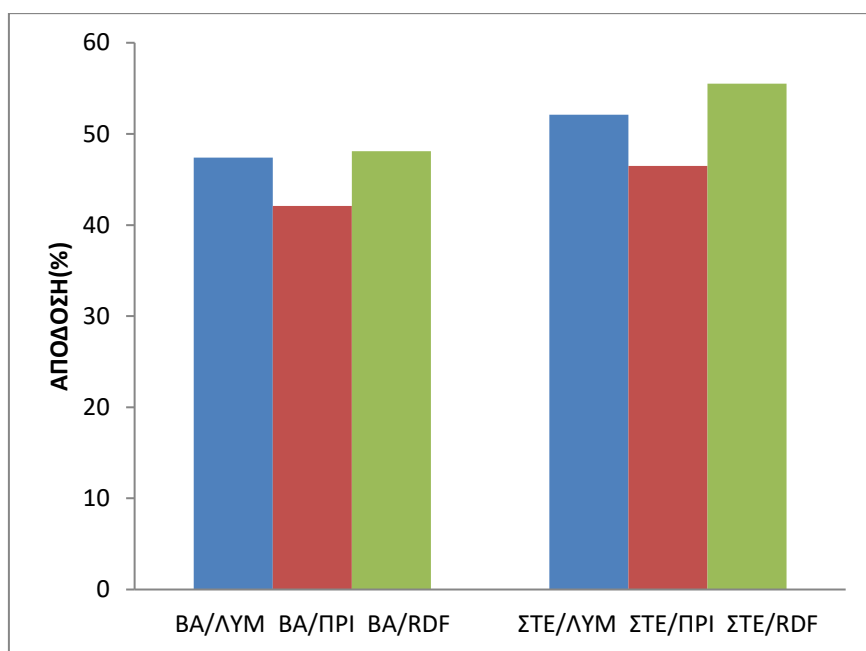
συνδυασμός αγροτικών υπολειμμάτων με το πριονίδι, (36-43%) ως βιομηχανικό απόβλητο, με εξαίρεση τις πευκοβελόνες, που εμφάνισαν σε συνδυασμό με το RDF την μεγαλύτερη απόδοση συμπυκνώματος. Τέλος, στις χαμηλές θερμοκρασίες, μεγαλύτερη απόδοση στο αέριο εμφανίστηκε στα μίγματα με τα βιομαζικά απόβλητα, είτε RDF είτε πριονίδι (14-17%). Στις υψηλές θερμοκρασίες, μεγαλύτερη απόδοση βιοεξανθρακώματος εμφάνισαν τα μίγματα αγροτικών υπολειμμάτων με το λύμα ως βιομηχανικό απόβλητο, μεγαλύτερη απόδοση συμπυκνώματος τα αγροτικά υπολείμματα με το RDF ως βιομηχανικό απόβλητο και τέλος, για το αέριο, μεγαλύτερη απόδοση εμφάνισαν τα αγροτικά υπολείμματα με μίγμα κυρίως πριονίδι.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5 Απόδοση σε προϊόντα πυρόλυσης μιγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας (% επί ξηρού)

Δείγμα	Θερμοκρασία(°C)								
	350			450			550		
	Βιοεξαν- θράκωμα	Συμπύκ- νωμα	Αέριο	Βιοεξαν- θράκωμα	Συμπύκ- νωμα	Αέριο	Βιοεξαν- θράκωμα	Συμπύκ- νωμα	Αέριο
ΗΛ/ΛΥ	49.0	40.8	10.2	37.9	45.8	16.3	34.6	47.8	17.5
ΗΛ/ΠΙ	44.8	42.7	12.5	38.7	47.6	13.7	32.3	48.4	19.3
ΗΛ/RDF	50.0	36.2	13.8	35.1	46.8	18.1	32.9	48.9	18.2
ΠΕ/ΛΥΜ	51.3	39.0	9.7	37.0	47.6	15.4	34.9	48.7	16.4
ΠΕ/ΠΙ	44.2	42.1	13.7	33.6	48.4	18.0	28.4	48.4	23.2
ΠΕ/RDF	35.3	54.0	10.7	32.2	46.7	21.1	30.1	48.8	21.1
ΣΤΕ/ΛΥΜ	52.1	34.6	13.2	40.3	42.5	17.2	39.2	42.5	18.3
ΣΤΕ/ΠΙ	46.5	36.2	17.3	39.0	41.1	19.9	35.5	43.5	24.0
ΣΤΕ/RDF	55.5	29.2	15.3	36.3	41.7	22.0	31.8	47.2	21.0
ΒΑ/ΛΥΜ	47.4	41.8	10.8	39.2	41.4	19.4	30.3	49.9	19.8
ΒΑ/ΠΙ	42.1	43.2	14.7	34.6	48.7	16.7	26.1	51.1	22.8
ΒΑ/RDF	48.1	36.3	15.6	33.1	44.9	22.0	25.9	49.5	24.6



Σχήμα 4.5 Απόδοση σε βιοεξανθράκωμα μιγμάτων ηλίανθου και πευκοβελόνων με βιομηχανικά απόβλητα σε θερμοκρασία 350 °C



Σχήμα 4.6 Απόδοση σε βιοεξανθράκωμα μιγμάτων υπολείμματος βάμβακος και στέμφυλων με βιομηχανικά απόβλητα σε θερμοκρασία 350 °C

4.3 Αναλύσεις Βιοεξανθρακωμάτων

4.3.1 Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση

Πίνακας 4.6 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων των αρχικών δειγμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	T (°C)	Οργανική ύλη	Τέφρα	C	H	N	S	O	H/C	O/C	N/C	ΑΘΔ (MJ/kg)
ΒΗΛ	350	84.9	15.1	57.2	3.7	2.9	0.09	21	0.78	0.28	0.04	20.8
	450	82.9	17.1	51	2.5	2	0.03	27.4	0.59	0.40	0.03	16.1
	550	78.4	21.6	47.2	1.5	1.4	-	28.3	0.38	0.45	0.03	13.4
ΒΠΕ	350	87.9	12.1	62.7	4.9	1.1	-	19.2	0.94	0.23	0.02	24.9
	450	84.9	15.1	62.9	3.2	1	-	17.8	0.61	0.21	0.01	22.7
	550	79.2	20.8	63.2	1.8	1	-	-	0.34	-	0.01	23.6
ΒΣΤΕ	350	71.5	28.5	51.7	4.7	3.2	-	11.9	1.09	0.17	0.05	21.7
	450	67	33	53.3	3	2.5	-	8.2	0.68	0.12	0.04	20.5
	550	61.8	38.2	54.6	1.6	2.2	-	3.4	0.35	0.05	0.03	19.7
ΒΒΑ	350	80.5	19.5	59.8	4.2	1.4	0.2	14.9	0.84	0.19	0.02	23.5
	450	76.5	23.5	62.9	2.9	1.1	0.06	9.5	0.55	0.11	0.01	23.6
	550	72.1	27.9	65.6	1.8	0.6	-	4.1	0.33	0.05	0.01	23.8
ΒΠΠΙ	350	98.6	1.4	68.4	4	-	-	26.2	0.70	0.29	-	24.4
	450	98.4	1.6	62.7	2.9	-	-	32.8	0.56	0.39	-	20.1
	550	97.8	2.2	56.3	2	-	-	39.5	0.43	0.53	-	15.6
ΒΡΔΦ	350	80.2	19.8	69.2	10.8	0.1	-	0.1	1.87	0.00	0.00	38.5
	450	66.7	33.3	52	6	0.1	-	8.6	1.38	0.12	0.00	24.6
	550	45.9	54.1	33.9	0.8	0.2	-	11	0.28	0.24	0.01	10.8
ΒΛΥ	350	68.8	31.2	43.3	3.8	8	0.4	13.3	1.05	0.23	0.16	16.7
	450	62.3	37.7	44.4	3	7.5	0.3	7.1	0.81	0.12	0.14	16.0
	550	55.8	44.2	45.2	2.1	7	0.2	1.3	0.56	0.02	0.13	17

Βάσει του παραπάνω Πίνακα 4.6, παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 350 °C έως τους 550 °C μειώνεται η οργανική ύλη των βιοεξανθρακωμάτων, ενώ το μικρότερο ποσοστό οργανικής ύλης αντιστοιχεί στα βιομηχανικά απόβλητα RDF στους 550 °C (45.9%) και το μεγαλύτερο ποσοστό στο πριονίδι στους 350 °C (98.6%). Τα βιοεξανθρακώματα είναι εμπλουτισμένα σε τέφρα σε σχέση με τα αρχικά δείγματα, (Πίνακας 4.1), το ποσοστό της οποίας είναι σε αποδεκτά επιπεδά για χρήση των βιοεξανθρακωμάτων ως βελτιωτικών εδάφους, [48, 49], με εξαίρεση τα βιοεξανθρακώματα των στέμφυλων, του RDF και της λυματολόασης που παρήχθησαν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες ή ίσες των 450 °C. Συγκρίνοντας την στοιχειακή ανάλυση των αρχικών δειγμάτων, (Πίνακας 4.2), με αυτή των βιοεξανθρακωμάτων, (Πίνακας 4.6), παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα των βιοεξανθρακωμάτων σε άνθρακα αυξήθηκε, ενώ σε υδρογόνο και οξυγόνο μειώθηκε σημαντικά, λόγω αντιδράσεων κυρίως αφυδάτωσης, αφυδροξυλίωσης ή και αποκαρβοξυλίωσης [50] κατά τη θερμική επεξεργασία της πυρόλυσης. Πτητικές ενώσεις αζώτου εκλύθηκαν σε μικρά ποσοστά στις υψηλότερες θερμοκρασίες 550°C. Για τα περισσότερα δείγματα, ο εμπλουτισμός με στοιχειακό άνθρακα με την αύξηση της

θερμοκρασίας και η μείωση των μοριακών λόγων H/C και O/C φανερώνει την ανάπτυξη σταθερών αρωματικών δεσμών, ευνοώντας την αποθήκευση άνθρακα κατά την εφαρμογή σε εδάφη [50, 51]. Για τα δείγματα ηλίανθου, πριονιδιού και RDF ο Πίνακας 4.6 δείχνει ότι κατά τη θερμική διάσπαση, αυξανομένης της θερμοκρασίας, εκλύθηκαν περισσότερες πτητικές ενώσεις άνθρακα-υδρογόνου από ότι άνθρακα-οξυγόνου. Η υψηλότερη μοριακή αναλογία N/C της λυματολάσπης, σε σχέση με τα άλλα δείγματα, δείχνει την αυξημένη ικανότητά της για παροχή θρεπτικού αζώτου στα φυτά κατά την εφαρμογή σε εδάφη. Τα βιοεξανθρακώματα των δειγμάτων ηλίανθου, πευκοβελόνων, υπολειμμάτων βάμβακος και πριονιδιού, έχοντας υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη, στοιχειακό άνθρακα και υδρογόνο και επομένως υψηλότερη θερμαντική ικανότητα, όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα, ενώ σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα και ποσοστά θείου και αζώτου, θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας μέσω διεργασιών καύσης και αεριοποίησης. Προσοχή πρέπει να δοθεί στις εκπομπές ενώσεων αζώτου από τα βιοεξανθρακώματα του ηλίανθου που παρήχθησαν σε θερμοκρασίες μικρότερες των 550 °C. Τα αποτελέσματα αυτά είναι παραπλήσια με βιβλιογραφικά δεδομένα για παρεμφερή δείγματα [50, 52, 53].

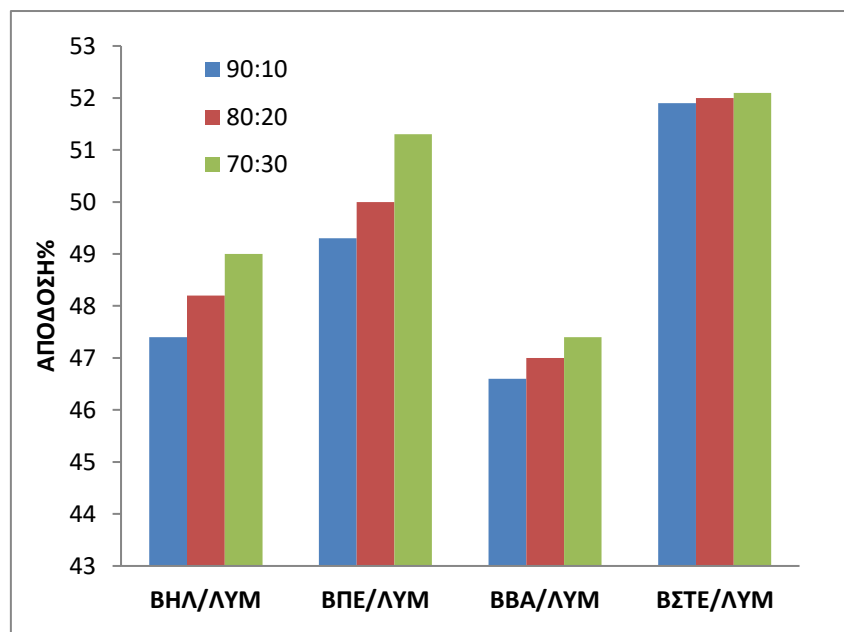
Όπως και στις αναλύσεις βιοεξανθρακωμάτων των αρχικών δειγμάτων, έτσι και στα βιοεξανθρακώματα των μιγμάτων (μίγματα σε αναλογία αγροτικού αποβλήτου/βιομηχανικού αποβλήτου 70:30) παρατηρείται μείωση την οργανικής ύλης με την αύξηση της θερμοκρασίας και αύξηση της τέφρας, με τις τιμές να κυμαίνονται ως επί το πλείστον μεταξύ των τιμών των εκάστοτε δύο συστατικών. Τα αντίστοιχα ισχύουν και για τη στοιχειακή ανάλυση των μιγμάτων, καθώς και για τις μοριακές αναλογίες. Σε όλα τα μίγματα του ηλίανθου, καθώς και σε αυτά που περιείχαν RDF, παρατηρείται ότι αυξανομένης της θερμοκρασίας εκλύθηκαν περισσότερες πτητικές ενώσεις άνθρακα-υδρογόνου από ότι άνθρακα-οξυγόνου.

Επειδή, όπως ειπώθηκε προηγουμένως, τη μεγαλύτερη απόδοση σε βιοεξανθράκωμα παρουσίασε η λυματολάσπη στους 350 °C, δημιουργήθηκαν μίγματα των αγροτικών και δασικών υπολειμμάτων με τη λυματολάσπη και σε άλλες αναλογίες εκτός από 70:30 και εξετάστηκαν οι ιδιότητες των βιοεξανθρακωμάτων που προέκυψαν.

Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζεται η απόδοση των βιοεξανθρακωμάτων των μιγμάτων των αγροτικών και δασικών υπολειμμάτων με το λύμα σε αναλογίες 90:10, 80:20, 70:30, σε θερμοκρασία πυρόλυσης 350 °C. Είναι διακριτό ότι στη μικρότερη αναλογία αγροτικών υπολειμμάτων με την υψηλότερη της λυματολάσπης (70:30) παρατηρείται η υψηλότερη απόδοση βιοεξανθρακωμάτων. Η αύξηση της απόδοσης από το μίγμα 90:10 στο μίγμα 70:30 κυμάνθηκε από 0.4% έως 4.1%.

Πίνακας 4.7 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων των μυγμάτων (%επί ξηρού)

Δείγμα	T °C	Οργανική ύλη	Τέφρα	C	H	N	S	O	H/C	O/C	N/C
ΒΗΛ/ΠΙΠΙ	350	88.7	11.3	61.4	4	2.5	0.05	20.8	0.78	0.25	0.03
	450	86.9	13.1	54.8	3	1.8	-	27.3	0.66	0.37	0.03
	550	84.4	15.6	48.5	1.7	1	-	33.2	0.42	0.51	0.02
ΒΗΛ/RDF	350	81.3	18.7	61.8	5.8	1.6	0.08	12	1.13	0.15	0.02
	450	73.2	26.8	52.7	2.9	2	-	15.6	0.66	0.22	0.03
	550	71.4	28.6	41.8	1.3	1	-	27.3	0.37	0.49	0.02
ΒΗΛ/ΛΥ	350	79.5	20.5	54.8	3.9	5.6	0.3	14.9	0.85	0.20	0.09
	450	72.1	27.9	50.8	2.8	3.8	0.2	14.5	0.66	0.21	0.06
	550	70.9	29.1	46.2	1.9	4.2	0.2	18.4	0.49	0.30	0.08
ΒΒΑ/ΠΙΠΙ	350	84.9	15.1	62.3	4.1	1.1	0.2	17.2	0.79	0.21	0.02
	450	81.3	18.7	62.8	2.9	1	0.06	14.5	0.55	0.17	0.01
	550	75.6	24.4	62.8	1.9	0.4	-	10.5	0.36	0.13	0.01
ΒΒΑ/RDF	350	77.7	22.3	64.5	6.2	1.3	0.1	5.6	1.15	0.07	0.02
	450	67.6	32.4	58.8	3.7	1.1	0.03	4	0.76	0.05	0.02
	550	58.6	41.4	56.1	1.5	0.5	-	0.5	0.32	0.01	0.01
ΒΒΑ/ΛΥ	350	76	24	54.6	3.9	4.2	0.4	12.9	0.86	0.18	0.07
	450	71	29	57.9	2.9	3.6	0.3	6.3	0.60	0.08	0.05
	550	64.4	35.6	59.6	1.9	2.4	0.08	0.4	0.38	0.01	0.03
ΒΠΕ/ΠΙΠΙ	350	90.3	9.7	64	4.3	1.2	-	20.8	0.81	0.24	0.02
	450	87.3	12.7	62.3	3	1	-	21	0.58	0.25	0.01
	550	84.9	15.1	61.1	1.9	1	-	20.9	0.37	0.26	0.01
ΒΠΕ/RDF	350	75.5	24.5	64.2	5.6	1	-	4.7	1.05	0.05	0.01
	450	73.2	26.8	60.2	4	1	-	8	0.80	0.10	0.01
	550	71.3	28.7	54.4	1.5	0.7	-	14.7	0.33	0.20	0.01
ΒΠΕ/ΛΥ	350	81.9	18.1	54.3	4	4.7	0.3	18.6	0.88	0.26	0.07
	450	74.9	25.1	55.1	3.1	4	0.2	12.5	0.68	0.17	0.06
	550	73.4	26.6	57.5	2	3.8	0.1	10	0.42	0.13	0.06
ΒΣΤΕ/ΠΙΠΙ	350	77.6	22.4	56.2	4.4	2.9	-	14.1	0.94	0.19	0.04
	450	73.2	26.8	56.7	2.8	2.6	-	11.1	0.59	0.15	0.04
	550	70.6	29.4	57	1.8	1.7	-	10.1	0.38	0.13	0.03
ΒΣΤΕ/RDF	350	73.4	26.6	56.4	5.9	2.5	-	8.6	1.26	0.11	0.04
	450	59.3	40.7	53.8	3.5	2	-	-	0.78	-	0.03
	550	53.5	46.5	50.3	1.4	1.7	-	0.1	0.33	0.00	0.03
ΒΣΤΕ/ΛΥ	350	70.4	29.6	49.1	4.3	5.1	0.3	11.6	1.05	0.18	0.09
	450	61.7	38.3	51.1	2.5	4.4	0.3	3.4	0.59	0.05	0.07
	550	60.6	39.4	51.9	1.7	4	0.2	2.8	0.39	0.04	0.07



Σχήμα 4.7 Απόδοση σε βιοεξανθράκωμα μιγμάτων αγροτικών και δασικών αποβλήτων με λυματολάσπη σε διάφορες αναλογίες και θερμοκρασία 350 °C

Ο Πίνακας 4.8 που ακολουθεί παρουσιάζει την προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση όλων των μιγμάτων στις τρεις διαφορετικές αναλογίες και στη θερμοκρασία των 350 °C. Όσο μειώνεται η αναλογία των αγροτικών υπολειμμάτων και αυξάνεται αυτή των βιομηχανικών αποβλήτων παρατηρείται μικρή μείωση της οργανικής ύλης και αύξηση της τέφρας. Επιπλέον, γίνεται αντιληπτό ότι, όσο λιγότερη ποσότητα λύματος εμπεριέχεται στο μίγμα, μειώνοντας δηλαδή τις αναλογίες από 30% σε 20% και 10% του βιομηχανικού αποβλήτου, τόσο αυξάνεται το ποσοστό του άνθρακα, του υδρογόνου και του οξυγόνου, ενώ μειώνεται το ποσοστό του αζώτου έως και 64%. Σε περίπτωση λοιπόν που τα βιοεξανθρακώματα προοριστούν για χρήση βελτιωτικών εδάφους, καλό θα ήταν να προτιμηθούν τα βιοεξανθρακώματα των μιγμάτων σε αναλογία 70:30.

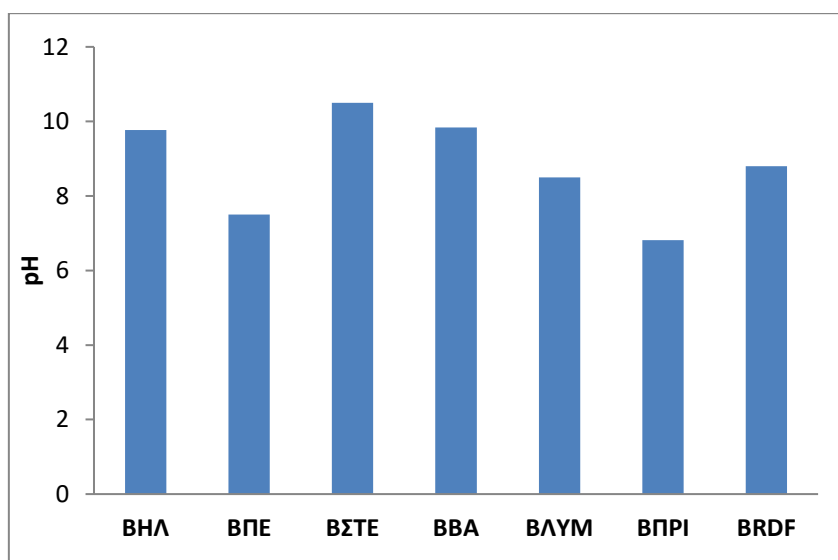
Πίνακας 4.8 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων των μιγμάτων σε διάφορες αναλογίες στους 350 °C (% επί ξηρού)

Δείγμα	Οργανική ύλη	Τέφρα	C	H	N	S	O
ΒΗΛ/ΛΥ 90:10 80:20 70:30	83.3	16.7	55.8	3.7	3.4	0.1	20.3
	81.7	18.3	54.4	3.7	3.9	0.2	19.5
	79.5	20.5	54.8	3.9	5.6	0.3	14.9
ΒΠΕ/ΛΥ 90:10 80:20 70:30	86.0	14.0	60.8	4.8	1.7	0.04	18.7
	84.1	15.9	58.8	4.7	2.4	0.1	18.1
	81.9	18.1	54.3	4.0	4.7	0.3	18.6
ΒΒΑ/ΛΥ 90:10 80:20 70:30	79.3	20.7	58.1	4.1	2.1	0.2	14.8
	78.2	21.8	52.1	4.1	2.7	0.2	19.1
	76.0	24.0	54.6	3.9	4.2	0.4	12.9
ΒΣΤΕ/ΛΥ 90:10 80:20 70:30	71.2	28.8	50.8	4.7	3.7	0.04	12.0
	71.0	29.0	50.0	4.5	4.1	0.09	12.3
	70.4	29.6	49.1	4.3	5.1	0.3	11.6

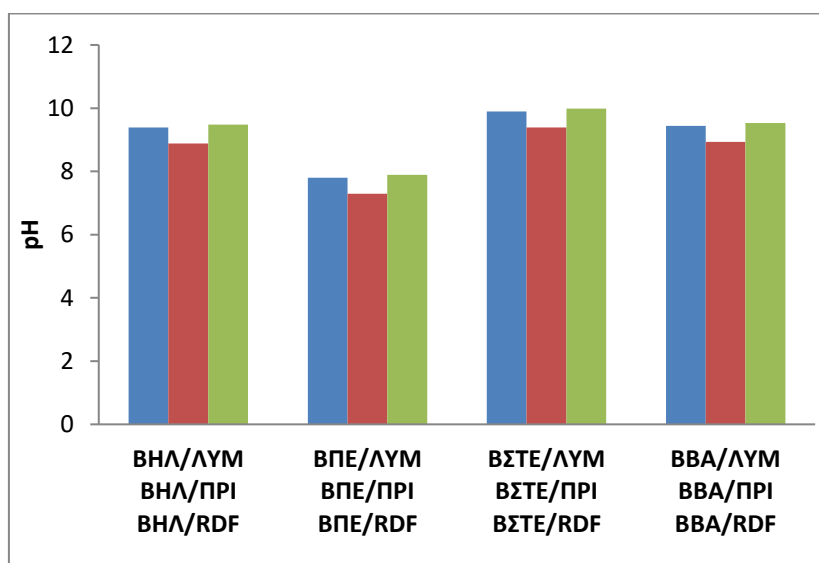
4.3.2 pH και Χημική Ανάλυση

Στα Σχήματα 4.8 και 4.9 που ακολουθούν παρατίθενται τα pH των εξανθρακωμάτων των δειγμάτων και τα pH των μιγμάτων τους. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι οι τιμές των μιγμάτων βρίσκονται ανάμεσα στις τιμές pH των αρχικών δειγμάτων. Από τα αγροτικά υπολείμματα εκείνο με το υψηλότερο pH ήταν τα στέμφυλα, ενώ από τα βιομηχανικά απόβλητα το RDF, επομένως ήταν αναμενόμενο και το μίγμα τους να ξεχωρίζει για το μεγαλύτερο pH.

Όλα τα βιοεξανθρακώματα των δειγμάτων είναι ουδέτερα έως βασικά, εξαιτίας των βασικών ενώσεων της τέφρας και το pH κυμαίνεται από 6.8-10.5 για τα σκέτα βιοεξανθρακώματα, Σχήμα 4.8, ενώ για τα μίγματά τους, από 7.3-10.0, Σχήμα 4.9. Οι τιμές του pH αυξάνουν με τη θερμοκρασία πυρόλυσης, εξαιτίας των ανόργανων συστατικών των οποίων αυξάνεται η συγκέντρωσή τους. Η χρήση όμως των βιοεξανθρακωμάτων είναι εκείνη που θα ορίσει και τη θερμοκρασία παραγωγής τους, διότι αν ο στόχος είναι τα βιοεξανθρακώματα να εναποτεθούν σε ευαίσθητα εδάφη και με χαμηλή αντίσταση στις αλλαγές του pH, τότε καλό θα ήταν το pH να είναι χαμηλότερο του 9.5, ή αν ο στόχος είναι να εναποτεθούν για μείωση οξύτητας του εδάφους, το pH πρέπει να είναι υψηλότερο, καθώς ευνοείται η μείωση της τοξικότητας, αποτρέποντας έτσι την εκχύλιση των βαρέων μετάλλων, [54, 55].

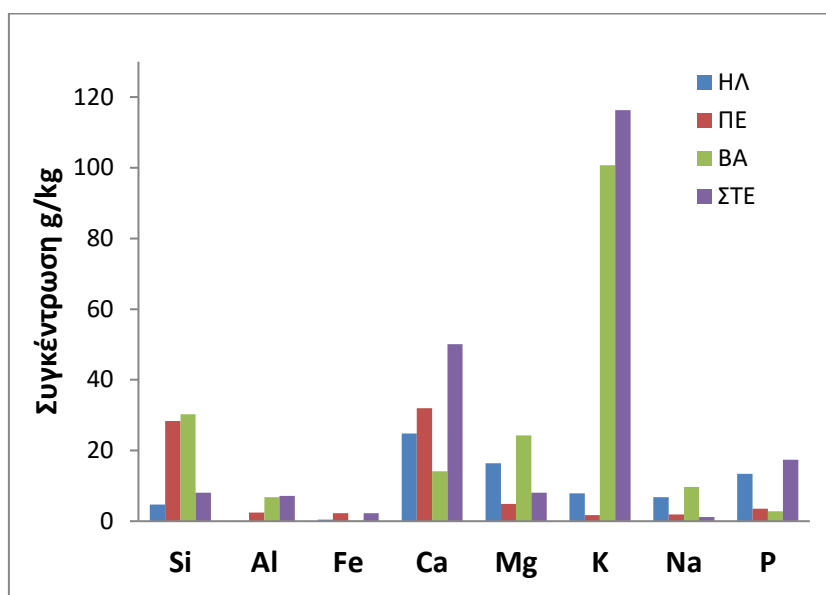


Σχήμα 4.8 pH βιοεξανθρακωμάτων μεμονωμένων δειγμάτων

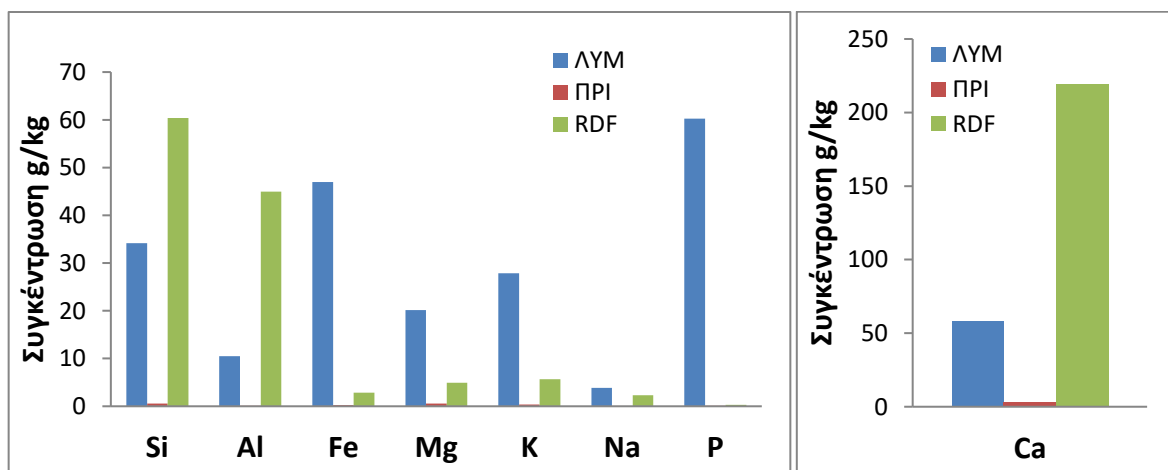


Σχήμα 4.9 pH βιοεξανθρακωμάτων μιγμάτων

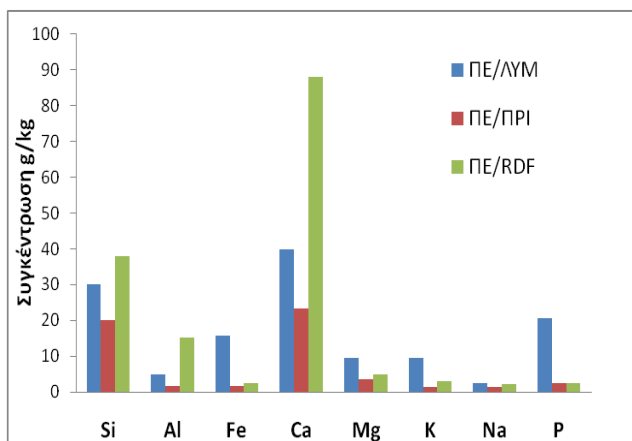
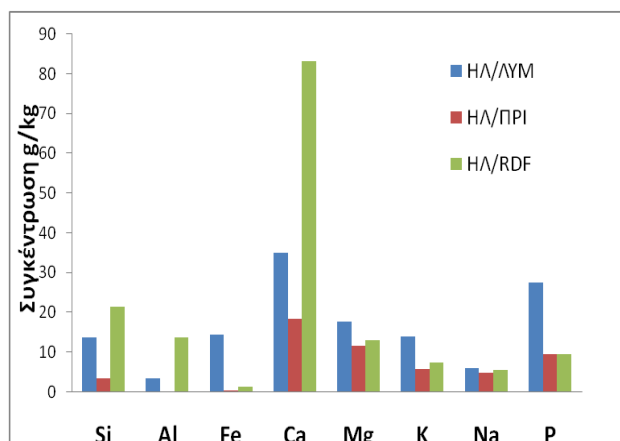
Στα παρακάτω Σχήματα 4.10 και 4.11 παρουσιάζεται η χημική ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων των αγροτικών υπολειμμάτων και των βιομηχανικών αποβλήτων, αντίστοιχα. Είναι αξιοσημείωτο από τα αγροτικά υπολείμματα, το ποσοστό καλίου που εμπεριέχεται στα στέμφυλα και το βαμβάκι, ενώ σημαντικά ήταν και τα ποσοστά και ασβεστίου, φωσφόρου και μαγνησίου, καθιστώντας τα πιθανά βελτιωτικά εδαφών, είτε σκέτα είτε σε μίγματα. Όσον αφορά τα βιομηχανικά απόβλητα, το RDF ξεχωρίζει για την υψηλή συγκέντρωσή του σε ασβέστιο, πυρίτιο και αργίλιο, ενώ το λύμα ξεχωρίζει για το υψηλό ποσοστό του σε φώσφορο, ασβέστιο, σίδηρο και κάλιο, καθιστώντας το αρκετά καλό για βελτιωτικό.



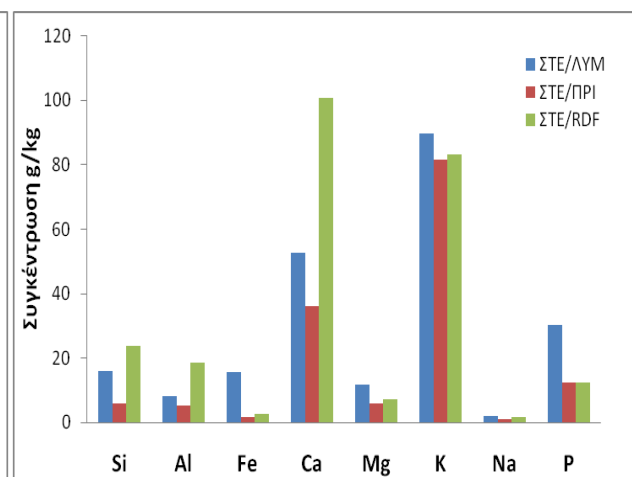
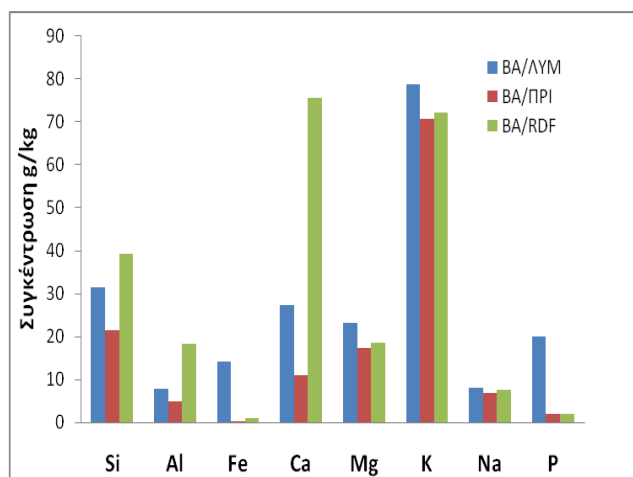
Σχήμα 4.10 Χημική ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων αγροτικών και δασικών αποβλήτων σε κύρια στοιχεία



Σχήμα 4.11 Χημική ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων βιομηχανικών αποβλήτων σε κύρια στοιχεία



Σχήμα 4.12 Χημική ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων μιγμάτων, ηλίανθου και πευκοβελόνων με βιομηχανικά απόβλητα σε κύρια στοιχεία



Σχήμα 4.13 Χημική ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων μιγμάτων, υπολειμμάτων βάμβακος και στέμφυλων με βιομηχανικά απόβλητα σε κύρια στοιχεία

4.4 Αναλύσεις Βιοελαίων

4.4.1 Φυσικοχημικές Αναλύσεις

Πίνακας 4.9 Φυσικοχημικές αναλύσεις βιοελαίων αρχικών δειγμάτων και μιγμάτων

Δείγμα	Ποσοστό ελαίου στο συμπύκνωμα(%)	Πυκνότητα d (g/cm ³)	Ιξώδες η ₅₀ (cP)	pH
ΗΛ	52.3	0.96	358.9	3.72
ΠΕ	53.7	0.95	7.9	3.12
ΒΑ	56.2	0.95	131.4	3.32
ΣΤΕ	51.6	1.01	381.1	6.10
ΛΥΜ	59.5	1.22	118.4	6.57
ΠΡΙ	50.8	0.94	1.5	2.23
RDF	56.0	1.4	124.3	3.25
ΗΛ/ΛΥΜ 90:10 80:20 70:30	53.0	0.96	250.0	4.1
	53.7	0.97	210.0	4.2
	54.5	0.98	175.7	4.3
ΠΕ/ΛΥΜ 90:10 80:20 70:30	54.3	0.92	16.9	3.6
	54.9	0.93	25.9	3.9
	55.4	0.93	33.1	4.2
ΒΑ/ΛΥΜ 90:10 80:20 70:30	56.5	0.95	129.0	3.47
	56.9	0.97	127.4	3.77
	57.2	0.98	125.3	3.89
ΣΤΕ/ΛΥΜ 90:10 80:20 70:30	52.5	1.0	197.0	6.17
	53.2	1.1	174.0	6.20
	54.0	1.16	143.0	6.32
ΗΛ/ΠΡΙ 70:30	54.5	0.94	177.0	3.27
ΒΑ/ΠΡΙ 70:30	54.6	0.95	95.2	2.93
ΒΑ/RDF 70:30	56.1	1.0	124.0	3.28
ΣΤΕ/ΠΡΙ 70:30	51.4	1.03	252.0	4.93
ΣΤΕ/RDF 70:30	52.9	1.07	196.9	5.24

Στον Πίνακα 4.9 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των βιοελαίων των δειγμάτων, αλλά και των μιγμάτων των αγροτικών υπολειμμάτων με τα βιομηχανικά απόβλητα και το λύμα σε διαφορετικές αναλογίες. Σε γενικές γραμμές, το ποσοστό του ελαίου στο συμπύκνωμα κυμαίνεται περίπου, για τα δείγματα και τα μίγματα, από 51% έως 60%, με πυκνότητα κοντά σε αυτή του νερού 0.92 g/cm³ έως 1.22 g/cm³. Όσον αφορά το ιξώδες, παρουσιάστηκαν μεγάλες διακυμάνσεις στις τιμές των δειγμάτων, με τη μεγαλύτερη τιμή ιξώδους να παρατηρείται στα στέμφυλα, 381.1 cP και στον ηλίανθο, 358.9 cP και τη μικρότερη στα υπολείμματα πεύκου, 7.9 cP και στο πριονίδι, 1.5 cP. Για τα μίγματα, χαμηλό είναι το ιξώδες στο συνδυασμό υπολειμμάτων πευκοβελόνων με το λύμα στις αναλογίες που μελετήθηκε, ενώ υψηλό ιξώδες εμφανίστηκε στα μίγματα στέμφυλων και ηλίανθου με τα βιομηχανικά απόβλητα, πριονίδι και λύμα. Τέλος, βασικό χαρακτηριστικό των βιοελαίων είναι η υψηλή οξύτητα που παρουσιάζουν εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας τους σε οργανικά οξέα και φαινόλες, με τις τιμές pH των δειγμάτων που μελετήθηκαν να είναι όξινης έως ελαφρώς όξινης [56, 57]. Το χαμηλότερο pH μετρήθηκε στο πριονίδι με τιμή 2.23, ενώ το υψηλότερο στα στέμφυλα και το λύμα, με τιμή 6.1 και 6.6 αντίστοιχα. Το pH των μιγμάτων κυμάνθηκε ανάμεσα σε αυτό των δύο συστατικών. Η οξύτητα στα βιοέλαια τα καθιστά εξαιρετικά διαβρωτικά για τα περισσότερα μέταλλα, εκτός του χαλκού και του ανοξείδωτου

ατσαλιού, επομένως είναι σχετικά δύσκολη η αποθήκευση και μεταφορά τους καθώς και η απευθείας χρήση τους σε μηχανές καύσης.

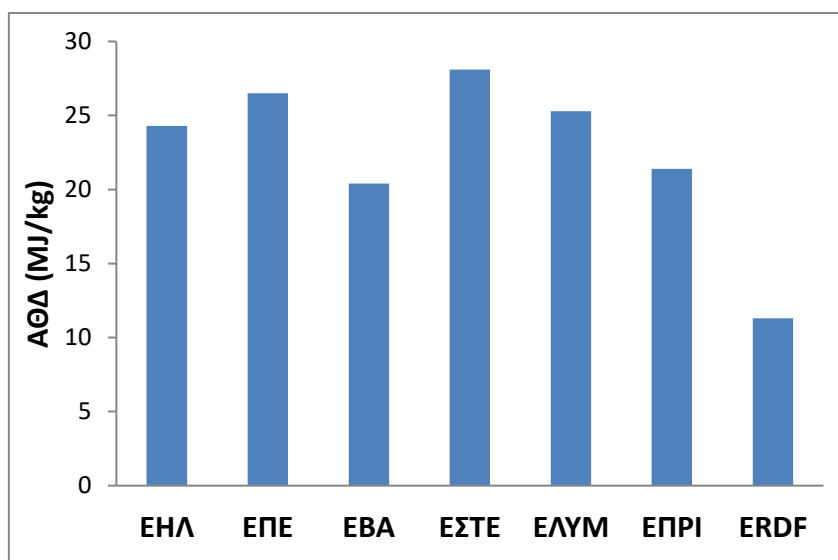
4.4.2 Στοιχειακή Ανάλυση και Θερμογόνος Δύναμη

Η στοιχειακή ανάλυση του βιοελαίου μπορεί να ποικίλλει σημαντικά, ανάλογα με το είδος βιομάζας από το οποίο προέρχεται και τις συνθήκες κατά τις οποίες σχηματίστηκε. Σχεδόν σε όλα τα δείγματα, το ποσοστό του άνθρακα ήταν μεγαλύτερο από 50%, εκτός του RDF που ήταν 41.9%. Το ποσοστό αζώτου ήταν πολύ υψηλό στα δείγματα λυματολάσπης, στέμφυλων, RDF και ηλίανθου, ενώ αυτό του θείου ήταν αμελητέο. Επίσης το ποσοστό οξυγόνου ήταν υψηλό σε όλα τα δείγματα, 29-50%, με τη μεγαλύτερη τιμή να αντιστοιχεί στο RDF, το οποίο σαν αποτέλεσμα είχε τη χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη, σε συνδυασμό με την χαμηλότερη συγκέντρωση άνθρακα και υδρογόνου. Παρ'όλα αυτά, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.14, η ανώτερη θερμογόνος δύναμη των βιοελαίων που μελετήθηκαν θεωρείται υψηλή και κυμάνθηκε από 20-28 MJ/kg (εκτός του RDF). Από τα μίγματα, υψηλή θερμογόνο δύναμη παρουσίασαν με βάση και το Σχήμα 4.15, τα μίγματα που περιείχαν λύμα, καθώς και το μίγμα στέμφυλων με πριονίδι.

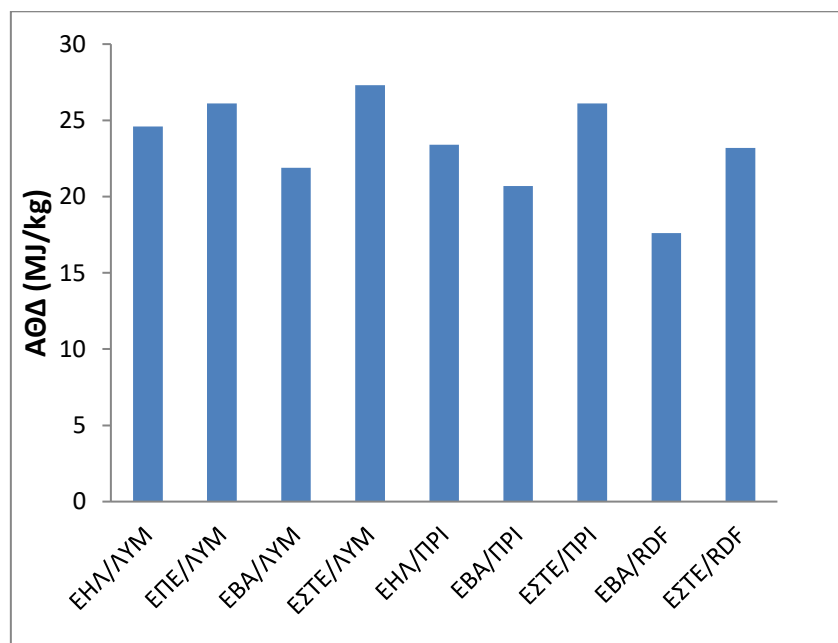
Πίνακας 4.10 Στοιχειακή ανάλυση βιοελαίων αρχικών δειγμάτων και μιγμάτων (%επί ξηρού)

Δείγμα	C	H	N	S	O	ΑΘΔ(MJ/kg)
ΗΛ	55.6	8.0	3.1	0.2	33.0	24.3
ΠΕ	58.0	8.8	1.2	-	31.9	26.5
ΒΑ	52.7	6.7	1.7	0.05	38.9	20.4
ΣΤΕ	57.1	9.8	4.0	0.2	28.9	28.1
ΛΥΜ	51.0	9.7	6.2	0.3	32.7	25.3
ΠΠΙ	51.7	7.8	0.1	-	40.4	21.4
RDF	41.9	4.2	3.9	-	50	11.3
ΗΛ/ΛΥΜ 90:10 80:20 70:30	55.1	8.2	3.4	0.2	33.1	24.4
	54.7	8.3	3.7	0.3	33	24.5
	54.2	8.5	4.1	0.2	33.0	24.6
ΠΕ/ΛΥΜ 90:10 80:20 70:30	57.3	8.9	1.7	0.03	32.1	26.4
	56.6	8.9	2.1	0.06	32.3	26.1
	55.9	9.1	2.7	0.1	32.2	26.1
ΒΑ/ΛΥΜ 90:10 80:20 70:30	52.5	7	2.1	0.1	38.3	20.9
	52.4	7.3	2.6	0.1	37.6	21.4
	52.2	7.6	3.0	0.1	37.0	21.9
ΣΤΕ/ΛΥΜ 90:10 80:20 70:30	56.5	9.8	4.2	0.2	29.3	27.8
	55.9	9.7	4.4	0.2	29.8	27.4
	52.2	9.8	4.7	0.2	30.1	27.3
ΗΛ/ΠΠΙ 70:30	54.5	7.9	2.2	0.1	35.3	23.4
ΒΑ/ΠΠΙ 70:30	52.4	7.0	1.2	0.04	39.3	20.7
ΒΑ/RDF 70:30	49.5	6.0	2.4	0.03	42.1	17.6
ΣΤΕ/ΠΠΙ 70:30	55.4	9.2	2.9	0.1	32.4	26.1
ΣΤΕ/RDF 70:30	52.5	8.2	4.0	0.0	35.2	23.2

Συμπερασματικά, εκείνο που επιδιώκεται είναι το βιοέλαιο να εμφανίζει χαμηλές τιμές αζώτου και θείου, ώστε να αποφευχθούν οι αντίστοιχες εκπομπές κατά τη χρήση του ως καύσιμο, και υψηλές τιμές υδρογόνου και άνθρακα, ενώ η τιμή της θερμογόνου δύναμης πρέπει να είναι εντός αποδεκτών ορίων για ενεργειακή αξιοποίηση. Εν κατακλείδι τα βιοέλαια δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας ως καύσιμα καθώς δεν πληρούν τις απαραίτητες προϋποθέσεις. Βέβαια, μέσα από κατάλληλες διεργασίες, τη φυσική αναβάθμιση και τη χημική, μπορεί η σύστασή τους να μεταβληθεί καθιστώντας ευκολότερη την ανάμιξή τους με τα συμβατικά καύσιμα.



Σχήμα 4.14 Ανώτερη θερμογόνος δύναμη βιοελαίων 350 °C αρχικών δειγμάτων



Σχήμα 4.15 Ανώτερη θερμογόνος δύναμη βιοελαίων 350 °C μιγμάτων

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δειγμάτων που μελετήθηκαν με βιβλιογραφικά δεδομένα, Πίνακας 4.11, παρατηρούμε ότι οι τιμές της πυκνότητας των βιοελαίων είναι παραπλήσιες, καθώς και το pH το οποίο είναι όξινο. Η θερμογόνος δύναμη των βιοελαίων αυτής της εργασίας είναι στο εύρος των βιβλιογραφικών δεδομένων, ενώ το ιξώδες είναι κατά κανόνα υψηλότερο, λόγω των διαφορετικών ειδών βιομάζας και συνθηκών της πυρόλυσης.

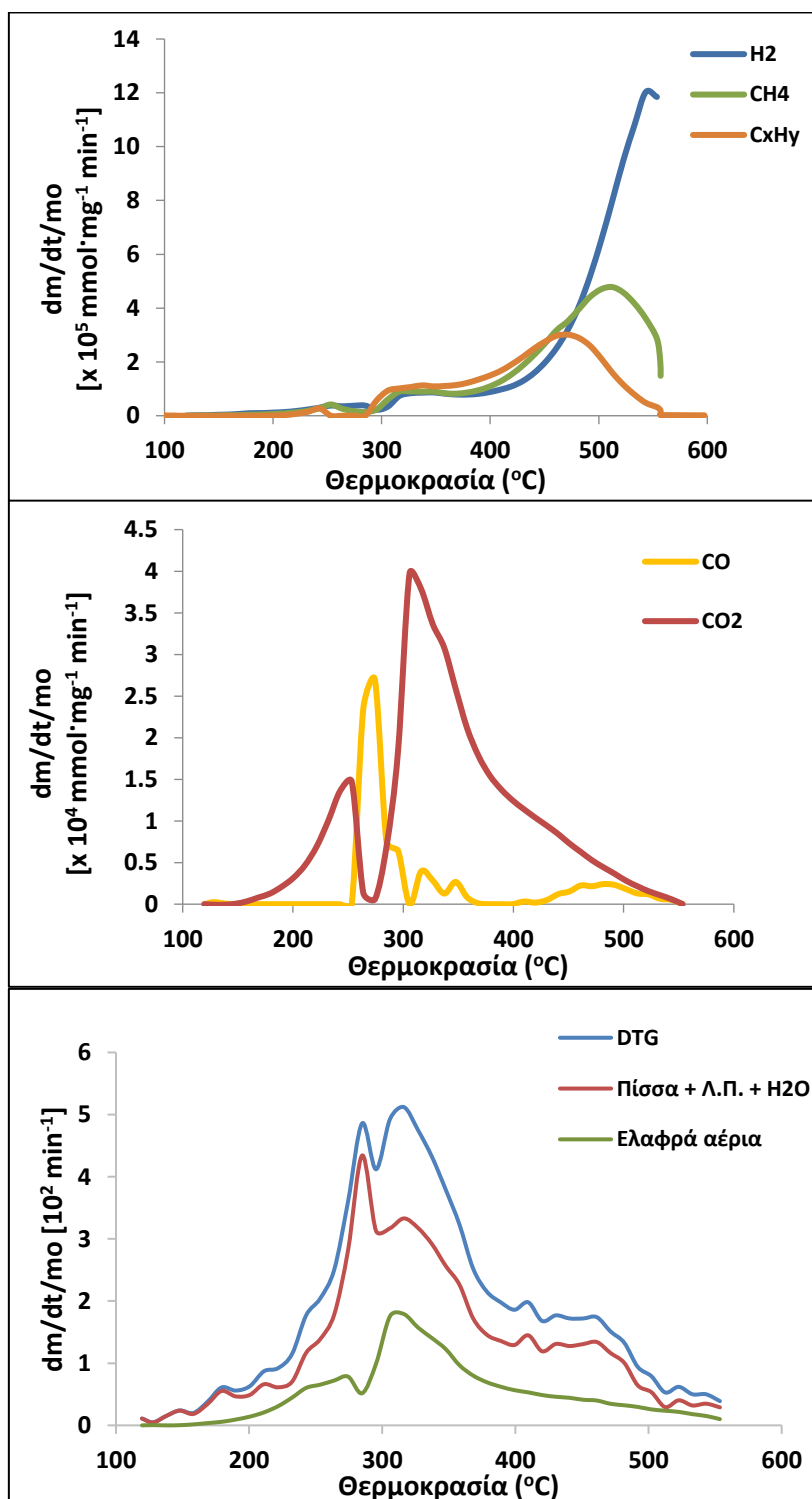
Γενικά, το υψηλό ιξώδες του βιοελαίου, λόγω των παραγώγων της λιγνίνης, η διαβρωτικότητα του, λόγω του χαμηλού του pH, το ποσοστό οξυγόνου που θεωρείται υψηλό, εν συγκρίσει με το πετρέλαιο, η περιεκτικότητά του σε νερό που μειώνει τη θερμογόνο δύναμη, και δυσκολεύει την ανάφλεξη, ενώ μειώνει το ρυθμό καύσης και τη θερμοκρασία αδιαβατικής φλόγας, αλλά και η χημική του αστάθεια με το χρόνο, με τη θερμοκρασία και την έκθεσή του στο φως καθιστούν δύσκολη τη χρήση του βιοελαίου ως καύσιμο. Για να βελτιωθεί η ποιότητα του βιοελαίου, απαιτείται η αναβάθμισή του είτε με φυσικές μεθόδους αναβάθμισης όπως, προσθήκη ύδατος ή διαλύτη στο βιοέλαιο, ή να γίνει διήθηση θερμού αερίου, είτε με χημικές μεθόδους. Στις χημικές ή καταλυτικές μεθόδους όπως ονομάζονται συμπεριλαμβάνονται, η καταλυτική διάσπαση, η καταλυτική υδροεπεξεργασία και η καταλυτική αναβάθμιση με ατμό [7].

Πίνακας 4.11 Φυσικοχημικές ιδιότητες δειγμάτων από βιβλιογραφία

Δείγμα	Συνθήκες	Πυκνότητα d (g/cm ³)	Ιξώδες η ₅₀ (cP)	pH	ΑΘΔ (MJ/kg)	Αναφορά
Άχυρο Ρυζιού	500°C 200°C/ min	-	-	2.98	5.8	58
Πριονίδι	450 °C Αστραπιαία πυρόλυση	1.2	21.6	2-3	16	59
Ελαιοκράμβη	500°C 7 °C/ min	0.99	37.6	-	36.4	60
Ξύλο	Αστραπιαία πυρόλυση	1.2	48-120	2.5	16-19	61
Βιομηχανικό Ξύλο	550°C 7 °C/ min	1.06	1.5		30	62
Πεύκο	500°C Αστραπιαία πυρόλυση		10	2.5	18	63
Πριονίδι	500°C Αστραπιαία πυρόλυση	1.25	26	4.3	28	64
Βαγάση Σταφυλιών	350-600 °C 10-50 °C/ min	0.99	22.8	-	33	65
Βαρύ Πετρέλαιο	Αστραπιαία πυρόλυση	0.94	180	-	40	7
ΗΛ,ΠΕ,ΒΑ,ΣΤΕ ΠΙΡΙ,RDF,ΛΥΜ	350 °C Αργή πυρόλυση 7 °C/ min	0.94-1.4	1.5-381	2.2-6.6	11.3-28	ΑΥΤΗ Η ΕΡΓΑΣΙΑ

4.5 Αναλύσεις Αερίων

4.5.1 Σύσταση



Σχήμα 4.16 Διαγράμματα TG-MS πυρόλυσης στέμφυλων.

Στο Σχήμα 4.16, παρουσιάζονται τα διαγράμματα TG-MS των στέμφυλων. Με μια πρώτη ματιά, είναι διακριτό ότι στις χαμηλές θερμοκρασίες, έως 350 °C υπήρχε μεγάλη παραγωγή πίσσας και νερού. Από τα μόνιμα αέρια σε αυτές τις θερμοκρασίες κυριαρχεί το διοξείδιο του άνθρακα και το μονοξείδιο, ενώ τα υπόλοιπα μόνιμα αέρια, υδρογόνο, μεθάνιο, καθώς και οι ελαφριοί υδρογονάνθρακες φαίνεται ότι εκλύονται σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 450 °C. Τα διαγράμματα των υπολοίπων δειγμάτων περιλαμβάνονται στο Παράρτημα.

Στον Πίνακα 4.12 που ακολουθεί, παρουσιάζεται σε Nm³/t ξηρής βιομάζας η ποσότητα των μόνιμων αερίων που παράγεται μέχρι τη θερμοκρασία 350 °C. Όπως παρουσιάστηκε προηγουμένως στο Σχήμα 4.16, τα κύρια προϊόντα ήταν το διοξείδιο του άνθρακα και το μονοξείδιο.

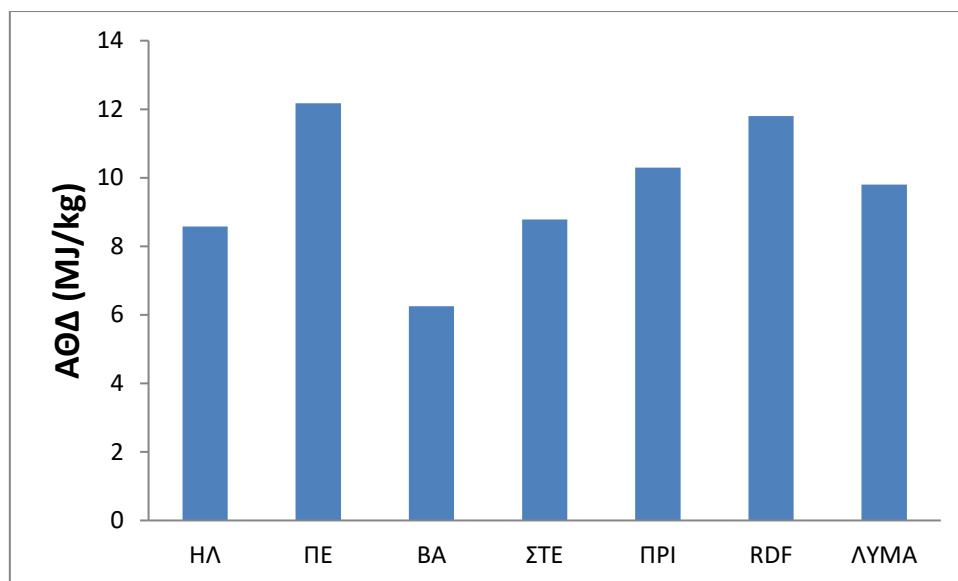
Πίνακας 4.12 Αθροιστική παραγωγή προϊόντων πυρόλυσης έως 350 °C (Nm³/t ξηρής βιομάζας).

ΔΕΙΓΜΑ	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	C _x H _y
ΗΛ	23.08	4.15	2.22	0.47	1.58
ΠΕ	2.8	18.2	0.29	0.06	0.17
ΒΑ	25.6	4.1	1.6	0.26	1.14
ΣΤΕ	59	95	1	2	1
ΠΠΙ	14	8	1	0.3	1
RDF	0.14	0.1	0.006	0.0003	0.01
ΛΥΜΑ	4.65	5.1	0.26	0.1	0.27

Πίνακας 4.13 Παραγωγή προϊόντων πυρόλυσης κατ'όγκον έως 350 °C (mol%).

ΔΕΙΓΜΑ	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	C _x H _y
ΗΛ	71.32	14.71	7.35	1.47	5.15
ΠΕ	12.02	85.34	1.20	0.24	1.20
ΒΑ	75.76	15.15	5.3	0.76	3.03
ΣΤΕ	36.4	60.7	1.0	1.0	0.8
ΠΠΙ	54.9	30.6	10.5	1.1	3.0
RDF	38.2	51.0	5.1	1.3	4.5
ΛΥΜΑ	37.4	56.1	2.8	1.9	1.9

Στον Σχήμα 4.17, δίνεται ο υπολογισμός της ανώτερης θερμογόνου δύναμης των αερίων πυρόλυσης που εκλύθηκαν μέχρι τους 350 °C, η οποία υπολογίστηκε με βάση την κατ'όγκον σύσταση του αερίου που φαίνεται στον Πίνακα 4.13. Όπως είναι διακριτό και από το Σχήμα 4.17, η μεγαλύτερη θερμογόνος δύναμη αντιστοιχεί στις πευκονελόνες, ενώ η μικρότερη θερμογόνος δύναμη αντιστοιχεί στα υπολείμματα βάμβακος. Το εύρος της θερμογόνου δύναμης κυμάνθηκε από 6.25 MJ/m³ έως 12.17 MJ/m³ και θεωρείται ικανοποιητική, με βάση τις βιβλιογραφικές αναφορές για τις απαιτήσεις θέρμανσης της διεργασίας της πυρόλυσης [7, 66].



Σχήμα 4.17 Ανώτερη θερμογόνοος δύναμη αερίων πυρόλυσης 350 °C

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Όλα τα δείγματα των αγροτικών, δασικών και βιομηχανικών αποβλήτων που μελετήθηκαν ήταν πλούσια σε πτητικά συστατικά, (67.2- 85%) με χαμηλό έως μέτριο ποσοστό τέφρας (0.5-17.2%) και ΑΘΔ πολύ ικανοποιητική από 17-31 MJ/kg. Οι εκπομπές αζωτούχων ενώσεων κατά τη θερμική επεξεργασία των δειγμάτων αναμένονται υψηλές στον ηλίανθο, στα στέμφυλα (N=2.6% κ.β) και στη λυματολάσπη (N=8.1% κ.β). Οι εκπομπές θείου αναμένονται πολύ χαμηλές.
- Αυξάνοντας τη θερμοκρασία πυρόλυσης από 350 °C έως τους 550 °C μειώθηκε η απόδοση σε βιοεξανθράκωμα, ενώ αυξήθηκε το ποσοστό του συμπυκνώματος και του αερίου. Η μεγαλύτερη απόδοση σε βιοεξανθράκωμα αντιστοιχεί στη λυματολάσπη (36-55%), σε συμπύκνωμα αντιστοιχεί στο πριονίδι (51-58%) και σε αέριο στα στέμφυλα και στο RDF (16% και 26%, αντίστοιχα)
- Με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, στα περισσότερα δείγματα παρατηρήθηκε εμπλουτισμός σε στοιχειακό άνθρακα και μείωση των μοριακών λόγων H/C και O/C, γεγονός που φανερώνει την ανάπτυξη σταθερών αρωματικών δεσμών. Επιπλέον, τα βιοεξανθράκωματα εμπλουτίστηκαν σε τέφρα και το pH ήταν βασικό, εξαιτίας των βασικών ενώσεων της τέφρας. Τα στέμφυλα και τα υπολείμματα βάμβακος εμφάνισαν αξιοσημείωτα ποσοστά καλίου, αλλά και ασβεστίου, φώσφορου και μαγνησίου, καθιστώντας τα πιθανά για βελτιωτικά εδάφους. Τα βιοεξανθράκωματα του ηλίανθου, των πευκοβελόνων, των υπολειμμάτων βάμβακος και του πριονιδιού, έχοντας υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη, σχετικά χαμηλή σε τέφρα και χαμηλά ποσοστά θείου και αζώτου, θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας μέσω διεργασιών καύσης και αεριοποίησης.
- Από τις χημικές αναλύσεις των μιγμάτων των αγροτικών και δασικών αποβλήτων με τα βιομηχανικά απόβλητα διαπιστώθηκε ότι σε περίπτωση που τα βιοεξανθράκωματα προοριστούν για χρήση βελτιωτικών εδάφους καλό θα ήταν να προτιμηθούν μίγματα των αγροτικών και δασικών αποβλήτων με την λυματολάσπη σε αναλογία 70:30.
- Η πυκνότητα των βιοελαίων που παράχθηκαν κατά την πυρόλυση κυμάνθηκε από 0.92-1.22 g/cm³, ενώ το pH ήταν όξινο έως ελαφρώς όξινο 2.2-6.6. Το ιξώδες κυμάνθηκε σε μεγάλο εύρος, με τη μικρότερη τιμή να ανήκει στο πριονίδι 1.5 cP και την υψηλότερη στα στέμφυλα, 381.1cP. Η θερμογόνος δύναμη των βιοελαίων, 20-28 MJ/kg, θεωρείται αρκετά υψηλή. Οι τιμές των παραπάνω ιδιοτήτων ήταν στο εύρος των βιβλιογραφικών αναφορών, με εξαίρεση τις τιμές του ιξώδους του ηλίανθου και των στέμφυλων, που ήταν υψηλότερες.
- Κατά την πυρόλυση των δειγμάτων στη θερμοκρασία των 350 °C τα αέρια που κυριάρχησαν ήταν το διοξείδιο του άνθρακα και το μονοξείδιο του άνθρακα, ενώ τα υπόλοιπα μόνιμα αέρια, υδρογόνο, μεθάνιο καθώς και οι ελαφριοί υδρογονάνθρακες φάνηκε να εκλύονται σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 450 °C. Η θερμογόνος δύναμη των αερίων κυμάνθηκε από 6.2 MJ/m³, με την τιμή αυτή να αντιστοιχεί στα υπολείμματα βάμβακος, έως 12.2 MJ/m³, με την τιμή αυτή να αντιστοιχεί στις πευκοβελόνες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Bjorn Zethraeus, Bioenarea, Linnaeus University, Οδηγός BISYPLAN.
2. Grammelis P, Basinas, Malliopoulou A, Sakellariopoulos G, Pyrolysis kinetics and combustion characteristics of waste recovered fuels, Fuel, vol. 88, p.195–205, 2009.
3. <http://eubionet.net/>
4. Panoutsou P, Eleftheriadis J, Nikolaou A, Biomass supply in EU27 from 2010 to 2030, Energy Policy, vol. 37, p. 5675–5686, 2009.
5. Wright et.al, Biomass Energy Data Book Edition 2, US Department of Energy, 2009.
6. Eurostat 2014 <http://tinyurl.com/zxjw3ax>
7. Βάμβουκα Δ, Βιομάζα, Βιοενέργεια & Περιβάλλον, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2009.
8. FAO. State of the World's Forests. www.fao.org
9. Hoogwijk M, Faaij A, R. van den Broek, Berndes G, Gielen D, Turkenburq W, Exploration of the Ranges of the Global Potential of Biomass for Energy, Biomass and Bioenergy, vol. 25, p. 119, 2003.
10. Smeets E, Faaij A, Bioenergy Potentials from Forestry in 2050, Climate Change, vol. 81(3-4), p. 353, 2007.
11. Boukis I, Vassilakos N, Kontopoulos G, Karellas S, Policy plan for the use of biomass and biofuels in Greece, Part I: Available biomass and methodology, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 13, p. 971–985, 2009.
12. Ericsson K, Nilsson L, Assessment of the Potential Biomass Supply in Europe Using a Resource-Focused Approach, Biomass and Bioenergy, vol. 30, p. 1–15, 2006.
13. CRES. An Overview of the Greek Energy Market, 2002
14. <http://tinyurl.com/ozytsf6>
15. Αραβώσης Κ, Διαχείριση Απορριμμάτων στην Ελλάδα-Παρόν και Μέλλον, Ημερίδα Ενεργειακής Αξιοποίησης Αποβλήτων στο Πλαίσιο μιας Ολοκληρωμένης Αειφόρου Διαχείρισης, ΕΜΠ, 2016.
16. Σφακιωτάκης Σ, Μελέτη για την Αξιοποίηση των Στερεών Αγροτικών Αστικών και Βιομηχανικών Αποβλήτων της Κρήτης για Παραγωγή Ενέργειας - Θερμικές και Κινητικές Αναλύσεις, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, 2016.
17. Serdar Yaman, Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, Energy Conversion and Management, vol. 45, p. 651-671, 2004.
18. Raquel Escrivani Guedes, Aderval S. Luna, Alexandre Rodrigues Torres, Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis : A review, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 129, p. 134-149, 2018.
19. <http://appsso.eurostat.ec.europa.eu./nui/show.do>
20. Evans R.J, Milne T.A, Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass 1. Fundamentals, Energy and Fuels 1(2), p. 123, 1987.
21. Czernik S, Storage of Biomass Pyrolysis Oils, Proceedings of Biomass Pyrolysis Oil Properties and Combustion Meeting, Estes Park, CO, p. 67, 1994.
22. Diebold J.P, Scahill J.W, Czernik S, Phillip S.D, Feik C.J, Progress in the production of Hot Gas Filtered Bio-Crude Oil at NREL, Bio-oil Production and utilization, Proceedings of the 2nd EU/Canada Workshop on Thermal Biomass Processing, Newbury, UK, p. 66, 1996.
23. Diebold J.P, Bridgwater A.V, Overview of Fast Pyrolysis of Biomass for the Production of Liquid Fuels. In: Bridgwater A.V, Boocock G.B, Editors, Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Blackie Academic and Professional, U.K. p. 5, 1997.
24. Klass D.L, Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals, Academic Press, p. 225, 1998.

25. White J, Catallo J, Legendre B., Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 91, p. 1–33, 2011.
26. Collard F.X, Blin J, A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 38, p. 594–608, 2014.
27. Patrick Brassard, Stephane Godbout, Vijaya Raghavan, Soil biochar amendment as a climate change mitigation tool: Key parameters and mechanisms involved, *Journal of Environmental Management*, vol. 181, p. 484–497, 2016.
28. Diebold J.P, The Cracking of Depolymerised Biomass Vapors in a Continuous Tubular Reactor, Thesis T-3007, Colorado School of Mines, CO, 1985.
29. Zanzi R, Sjostrom K, Bjornbom E, Rapid High-Temperature Pyrolysis of Biomass in a Free-Fall Reactor, *Fuel* 7, p. 545, 1996.
30. Demirbas A, Effect of Temperature and Particle Size on Biochar Yield from Pyrolysis of Agricultural Residues, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 72, p. 243, 2004.
31. Numazawa S, Girard P, Mouras S, Rousset P, Changes in Charcoals and By-Products Characteristics Through Pressurized Pyrolysis, *Proceedings of the 10th European Conference on Biomass for Energy and Industry*, Wurzburg, p. 1806, 1998.
32. Antal M.J, Allen S.G, Dai X, Shimizu B, Tam M.S, Gronli M, Attainment of the Theoretical Yield of Carbon from Biomass, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, p. 4024, 2000.
33. Krutof A, and Hawboldt K, Blends of pyrolysis oil, petroleum, and other bio-based fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 59, p. 406–419, 2016.
34. Makarfi Isa Y, and Ganda E. T, Bio-oil as a potential source of petroleum range fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, p. 69–75, 2018.
35. Gollakota A. R. K, Reddy M., Subramanyam M. D, Kishore N, A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil. *Renewable and Sustainable Energy Review*, vol. 58, p. 1543–1568, 2016.
36. Pattiya A, Fast pyrolysis. *Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications*. Elsevier Ltd, 2018.
37. Waqas M, Aburizaiza A. S, Miandad R, Rehan M, Barakat M. A, Nizami A. S, Development of biochar as fuel and catalyst in energy recovery technologies. *Journal of Cleaner Production*, vol. 188, p. 477–488, 2018.
38. Qian K, Kumar A., Zhang H, Bellmer D, Huhnke R, Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 42, p. 1055–1064, 2015.
39. Verheijen F, Jeffery S., Bastos A. C, Van der Velde M, Diafas I, Biochar application to soils. A critical scientific review of effects on soil properties, processes, and functions. EUR 24099 EN, Office for the Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 2010.
40. Qambrani N. A, Rahman M. M, Won S., Shim S., Ra C, Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 79, p. 255–273, 2017.
41. Spokas K.A, Reicosky D.C, Impact of sixteen different biochars on soil greenhouse gas production, *Annals of Environmental Science*, vol. 3, p. 179–193, 2009.
42. Augustenborg C.A, Hepp S, Kammann C, Hagan D, Schmidt O, Müller C, Biochar and earthworm effects on soil nitrous oxide and carbon dioxide emissions, *Journal of Environmental Quality*, vol. 41, p. 1203–1209, 2012.
43. Αγραφιώτη Εβίτα, Παραγωγή Εξανθρακώματος από Βιομάζα για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές, Χανιά, 2014.

44. Ahmad M, Rajapaksha A.U, Lim E.J, Zhang M, Bolan N, Mohan D, Vithanage M, Sang Soo Lee S.S, Ok Y.S, Biochar as a Sorbent for Contaminant Management in Soil and Water: A Review, *Chemosphere*, vol. 99, p. 19–33, 2014.
45. Fernanda R Oliveira, Environmental Application of Biochar: Current Status and Perspectives, 2017.
46. Demirbas MF, Microalgae as a feedstock for biodiesel, *Energy Educ. Sci Technol Part A*, vol. 25, p. 31-43, 2010.
47. 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, vol. 7, Issue 2, April 2019.
48. Steenari BM, Lindqvist O. Stabilisation of biofuel ashes for recycling to forest soil. *Biomass and Bioenergy*, vol. 13 (1), p. 39-50, 1997.
49. Vamvuka D, Sfakiotakis S, Ash disposal impacts from co-firing lignite and agricultural prunings in Crete”, *Proceedings of the International Symposium on Green Chemistry for Environment and Health, Mykonos*, vol. 1-6, p. 27-29 September, 2010.
50. Alburquerque J, Sánchez M, Mora M. Barrón V. Slow pyrolysis of relevant biomasses in the Mediterranean basin. Part 2. Char characterization for carbon sequestration and agricultural uses. *J Clean Prod*, vol. 120, p. 191–7, 2014.
51. Yuan H, Lu T, Huang H, Zhao D, Kobayashi N, Chen Y. Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge. *J Anal Appl Pyrol*, vol. 112, p. 284–9, 2015.
52. Zhang H, Chen C, Gray EM, Boyd SE. Effect of feedstock and pyrolysis temperature on properties of biochar governing end use efficacy. *Biomass Bioenergy*, vol. 105, p. 136–46, 2017.
53. Vamvuka D, Sfakiotakis S, Pantelaki O, Evaluation of gaseous and solid products from the pyrolysis of waste biomass blends for energetic and environmental applications, *Fuel*, vol. 236, p. 574-582, 2019.
54. Zornoza R, Moreno-Barriga F, Acosta J.A, Munoz M.A, Faz A, Stability, nutrient availability and hydrophobicity of biochars derived from manure, crop residues, and municipal solid waste for their use as soil amendments, *Chemosphere*, vol. 144, p. 122-130, 2016.
55. Zielinska A, Oleszczuka P, Charmas B, Zieba J.S, Patkowska S.P, Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 112, p. 201–213, 2015.
56. S. Czernik, A.V. Bridgwater, *Energy Fuels*, vol. 18, p. 228, 2004.
57. A.V. Bridgwater, D. Meier, D Radlein, *Org. Geochem*, vol.30, p. 1479, 1999.
58. W.T Tsai, M.K Lee, Y.M. Chang, Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol.76, p. 230-237, 2006.
59. A. Kurtof, K.A. Hwaboldt, Thermodynamic model of fast pyrolysis bio-oil advanced distillation curves, *Fuel*, vol. 261, 116446, 2020.
60. Didem Ozcimen, Filiz Karaosmanoglu, Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake, *Renewable Energy*, vol.29, p. 779-787, 2004.
61. Zhang Qi, Chang Jie, Wang Tiejun, Xu Ying, Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, *Energy Conversion and Management*, vol. 48, p. 87-92, 2007.
62. Ugur Morali, Sevgi Sensoz, Pyrolysis of hornbeam shell (*Caprinus betulus* L.) in a fixed bed reactor: Characterization of bio-oil and biochar, *Fuel*, vol. 150, p. 672-678, 2015
63. Kwang Ho Kim, Tae-Seung Kim, Soo-Min Lee, Donha Choi, Hwanmyeong Yeo, In-Gyu Choi, Joon Weon Choi, Comparison of physicochemical features of biooils and biochars produced

from various woody biomasses by fast pyrolysis, *Renewable Energy*, vol. 50, p. 188-195, 2013.

64. Bhavin Soni, Sanjib Kumar Karmee, Towards a continuous pilot scale pyrolysis based biorefinery for production of biooil and biochar from sawdust, *Fuel*, vol. 271, 117570, 2020.
65. Ilknur Demiral, Emine Asli, Ayan, Pyrolysis of grape bagasse: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product, *Bioresource Technology*, vol. 102, p. 3946-3951, 2011.
66. Gonzalez J, Ramiro A, Carmen M, Gonzalez-Garcia C, Ganan J, Encinar J, et al. Pyrolysis of almond shells. Energy applications of fractions. *Ind Eng Chem Res*, vol. 44, p. 3003–12, 2005.

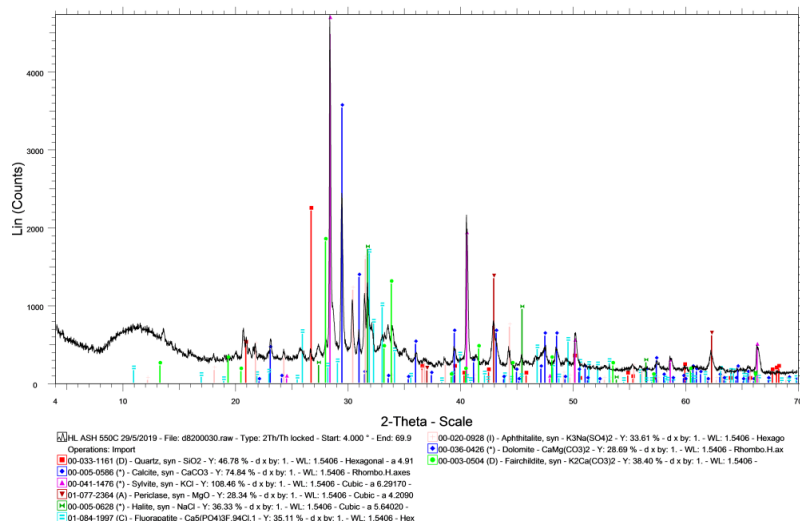
<https://www.elobio.eu/publications/index.html>

<https://www.eex.com/en/market-data/biomass>

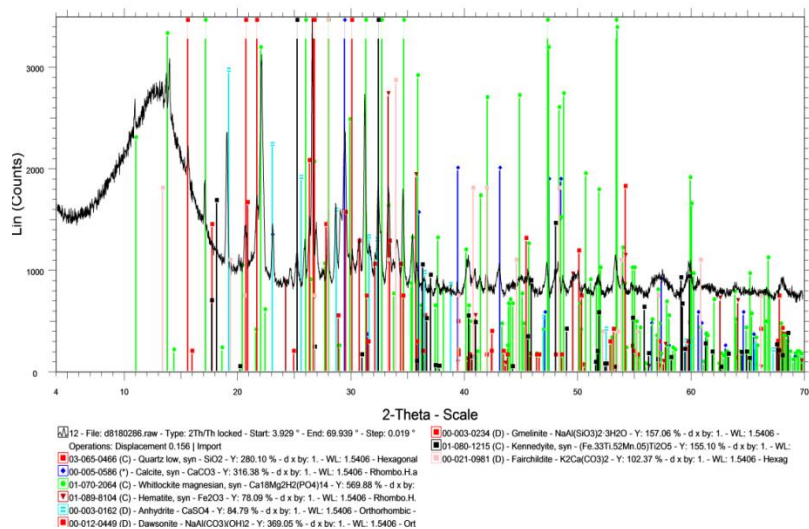
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Διαγράμματα Δ1. Ορυκτολογική ανάλυση τεφρών

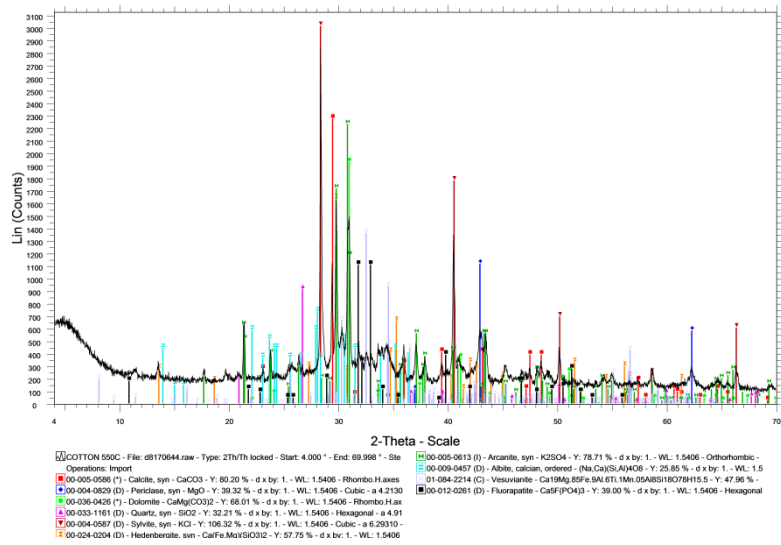
ΗΛΙΑΝΘΟΣ



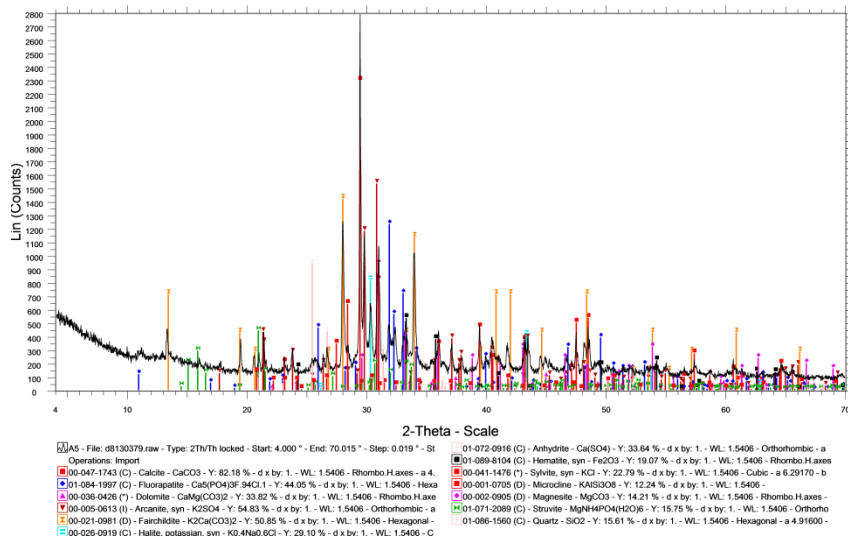
ΛΥΜΑ



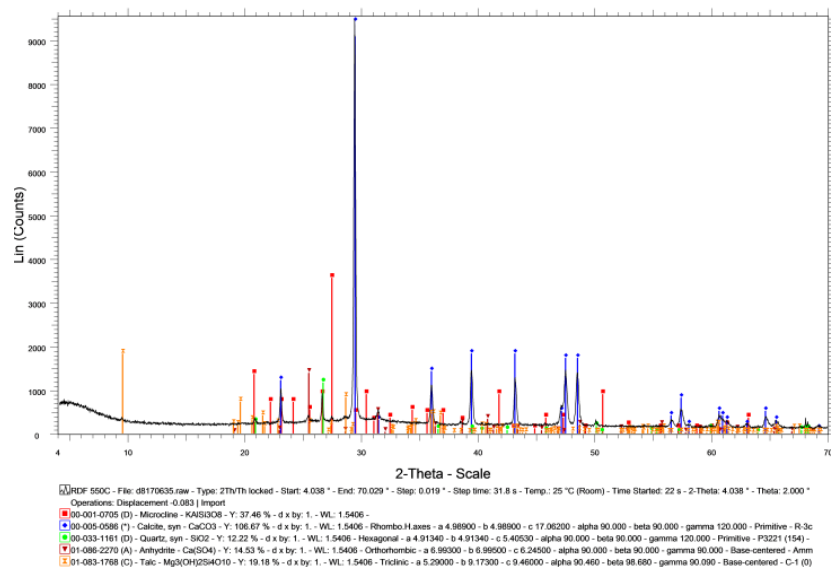
BAMBAKI



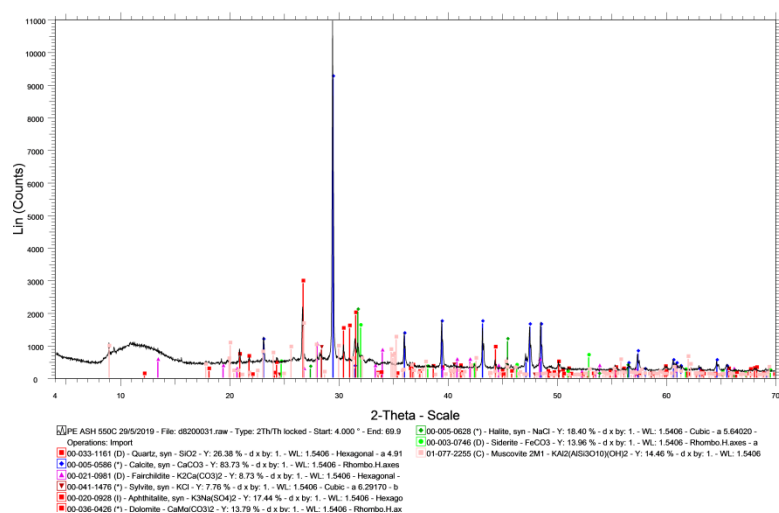
ΣΤΕΜΦΥΛΛΑ



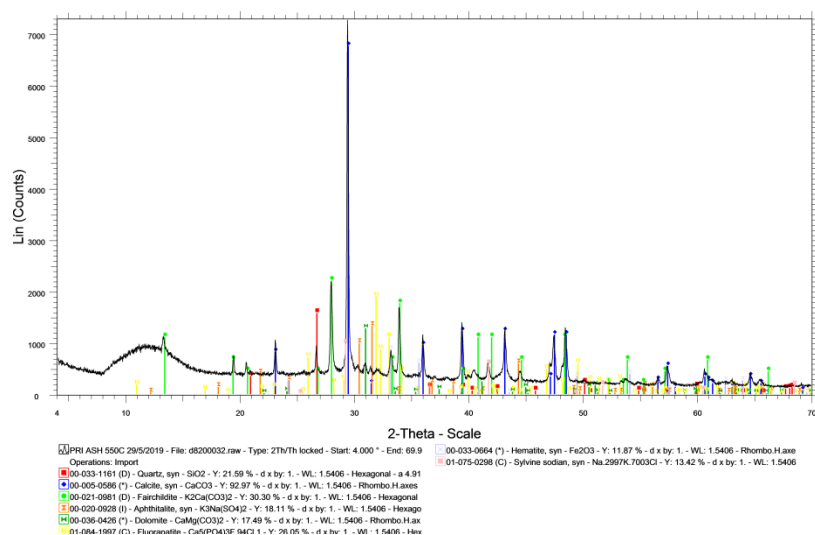
RDF



ΠΕΥΚΟ



ΠΡΙΟΝΙΑΔΙ



Πίνακας Π1, (Σχήμα 4.1). Χημική ανάλυση τεφρών αγροτικών και δασικών υπολειμμάτων σε κύρια στοιχεία

	ΗΛ	ΠΕ	ΒΑ	ΣΤΕ
ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ (g/kg)				
Si	23	136	94.7	19.5
Al	0.63	11.8	21.2	17.4
Fe	2.1	11	0.7	5.5
Ca	120.6	153.3	44.3	121.6
Mg	79.5	23.4	76.2	19.5
K	38.3	8.14	315.3	282.5
Na	33	9.3	30.4	2.9
P	65	17	8.7	42.2
Mn	0.03	0.03	0.3	0.38
ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ (mg/kg)				
Cr	59.3	35.8	6.7	35.4
Ni	69	30.9	65.3	31.8
Cu	148	70.2	260.2	1029.5
Zn	610.8	288.9	320.6	238.9
Sr	427.2	478.6	525	225.9
Pb	10.5	17.3	13	19.3

Πίνακας Π2, (Σχήμα 4.2) Χημική ανάλυση τεφρών βιομηχανικών αποβλήτων σε κύρια στοιχεία

	ΛΥΜ	ΠΡΙ	RDF
ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ (g/kg)			
Si	72.3	27	88.2
Al	22.2	4.3	65.6
Fe	99.4	9.4	4.2
Ca	123.6	145.9	320
Mg	42.6	25.7	7.2
K	58.9	15.7	8.3
Na	8.16	2.6	3.4
P	127.5	6	0.44
ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ (mg/kg)			
Mn	0.54	0.68	0.23
Cr	147.1	167.3	29.9
Ni	89	54.6	14.3
Cu	759.9	207.9	417.5
Zn	2640.9	3967.5	119.2
Sr	755.8	817.5	212.8
Pb	166.5	77	44.1

Πίνακας Π3, (Σχήμα 4.3) Απόδοση (%) σε βιοεξανθράκωμα των αγροτικών και δασικών αποβλήτων συναρτήσει της θερμοκρασίας

	T=350 °C	T=450 °C	T=550 °C
ΗΛ	46.5	41	34
ΠΕ	48.7	39	28.3
ΒΑ	45.7	37.8	27.9
ΣΤΕ	51.5	44.6	35.7

Πίνακας Π4, (Σχήμα 4.4) Απόδοση (%) σε βιοεξανθράκωμα των βιομηχανικών αποβλήτων συναρτήσει της θερμοκρασίας

	T=350 °C	T=450 °C	T=550 °C
ΛΥΜ	55.2	45.6	36.4
ΠΡΙ	36.8	30.7	22.7
RDF	68.7	45	21.9

Πίνακας Π5, (Σχήμα 4.5) Απόδοση (%) σε βιοεξανθράκωμα μιγμάτων ηλίανθου και πευκοβελόνων με βιομηχανικά απόβλητα σε θερμοκρασία 350°C

	T=350°C
ΗΛ/ΛΥΜ	49
ΗΛ/ΠΡΙ	44.8
ΗΛ/RDF	50
ΠΕ/ΛΥΜ	51.3
ΠΕ/ΠΡΙ	44.2
ΠΕ/RDF	35.3

Πίνακας Π6, (Σχήμα 4.6) Απόδοση (%) σε βιοεξανθράκωμα μιγμάτων υπολείμματος βάμβακος και στέμφυλων με βιομηχανικά απόβλητα σε θερμοκρασία 350°C

	T=350°C
ΒΑ/ΛΥΜ	47.4
ΒΑ/ΠΡΙ	42.1
ΒΑ/RDF	48.1
ΣΤΕ/ΛΥΜ	52.1
ΣΤΕ/ΠΡΙ	46.5
ΣΤΕ/RDF	55.5

Πίνακας Π7, (Σχήμα 4.7) Απόδοση (%) σε βιοεξανθράκωμα μιγμάτων αγροτικών και δασικών αποβλήτων με λυματολάσπη σε διάφορες αναλογίες και θερμοκρασία 350°C

	90-10 %	80-20 %	70-30 %
ΒΗΛ/ΛΥΜ	47.4	48.2	49
ΒΠΕ/ΛΥΜ	49.3	50	51.3
ΒΒΑ/ΛΥΜ	46.6	47	47.4
ΒΣΤΕ/ΛΥΜ	51.9	52	52.1

Πίνακας Π8, (Σχήμα 4.8) pH βιοεξανθρακωμάτων μεμονωμένων δειγμάτων

	pH
ΒΗΛ	9.77
ΒΠΕ	7.5
ΒΣΤΕ	10.5
ΒΒΑ	9.84
ΒΛΥΜ	8.5
ΒΠΡΙ	6.81
ΒRDF	8.8

Πίνακας Π9, (Σχήμα 4.9) pH βιοεξανθρακωμάτων μιγμάτων

ΒΗΛ/ΛΥΜ ΒΗΛ/ΠΡΙ ΒΗΛ/RDF	9.389
ΒΠΕ/ΛΥΜ ΒΠΕ/ΠΡΙ ΒΠΕ/RDF	8.882
ΒΣΤΕ/ΛΥΜ ΒΣΤΕ/ΠΡΙ ΒΣΤΕ/RDF	9.479
ΒΒΑ/ΛΥΜ ΒΒΑ/ΠΡΙ ΒΒΑ/RDF	7.8
ΒΠΕ/ΠΡΙ	7.293
ΒΠΕ/RDF	7.89
ΒΣΤΕ/ΛΥΜ	9.9
ΒΣΤΕ/ΠΡΙ	9.393
ΒΣΤΕ/RDF	9.99
ΒΒΑ/ΛΥΜ	9.438
ΒΒΑ/ΠΡΙ	8.931
ΒΒΑ/RDF	9.528

Πίνακας Π10, (Σχήμα 4.10) Χημική ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων αγροτικών και δασικών αποβλήτων σε κύρια στοιχεία (g/kg)

	ΗΛ	ΠΕ	ΒΑ	ΣΤΕ
ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ (g/kg)				
Si	4.7	28.35	30.215	8.029
Al	0.13	2.46	6.76	7.165
Fe	0.43	2.29	0.22	2.27
Ca	24.8	31.94	14.12	50.07
Mg	16.4	4.88	24.3	8.028
K	7.9	1.696	100.72	116.3
Na	6.8	1.94	9.6989	1.193
P	13.4	3.53	2.77	17.37

Πίνακας Π11, (Σχήμα 4.11) Χημική ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων βιομηχανικών αποβλήτων σε κύρια στοιχεία (g/kg)

	ΛΥΜ	ΠΡΙ	RDF
ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ (g/kg)			
Si	34.16	0.5947	60.41
Al	10.489	0.0947	44.93
Fe	46.96923	0.207	2.8767
Ca	58.4044	3.213656	219.18
Mg	20.12967	0.566079	4.93
K	27.83187	0.345815	5.685
Na	3.855824	0.0572	2.3287
P	60.24725	0.1321	0.3013

Πίνακας Π12, (Σχήμα 4.12) Χημική ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων μιγμάτων, ηλίανθου και πευκοβελόνων με βιομηχανικά απόβλητα σε κύρια στοιχεία (g/kg)

	ΗΛ/ΛΥΜ	ΗΛ/ΠΡΙ	ΗΛ/RDF	ΠΕ/ΛΥΜ	ΠΕ/ΠΡΙ	ΠΕ/RDF
ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ (g/kg)						
Si	13.538	3.46841	21.413	30.093	20.02341	37.968
Al	3.2377	0.11941	13.57	4.8687	1.75041	15.201
Fe	14.39177	0.3631	1.16401	15.69377	1.6651	2.46601
Ca	34.88132	18.3241	83.114	39.87932	23.3221	88.112
Mg	17.5189	11.64982	12.959	9.454901	3.585824	4.895
K	13.87956	5.633745	7.2355	9.536761	1.290945	2.8927
Na	5.916747	4.77716	5.45861	2.514747	1.37516	2.05661
P	27.45418	9.41963	9.47039	20.54518	2.51063	2.56139

Πίνακας Π13, (Σχήμα 4.13) Χημική ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων μιγμάτων, υπολειμμάτων βάμβακος και στέμφυλων με βιομηχανικά απόβλητα σε κύρια στοιχεία (g/kg)

	BA/ΛΥΜ	BA/ΠΡΙ	BA/RDF	ΣΤΕ/ΛΥΜ	ΣΤΕ/ΠΡΙ	ΣΤΕ/RDF
ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ (g/kg)						
Si	31.3985	21.32891	39.2735	15.8683	5.79871	23.7433
Al	7.8787	4.76041	18.211	8.1622	5.04391	18.4945
Fe	14.24477	0.2161	1.01701	15.67977	1.6511	2.45201
Ca	27.40532	10.8481	75.638	52.57032	36.0131	100.803
Mg	23.0489	17.17982	18.489	11.6585	5.789424	7.0986
K	78.85356	70.60774	72.2095	89.75956	81.51374	83.1155
Na	7.945977	6.80639	7.48784	1.991847	0.85226	1.53371
P	20.01318	1.97863	2.02939	30.23318	12.19863	12.24939

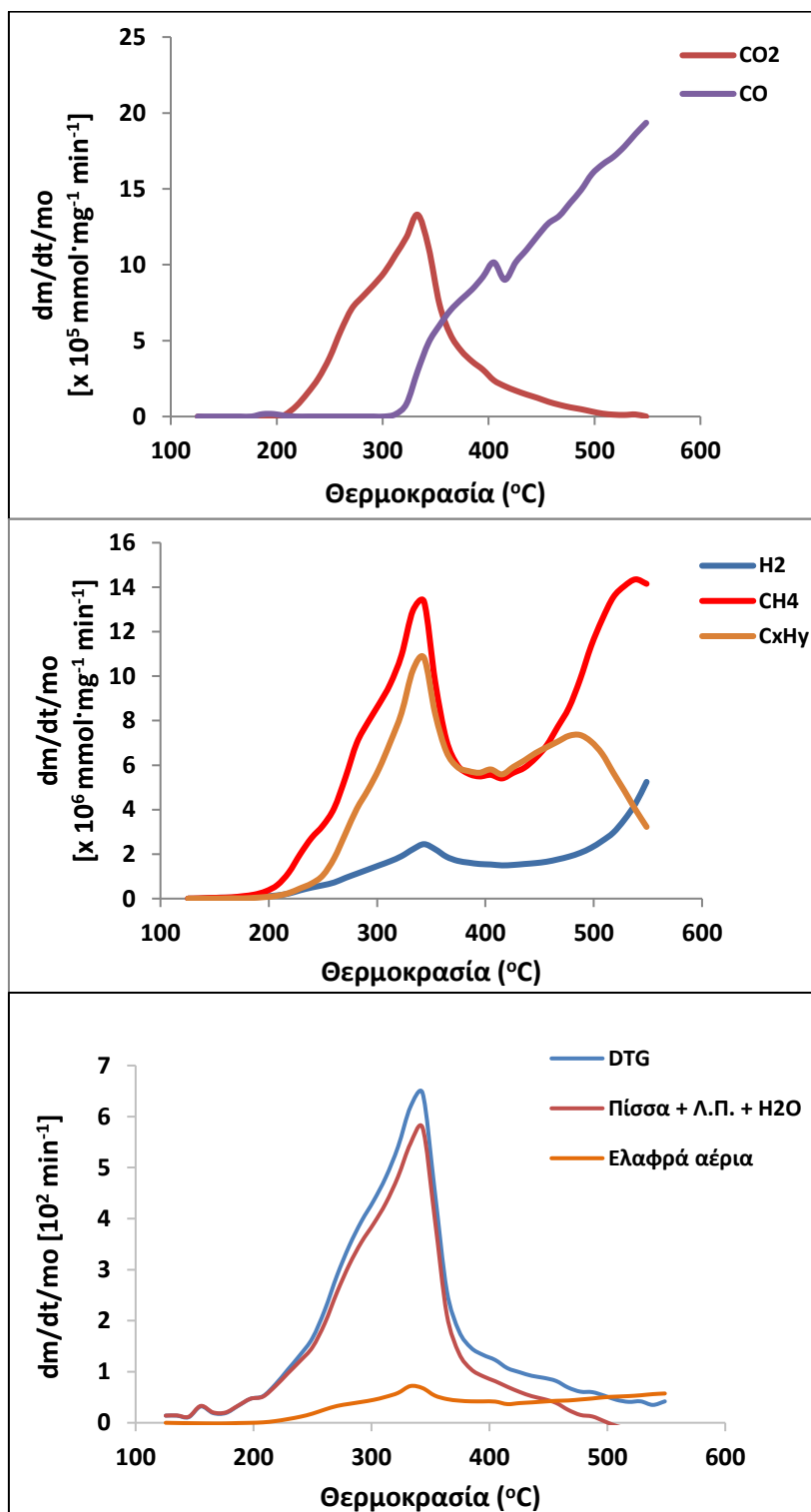
Πίνακας Π14, (Σχήμα 4.14) Ανώτερη θερμογόνοος δύναμη βιοελαίων 350°C αρχικών δειγμάτων

	ΑΘΔ(MJ/kg)
ΕΗΛ	24.3
ΕΠΕ	26.5
ΕΒΑ	20.4
ΕΣΤΕ	28.1
ΕΛΥΜ	25.3
ΕΠΡΙ	21.4
ΕRDF	11.3

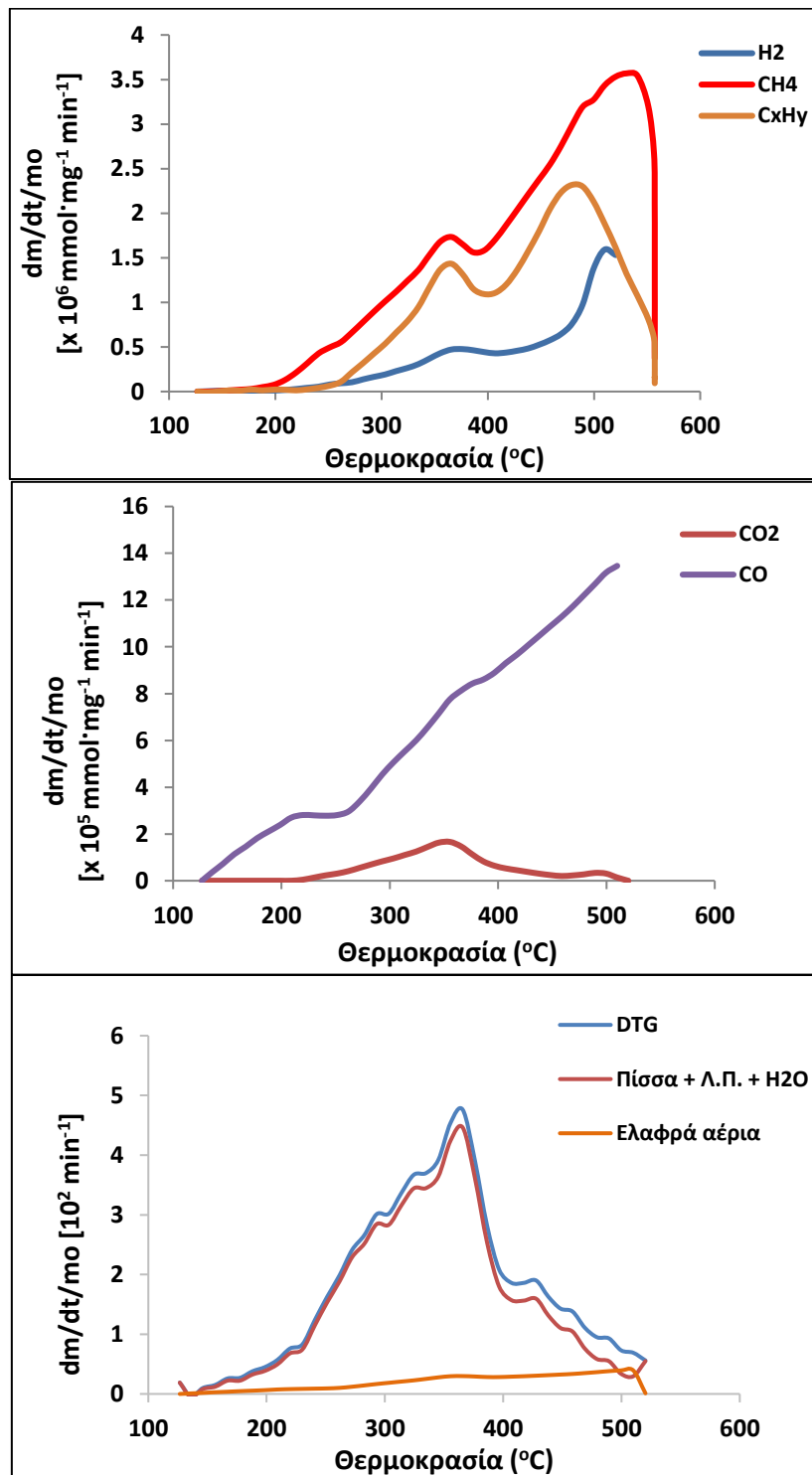
Πίνακας Π15, (Σχήμα 4.15) Ανώτερη θερμογόνοος δύναμη βιοελαίων 350°C μιγμάτων

	ΑΘΔ(MJ/kg)
ΕΗΛ/ΛΥΜ	24.6
ΕΠΕ/ΛΥΜ	26.1
ΕΒΑ/ΛΥΜ	21.9
ΕΣΤΕ/ΛΥΜ	27.3
ΕΗΛ/ΠΡΙ	23.4
ΕΒΑ/ΠΡΙ	20.7
ΕΣΤΕ/ΠΡΙ	26.1
ΕΒΑ/RDF	17.6
ΕΣΤΕ/RDF	23.2

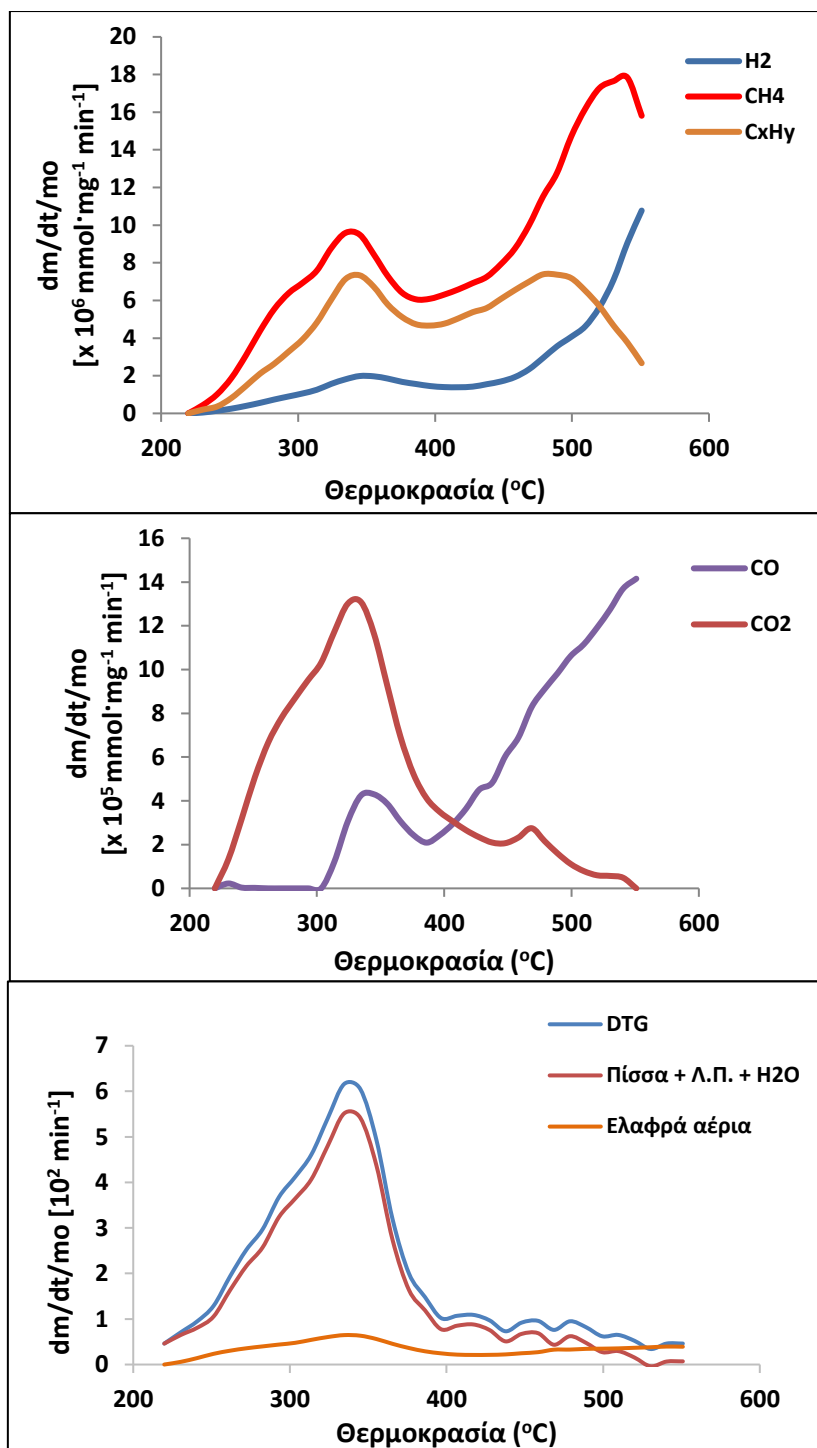
Διαγράμματα Δ2, (Σχήμα 4.16) Διαγράμματα TG-MS πυρόλυσης



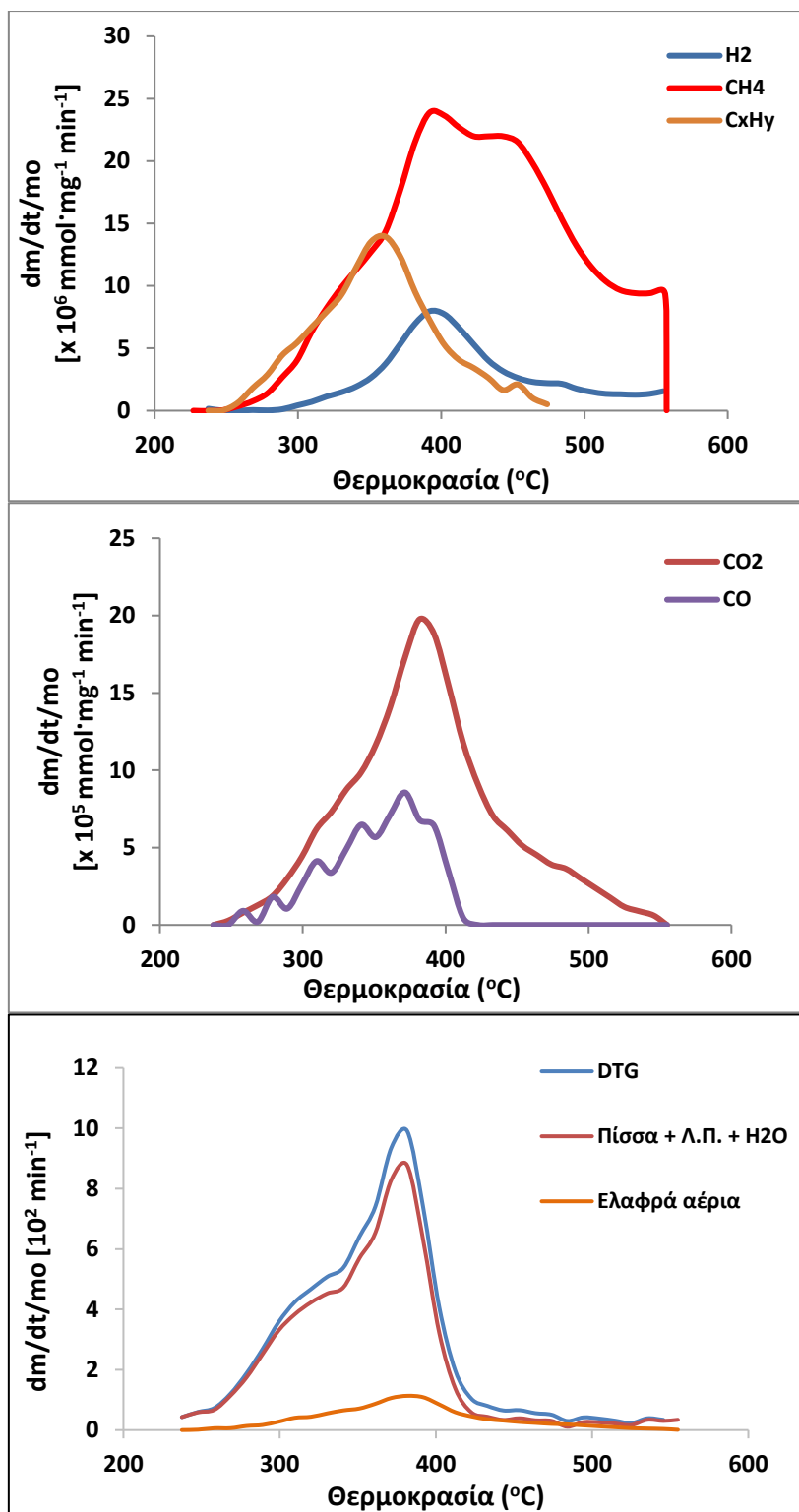
Διαγράμματα TG-MS πυρόλυσης ηλίανθου.



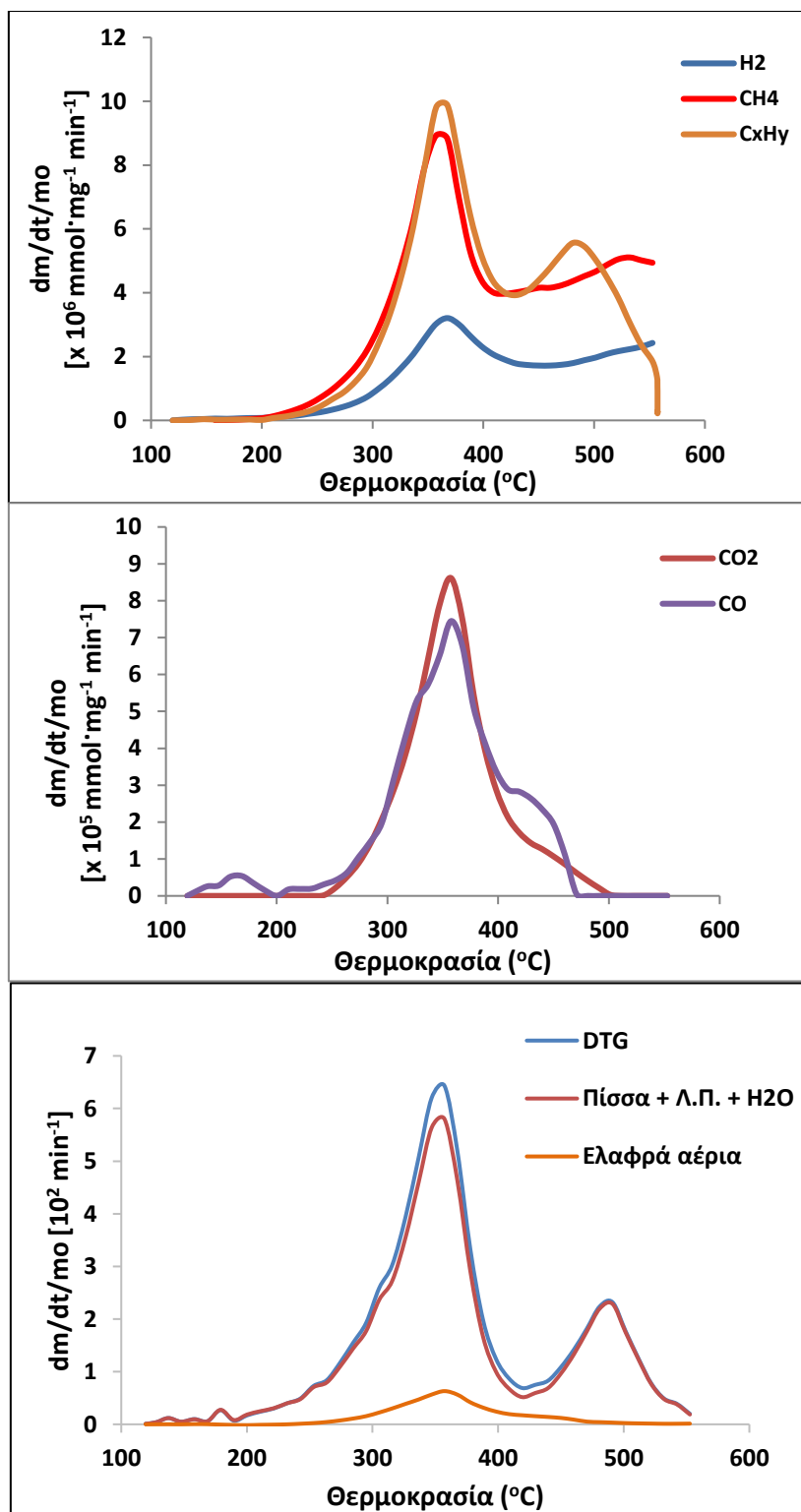
Διαγράμματα TG-MS πυρόλυσης πευκοβελόνων



Διαγράμματα TG-MS πυρόλυσης υπολειμμάτων βάμβακος



Διαγράμματα TG-MS πυρόλυσης πριονιδίου.



Διαγράμματα TG-MS πυρόλυσης αποβλητογενών καυσίμων (RDF).

Πίνακας Π17, (Σχήμα 4.17) Ανώτερη θερμογόνοος δύναμη αερίων πυρόλυσης 350°C

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΘΔ (MJ/Nm ³)
ΗΛ	8.82
ΠΕ	12.2
ΒΑ	6.4
ΣΤΕ	8.8
ΠΡΙ	10.45
RDF	11.5
ΛΥΜΑ	10.05