

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κινητική ανάλυση συν-καύσης λιγνίτη Πτολεμαΐδας με προ-
επεξεργασμένα αγροτικά απόβλητα

Λουκάς Ξυλούρης

Εξεταστική Επιτροπή:

Βάμβουκα Δέσποινα, Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Γαλετάκης Μιχαήλ, Καθηγητής

Δρ. Σφακιωτάκης Στυλιανός, ΕΔΙΠ

XANIA

Μάιος, 2022

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την περάτωση της διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλλαν στην ολοκλήρωσή της.

Καταρχάς, ευχαριστώ θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτριά μου, κυρία Δέσποινα Βάμβουκα, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου το συγκεκριμένο θέμα, αλλά και για τις υποδείξεις, τις συμβουλές, το ενδιαφέρον το οποίο έδειξε και εν γένει για όλη τη βοήθεια που μου προσέφερε για την εκπόνηση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Στυλιανό Σφακιωτάκη, υπεύθυνο του εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, για την προθυμία του και τη βοήθεια, την οποία ποτέ δεν δίστασε να μου δώσει.

Επίσης, θερμές ευχαριστίες στον καθηγητή, κύριο Μιχαήλ Γαλετάκη, αλλά και τον κύριο Στυλιανό Σφακιωτάκη, για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, δεν μπορώ να μην ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου, για την συμπαράσταση και την υπομονή τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς αγροτικών υπολειμμάτων (κώννοι αραβοσίτου και στέμφυλα), κατά την συν-καύση τους με λιγνίτη Πτολεμαΐδας. Πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA) για να προσδιοριστούν οι χαρακτηριστικές παράμετροι της καύσης των βιομαζικών υλικών και των μιγμάτων τους με τον λιγνίτη, πριν και μετά την έκπλυσή τους με νερό. Επίσης, αναπτύχθηκε κινητικό μοντέλο με σκοπό τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων των αντιδράσεων.

Στα εκχυλισμένα δείγματα βιομάζας παρατηρήθηκε αύξηση της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης σε σχέση με τα αρχικά. Ο δείκτης αντιδραστικότητας των αρχικών και των εκχυλισμένων δειγμάτων, είχε την εξής σειρά: $KAP > KAP_{εκ} > STE > STE_{εκ} > ΛΙΓΜ$. Με την συν-καύση λιγνίτη και εκχυλισμένων βιομαζικών υλικών αυξήθηκε ο δείκτης αντιδραστικότητας σε σχέση με τα αρχικά δείγματα. Ειδικότερα, αυξήθηκε με την ακόλουθη σειρά: $ΛΙΓΜ/KAP_{εκ} > ΛΙΓΜ/KAP > ΛΙΓΜ/STE_{εκ} > ΛΙΓΜ/STE$. Παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού καύσης στα μίγματα με την εκχυλισμένη βιομάζα σε σύγκριση με την αρχική. Τα μίγματα των βιομαζικών υλικών με τον λιγνίτη εμφάνισαν φαινόμενα συνέργειας. Η προσαρμογή του κινητικού μοντέλου ήταν αρκετά καλή, αφού η απόκλιση κυμάνθηκε μεταξύ 3.2 και 6.2%. Η ενέργεια ενεργοποίησης των αρχικών βιομαζικών δειγμάτων ήταν 73-292 kJ/mol, ενώ του λιγνίτη αλλά και των μιγμάτων με τα βιομαζικά υλικά ήταν 62-273 kJ/mol.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	ii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	iv
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	2
2.1 Ο Ρόλος των Στερεών Καυσίμων στην Παγκόσμια Παραγωγή Ενέργειας.....	2
2.2 Αγροτική Βιομάζα.....	5
2.2.1 Διαθεσιμότητα, φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά	5
2.2.2 Ενεργειακή αξιοποίηση	9
2.3 Συν-καύση Γαιανθράκων και Αγροτικής Βιομάζας.....	10
2.3.1 Επίδραση της τροφοδοσίας στην λειτουργία των μονάδων καύσης	11
2.3.2 Κινητικά μοντέλα	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	15
3.1 Προέλευση Δειγμάτων και Χαρακτηρισμός	15
3.1.1 Προ-επεξεργασία.....	15
3.1.2 Αναλύσεις καυσίμου	16
3.2 Μεθοδολογία Πειραματικών Δοκιμών	18
3.2.1 Σύστημα θερμικής ανάλυσης TGA/DTG	18
3.2.2 Πειραματική διαδικασία	20
3.2.3 Επεξεργασία θερμογραφημάτων	21
3.3 Κινητική ανάλυση	22
3.3.1 Μαθηματική θεμελίωση κινητικού μοντέλου	22
3.3.2 Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ.....	26
4.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων Λιγνίτη και Βιομάζας	26
4.1.1 Αρχικά δείγματα.....	26
4.1.2 Εκχυλισμένα δείγματα.....	27
4.2 Θερμική Συμπεριφορά κατά την Καύση των Δειγμάτων	28
4.2.1 Αρχικά και εκχυλισμένα δείγματα	28
4.2.2 Μίγματα λιγνίτη/βιομάζας.....	31
4.3 Κινητικές παράμετροι θερμικής ανάλυσης	36
4.3.1 Αρχικά και εκχυλισμένα δείγματα	36
4.3.2 Μίγματα λιγνίτη/βιομάζας.....	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	52

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ραγδαία αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού σε συνδυασμό με την εκβιομηχάνιση οδηγεί σε αύξηση της ενεργειακής ζήτησης, η οποία καλύπτεται σε μεγάλο βαθμό από τα μη ανανεώσιμα ορυκτά καύσιμα, που εξαντλούνται και αποτελούν μια από τις κύριες πηγές περιβαλλοντικής ρύπανσης. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του παγκόσμιου ενδιαφέροντος για την εξερεύνηση εναλλακτικών και ανανεώσιμων καυσίμων. Από όλες τις διαθέσιμες πηγές ενέργειας, η βιομάζα έχει αποκτήσει μεγαλύτερη σημασία λόγω της αφθονίας της και του χαμηλού κόστους. Ειδικότερα, η συν-καύση βιομάζας με γαιάνθρακα έχει αποδειχθεί αποτελεσματική επιλογή για τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, όπως τα SO_x , NO_x και CO_2 .

Η παρούσα εργασία έχει δύο πτυχές. Αρχικά, έχει ως στόχο την μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς συγκεκριμένων αγροτικών υπολειμμάτων (κόνιοι αραβοσίτου και στέμφυλα), κατά την συν-καύση τους με λιγνίτη προερχόμενο από τα ορυχεία της Πτολεμαΐδας. Τα δείγματα βιομάζας υπέστησαν διαδικασία έκπλυσης, με τη χρήση της οποίας μειώνονται σημαντικά τα ανόργανα συστατικά από την αρχική πρώτη ύλη, τα οποία μπορούν να προκαλέσουν επικαθίσεις και επισκωρώσεις.

Χρησιμοποιήθηκε ειδικός θερμοζυγός για την πραγματοποίηση θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA), με σκοπό τον προσδιορισμό των σχετικών παραμέτρων καύσης των βιομαζικών δειγμάτων, αλλά και των μιγμάτων τους με τον λιγνίτη, πριν και μετά την έκπλυσή τους. Από την ανάλυση των θερμογραφημάτων TGA, πραγματοποιήθηκε και έλεγχος φαινομένων προσθετικότητας ή συνέργειας των συστατικών των μιγμάτων.

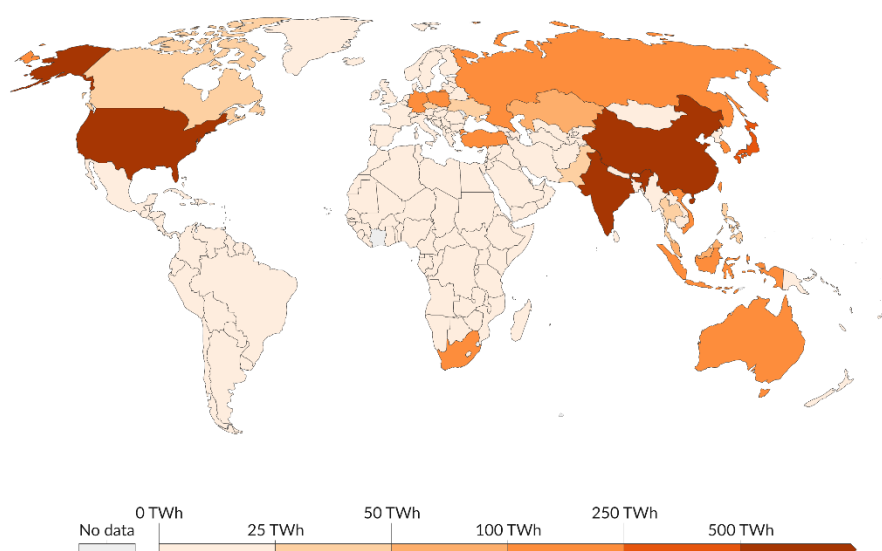
Το δεύτερο κομμάτι της συγκεκριμένης εργασίας έχει να κάνει με την χρήση του κινητικού μοντέλου των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων, για την προσομοίωση των αντιδράσεων (θεωρητικά υπολογισθέντων προφίλ από τη χρήση του μοντέλου), βάσει των ρυθμών καύσης σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, για την εύρεση των κινητικών παραμέτρων των αντιδράσεων, δηλαδή την ενέργεια ενεργοποίησης (E), τον προεκθετικό παράγοντα (A), την συμβολή της κάθε αντίδρασης στη συνολική αποδόμηση (c) και την τάξη της κάθε αντίδρασης (n). Από την τυπική απόκλιση μεταξύ των πειραματικών και των υπολογισμένων τιμών, έγινε αξιολόγηση της προσαρμογής των δεδομένων με το μαθηματικό μοντέλο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Ο Ρόλος των Στερεών Καυσίμων στην Παγκόσμια Παραγωγή Ενέργειας

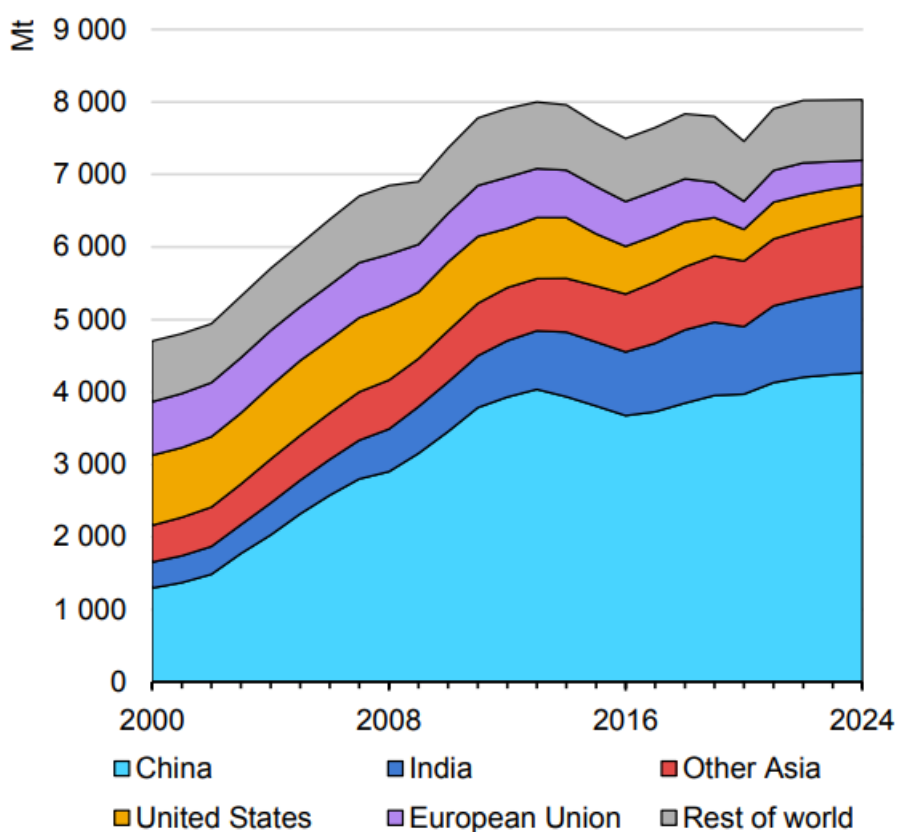
Η παγκόσμια οικονομική ανάπτυξη και η πληθυσμιακή έκρηξη στην κοινωνία μας έχουν προκαλέσει αύξηση της ζήτησης ενέργειας, με αποτέλεσμα την τεράστια κατανάλωση στερεών καυσίμων.

Οι γαιάνθρακες είναι η μεγαλύτερη πηγή για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας παγκοσμίως. Πάνω από το 46% της παγκόσμιας ηλεκτρικής ενέργειας παράγεται από τους γαιάνθρακες, ενώ μεγαλύτερη κατανάλωση υπάρχει στις ΗΠΑ, την Κίνα και την Ινδία (Σχήμα 2.1). Βάσει του Παγκόσμιου Ινστιτούτου Άνθρακα, ο γαιάνθρακας συμμετέχει και σε άλλες ενεργειακές ανάγκες σε ποσοστό 24%. Οι γαιάνθρακες είναι η κύρια πηγή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στις ΗΠΑ και με βάση την Υπηρεσία Ενεργειακών Πληροφοριών των ΗΠΑ (US Energy Information), το 39% της συνολικής ηλεκτρικής ενέργειας προέρχεται από τους γαιάνθρακες. Το 2017, περίπου το 30% της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται στην Ολλανδία είναι αποτέλεσμα καύσης γαιάνθρακα (31 TWh), αριθμός που μειώθηκε αισθητά μέχρι το 2021 (15 TWh), ενώ το 2019 σε χώρες της νοτιοανατολικής Ασίας όπως η Κίνα, η Ινδία, το Πακιστάν, 7434 TWh ηλεκτρικής ενέργειας παράχθηκε από καύση γαιάνθρακα, αντιπροσωπεύοντας το 75% της συνολικής ηλεκτρικής ενέργειας από γαιάνθρακα που παράγεται παγκοσμίως, ενώ γενικότερα στην Ευρωπαϊκή Ένωση το ποσοστό αυτό ήταν κατά μέσο όρο περίπου 27% [4,8,25,29].



Σχήμα 2.1 Παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια από καύση γαιάνθρακα 2020 [25]

Με τον αντίκτυπο της πανδημίας Covid-19, η συνολική κατανάλωση γαιάνθρακα μειώθηκε κατά 4.4% το 2020, σε 7456 Mt (Σχήμα 2.2). Οι πιο σημαντικές σχετικές μειώσεις στη χρήση γαιάνθρακα σημειώθηκαν στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής (-18%/-96 Mt) και την Ευρωπαϊκή Ένωση (-19%/-93 Mt). Άλλες χώρες με υψηλή κατανάλωση γαιάνθρακα γνώρισαν μικρότερες αλλά σημαντικές μειώσεις, για παράδειγμα η Ινδία (-8%/-83 Mt), η Ρωσία (-6%/-15 Mt) και Νότια Αφρική (-8%/-15 Mt). Αντιθέτως, η χρήση γαιάνθρακα στην Κίνα, τον κύριο καταναλωτή γαιάνθρακα στον κόσμο, αυξήθηκε ελαφρά κατά 0,5% (+21 Mt) [26].

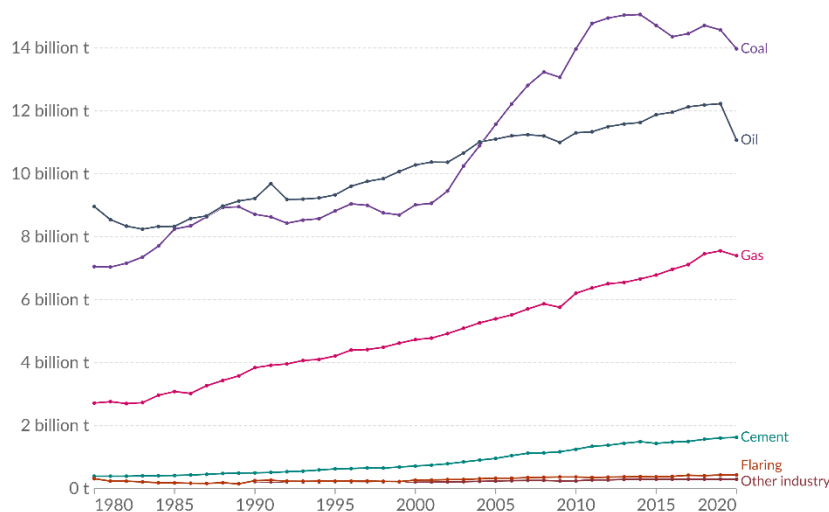


Σχήμα 2.2 Κατανάλωση γαιανθράκων ανά περιοχή, 2000-2024 [26]

Τα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα των γαιανθράκων παγκοσμίως μέχρι και το 2015, ήταν 547000 Mtoe. Η παγκόσμια ζήτηση πρωτογενούς ενέργειας το 2014 υπολογίστηκε για τους γαιάνθρακες στο 29%, για το πετρέλαιο 31% και το φυσικό αέριο 21%. Μία μελλοντική προβολή το 2040 για την παγκόσμια ζήτηση πρωτογενούς ενέργειας, μέσω του “new policies scenario”, υπολογίζει τους γαιάνθρακες στο 23%, το πετρέλαιο 27% και το φυσικό αέριο 24%. [3] Αξιοσημείωτη είναι η μείωση στη ζήτηση γαιάνθρακα το 2020 κατά 4.4%, την μεγαλύτερη μείωση εδώ και πολλές δεκαετίες, αλλά μικρότερη από αυτήν που αναμενόταν. Συγκεκριμένα,

στις ΗΠΑ και στην Ευρωπαϊκή Ένωση μειώθηκε κατά 20%, ενώ στην Ινδία και την Νότιο Αφρική κατά 8% [26].

Η καύση των στερεών καυσίμων όμως, έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή αέριων ρύπων, όπως CH_4 , SO_2 , NO_x , τα οποία επιδρούν βλαβερά στην ατμόσφαιρα, επιδεινώνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου, το οποίο προκαλεί την αύξηση της θερμοκρασίας της Γης, αλλά προκαλεί και άλλα φαινόμενα όπως η όξινη βροχή. Οι συγκεντρώσεις σωματιδίων, NO_x και SO_x που απελευθερώνονται στο περιβάλλον από τη διαδικασία καύσης γαιάνθρακα βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα, σε σύγκριση με τη χρήση άλλων ορυκτών καυσίμων [7,14,15]. Το 2003, οι εκπομπές CO_2 από την καύση γαιανθράκων αυξήθηκαν σημαντικά και η τάση (Σχήμα 2.3) δείχνει ότι οι γαιάνθρακες αντικατέστησαν το πετρέλαιο ως την μεγαλύτερη πηγή εκπομπών CO_2 . Η ίδια τάση εξακολουθεί να ισχύει μέχρι και το 2020 (Σχήμα 2.3) [8,27]. Σύμφωνα με το International Energy Agency (IEA), το 45% των εκπομπών CO_2 προκαλούνται από τη χρήση γαιανθράκων [28], το οποίο είναι ένας σημαντικός παράγοντας που προκαλεί την κλιματική αλλαγή. Οι αρνητικές αυτές περιβαλλοντικές επιπτώσεις και οι αυξανόμενες ανησυχίες για κοινωνικοπολιτικά προβλήματα έχουν ωθήσει την ανθρωπότητα στον περιορισμό της υπερβολικής χρήσης γαιανθράκων στο εγγύς μέλλον.



Σχήμα 2.3 Εκπομπές CO_2 , 1981-2020 ανά πηγή [27]

Το 2016 υπογράφηκε η Συμφωνία των Παρισίων (COP21), ένα σχέδιο δράσης το οποίο καθορίζει τον τρόπο με τον οποίο οι χώρες θα πρέπει να μειώσουν τις εκπομπές τους, να προσαρμοστούν στις κλιματικές επιπτώσεις και να χρηματοδοτήσουν οικονομία χαμηλών εκπομπών άνθρακα τις επόμενες δεκαετίες. Τα παραπάνω θα πραγματοποιηθούν με στόχο τη συγκράτηση της αύξησης της θερμοκρασίας του πλανήτη αρκετά κάτω από 2°C έως το 2100, που καλύπτει την περίοδο από το 2020 και μετά [7].

Καθώς η ανάγκη της μείωσης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου αυξάνεται, οι χώρες σε όλο τον κόσμο έχουν αρχίσει να επενδύουν σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Από όλες τις διαθέσιμες πηγές ενέργειας, η βιομάζα αποκτά μεγαλύτερη σημασία λόγω της αφθονίας της και του χαμηλού κόστους της. Η ενέργεια από τη βιομάζα μπορεί να παραχθεί είτε μέσω της διαδικασίας καύσης της είτε πυρόλυσής της [9,16].

2.2 Αγροτική Βιομάζα

Ο όρος «βιομάζα» αναφέρεται σε ένα στερεό προϊόν που είναι ένας συνδυασμός οργανικής και ανόργανης ύλης. Πρακτικά διακρίνεται σε δύο κατηγορίες. Καταρχάς, στις ενεργειακές καλλιέργειες (σιτάρι, κριθάρι, αραβόσιτος κ.α.) και κατά δεύτερον στις υπολειμματικές μορφές, στις οποίες ανήκει κάθε είδος φυτικών υπολειμμάτων, ζωικών αποβλήτων καθώς και απορριμμάτων [1]. Η σημαντικότερη βιολογική διεργασία που περιλαμβάνεται στην φυσική παραγωγή βιομάζας είναι η φωτοσύνθεση, δηλαδή η διαδικασία με την οποία η χλωροφύλλη των φυτών χρησιμοποιεί το ηλιακό φως για να μετατρέψει το ατμοσφαιρικό CO₂ και το νερό σε υδατάνθρακες. Έτσι, η ενέργεια του ηλιακού φωτός αποθηκεύεται σε χημικούς δεσμούς στους παραγόμενους υδατάνθρακες. Αυτή η ενέργεια μπορεί να ανακτηθεί για ανθρώπινη κατανάλωση πραγματοποιώντας κατάλληλη επεξεργασία της βιομάζας, όπως η καύση. Ο κύκλος κλείνει και το CO₂ και το νερό παράγονται ξανά, ενώ η ενέργεια που ήταν αποθηκευμένη στους δεσμούς εξάγεται [10, 17].

Ως αγροτική βιομάζα χαρακτηρίζονται τα υπολείμματα τα οποία παράγονται μετά από αγροτικές διεργασίες στον αγρό, όπως υπολείμματα τα οποία προέρχονται από φυτά μετά το τέλος κάποιας διεργασίας όπως το κλάδεμα, και τα υπολείμματα τα οποία μένουν στον αγρό μετά την συγκομιδή της σοδειάς (π.χ. καρποί, φύλλα, κ.α.). Ως αγροτική βιομάζα επίσης θεωρείται η βιομάζα ζωικής προέλευσης, δηλαδή απόβλητα κτηνοτροφίας.

2.2.1 Διαθεσιμότητα, φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά

Επί του παρόντος, ο κλάδος της αγροτικής βιομάζας συνεισφέρει λιγότερο από 3% στο σύνολο παραγωγής βιοενέργειας παγκοσμίως. Ωστόσο, λόγω της αυξανόμενης ζήτησης για αντικατάσταση ορυκτών καυσίμων σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας για θερμότητα και ηλεκτρική ενέργεια με βιώσιμες, ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, τα υπολείμματα της γεωργίας όπως το άχυρο και οι φλοιοί μπορούν να συνεισφέρουν σημαντικά στη γενιά της βιοενέργειας. Εκτός από την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων και τη μείωση των εκπομπών, τα υπολείμματα της γεωργίας συμβάλλουν στην επίλυση της περιβαλλοντικής πρόκλησης που προκύπτει λόγω της ετήσιας καύσης των υπολειμμάτων της συγκομιδής σε μεγάλες χώρες, όπως η Ινδία και η Κίνα.

Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι το 50% των υπολειμμάτων πρέπει να μείνει στον αγρό για την βελτίωση της ποιότητας του εδάφους, οι θεωρητικές δυνατότητες για την αξιοποίηση των γεωργικών υπολειμμάτων είναι τεράστιες. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται δεδομένα τα οποία δείχνουν ότι η συλλογή των υπολειμμάτων από όλες τις κύριες καλλιέργειες για ενέργεια μπορεί να δημιουργήσει περίπου 4.3 δισεκατομμύρια τόνους (χαμηλή εκτίμηση) έως 9.4 δισεκατομμύρια τόνους (υψηλή εκτίμηση) ετησίως σε όλο τον κόσμο. Αξιοποιώντας τυπικούς συντελεστές μετατροπής ενέργειας για υπολείμματα με μικρή περιεκτικότητα σε υγρασία και μικρή περιεκτικότητα ενέργειας των καυσίμων, το θεωρητικό ενεργειακό δυναμικό από τα κατάλοιπα μπορεί να είναι της τάξης των 17.8 EJ έως 82.3 EJ. Η μεγαλύτερη συνεισφορά θα είναι από τα σιτηρά κυρίως καλαμπόκι, ρύζι και σιτάρι.

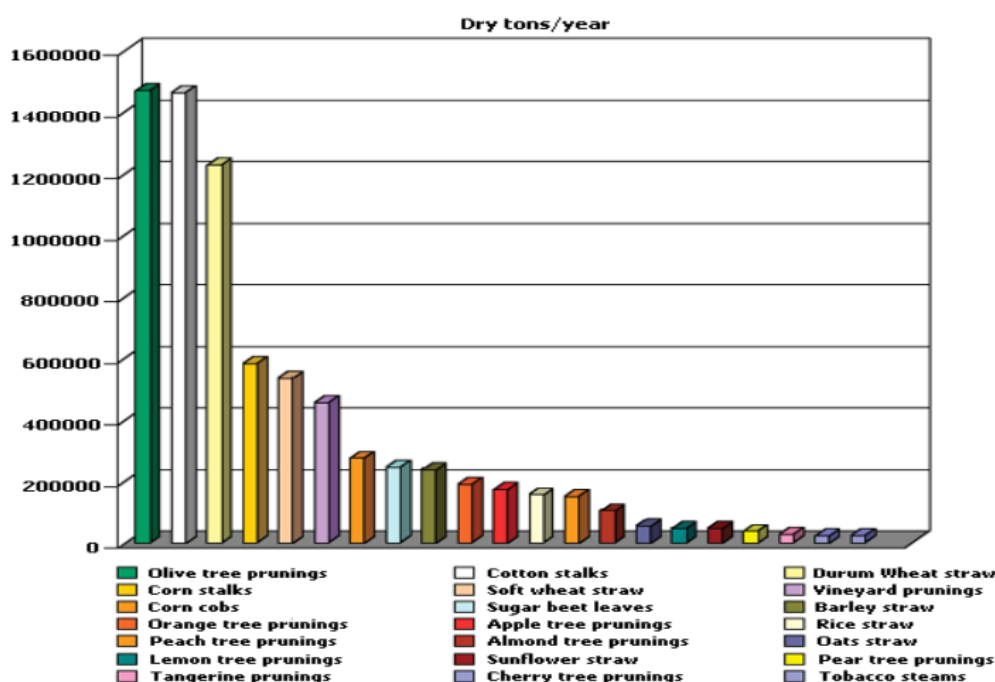
Συγκριτικά, η πρωτογενής προσφορά βιομάζας για ενέργεια το 2017 ήταν περίπου 55,6 EJ παγκοσμίως. Η συνολική παροχή ενέργειας όλων των πηγών ενέργειας συμπεριλαμβανομένων των ορυκτών καυσίμων ήταν περίπου 585 EJ. Με άλλα λόγια, η παραγωγή ενέργειας από γεωργικά υπολείμματα θα μπορούσε να καλύψει περίπου το 3–14% της συνολικής ενεργειακής ανάγκης παγκοσμίως [29].

Πίνακας 2.1 Θεωρητικό ενεργειακό δυναμικό των αγροτικών υπολειμμάτων παγκοσμίως για το 2017. [29]

Καλλιέργειες	Αγροτικά υπολείμματα (εκατομμύρια τόνοι)		Αγροτικά υπολείμματα (EJ)	
	Χαμηλή εκτίμηση	Υψηλή εκτίμηση	Χαμηλή εκτίμηση	Υψηλή εκτίμηση
Αραβόσιτος	1532	4540	5.67	35.7
Ρύζι	770	2041	3.29	15.2
Σιτάρι	618	1235	2.98	8.92
Κριθάρι	118	192	0.57	1.09
Κεχρί	31.3	56.9	0.16	0.3
Βρώμη	23.4	36.3	0.12	0.19
Σίκαλη	12.4	22	0.07	0.12
Σόργο	51.8	426	0.27	2.24
Ελιά	4.7	4.7	0.03	0.03
Ελαιοκράμβη	107	152	0.78	1.11
Σόγια	353	1389	1.86	7.31
Ηλίανθος	105	153	0.71	1.03
Ελαιοφώινικας	110	140	0.15	0.67
Κασάβα	46.7	292	0.35	2.17
Ζαχαρότευτλο	60.2	120	0.12	0.25
Ζαχαροκάλαμο	368	1216	0.65	6.01
Σύνολο	3942	10801	17.1	76.3

Στην Ελλάδα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4, οι ποσότητες που συλλέγονται από το κλάδεμα της ελιάς, τα στελέχη βαμβακιού, αλλά και το άχυρο σκληρού σίτου, παρατηρείται

ότι ξεπερνούν το 1 εκατομμύριο ξηρούς τόνους ανά έτος, Άλλες εκτιμήσεις δείχνουν ότι η συνολική διαθέσιμη βιομάζα στην Ελλάδα είναι περίπου 7.500.000 τόνοι υπολειμμάτων αγροτικών καλλιεργειών και 2.700.000 τόνοι υπολειμμάτων δασικής προέλευσης [1,5].



Σχήμα 2.4 Αγροτικά υπολείμματα στην Ελλάδα (dry tons/year) [1]

Ο χαρακτηρισμός οποιουδήποτε στερεού καυσίμου (οποιοδήποτε τύπου άνθρακα, βιομάζας κ.λπ.) είναι ένα από τα αρχικά και πιο κρίσιμα βήματα που πρέπει να γίνουν πριν την επεξεργασία του εκάστοτε καυσίμου. Αυτός ο χαρακτηρισμός θα μπορούσε να είναι από την άποψη των φυσικών, χημικών και θερμικών ιδιοτήτων, καθώς και ορυκτολογικών και γεωχημικών χαρακτηριστικών [10,18]. Οι πιο σημαντικές ιδιότητες είναι η θερμογόνο δύναμη, δηλαδή η θερμότητα που απελευθερώνεται καθώς καίγεται πλήρως η μονάδα μάζας ενός συγκεκριμένου καυσίμου, το ποσοστό της υγρασίας του δείγματος, ο λόγος κυτταρίνης/λιγνίνης, η αναλογία μόνιμου άνθρακα και πτητικών και η περιεκτικότητα σε τέφρα [11].

Για την εύρεση των παραπάνω ιδιοτήτων πραγματοποιείται προσεγγιστική ανάλυση της αγροτικής βιομάζας. Γενικά, η αγροτική βιομάζα έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά, και μικρότερη πυκνότητα σε σύγκριση με τους γαιάνθρακες. Η υγρασία επηρεάζει την βιομάζα κατά την καύση μειώνοντας την τελική ωφέλιμη ενέργεια, άρα ελαττώνει κατ' επέκταση την απόδοση του συστήματος. Το ποσοστό των πτητικών συστατικών στις αγροτικές

βιομάζες μπορεί να πάρει αρκετά υψηλές τιμές, μεγαλύτερες από αντίστοιχες γαιανθράκων, ενώ η περιεκτικότητα σε τέφρα μπορεί να ποικίλει από είδος σε είδος βιομάζας, αλλά γενικά είναι περίπου το ένα τρίτο της αντίστοιχης περιεκτικότητας του γαιάνθρακα. Η τέφρα ανάλογα με την ποσότητα και τη χημική της σύνθεση, μπορεί να προκαλέσει προβλήματα σε μονάδες καύσης ή αεριοποίησης. Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζεται σύγκριση προσεγγιστικής ανάλυσης ανάμεσα σε είδη αγροτικής βιομάζας και γαιάνθρακες.

Πίνακας 2.2 Σύγκριση προσεγγιστικής ανάλυσης ανάμεσα σε δείγματα αγροτικής βιομάζας και γαιανθράκων[1,7,9]

Καύσιμο	Υγρασία (%)	Πτητικά (%)	Τέφρα (%)	Μόνιμος Άνθρακας (%)
Ασφαλτούχος γαιάνθρακας	6	38.5	9.7	51.8
Λιγνίτης	32.2	57.5	13.7	28.8
Μίσχανθος	8-60	78-87	0.4-9	10-22
Άχυρο	17-25	50-81	5-9	10-30
Ελαιοκράμβη	4-5	80-85	5-6	9-15
Κελύφη φουντουκιού	1.5	69.5	10.0	28.9
Πριονίδι πεύκου	5.9	77.8	0.8	15.6
Κελύφη αμυγδάλου	2.3	76.5	1.2	20.0

Για την εύρεση των περιεκτικότητων σε συγκεκριμένα στοιχεία στις αγροτικές βιομάζες χρησιμοποιείται η στοιχειακή ανάλυση. Στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζεται σύγκριση στοιχειακής ανάλυσης και θερμογόνου δύναμης μεταξύ ειδών αγροτικής βιομάζας και γαιανθράκων. Τα κυριότερα στοιχεία είναι ο άνθρακας, το υδρογόνο και το οξυγόνο, και σε μικρότερες ποσότητες το άζωτο και το θείο. Ο άνθρακας στα καύσιμα της αγροτικής βιομάζας υπάρχει με τη μορφή μερικής οξείδωσης, το οποίο εξηγεί τις μικρότερες τιμές της Α.Θ.Δ. της βιομάζας σε σύγκριση με τους γαιάνθρακες. Η μεγάλη περιεκτικότητα σε οξυγόνο στην βιομάζα οφείλεται στη λιγνοκυτταρική δομή των φυτικών ιστών, βάσει της οποίας προκύπτει η χαμηλότερη θερμογόνος δύναμη, συγκριτικά με τα ορυκτά καύσιμα. Το άζωτο κατά την καύση της αγροτικής βιομάζας συμβάλει κατά πολύ στην εκπομπή NO_x σε μονάδες καύσης βιομάζας. Πιο συγκεκριμένα, το 20-70% του αζώτου μετατρέπεται σε NO_x ανεξάρτητα της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Όσον αφορά το θείο, οι αγροτικές βιομάζες έχουν κατά βάση μικρότερα ποσοστά

από τους γαιάνθρακες, το οποίο θεωρείται θετικό, αφού το θείο και τα οξείδιά του που παράγονται κατά την διάρκεια της καύσης (SO_x) είναι διαβρωτικά και αντιδρούν με υδρατμούς παράγοντας θειικό οξύ, το οποίο είναι επιβλαβές για το περιβάλλον.

Πίνακας 2.3 Σύγκριση στοιχειακής ανάλυσης και θερμογόνου δύναμης μεταξύ ειδών αγροτικής βιομάζας και γαιανθράκων[1,7,9]

Καύσιμο	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	ΑΘΔ (MJ/kg)
Ασφαλτούχος γαιάνθρακας	65-85	4-6	2-15	1-2	3-7.5	28-30
Λιγνίτης	55-60	5-9	35-45	1-2	0.5-1.5	15-23
Μίσχανθος	46-51	4-6	40-44	0.3-0.6	0.04-1.4	17-19
Άχυρο	43-48	5-6	36-50	0.3-0.5	0.1-1	15-18
Ελαιοκράμβη	60-62	8-9	23-25	3-4	0.02-0.9	25-26
Κελύφη φουντουκιού	50.5	5.63	33.6	0.18	0.08	20.39
Πριονίδι πεύκου	46.8	6.1	46.9	0.14	0.03	18.6
Κελύφη αμυγδάλου	45.2	5.7	44.7	0.15	0.3	18.1

2.2.2 Ενεργειακή αξιοποίηση

Με την χρήση πολλών ερευνών υψηλής σημασίας για την παραγωγή ενέργειας από βιομάζα, έχουν αναπτυχθεί οι βασικές τεχνολογίες αξιοποίησης της βιομάζας για την παραγωγή θερμότητας, ηλεκτρισμού και βιοκαυσίμων. Αυτές είναι οι ακόλουθες:

- Καύση και Συν-καύση

Με τον όρο «καύση» εννοούμε την θερμική διάσπαση της βιομάζας παρουσία οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες. Αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι η παραγωγή θερμών αερίων ικανών για χρήση στην παραγωγή ατμού, θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας. Η καύση χωρίζεται σε α) την αμιγή καύση, η οποία πραγματοποιείται σε εστίες με σχάρες, σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης και σε καυστήρες στους οποίους το καύσιμο είναι στη μορφή κονιάματος υπό αιώρηση, και β) την μικτή καύση (συν-καύση) βιομάζας με γαιάνθρακα σε μονάδες καύσης συμβατικών καυσίμων.

- Αεριοποίηση

Με την τεχνολογία της αεριοποίησης μπορούν τα απόβλητα και τα υπολείμματα να μετατραπούν σε χρήσιμα προϊόντα. Πραγματοποιείται με μερική οξείδωση και έχει σκοπό την μεγιστοποίηση της παραγωγής αέριων προϊόντων. Γίνεται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες 800-1100 °C. Τα αέρια που χρησιμοποιούνται για την μερική οξείδωση είναι ο αέρας, το οξυγόνο, ατμός ή μείγμα των παραπάνω. Το αέριο που παράγεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε λέβητες, ατμοστρόβιλους, αεριοστρόβιλους, μηχανές καύσης αερίων και σε ασβεστοκαμίνους.

- Πυρόλυση

Κατά την πυρόλυση η βιομάζα διασπάται θερμικά σε θερμοκρασίες 400-800 °C απουσία οξειδωτικού μέσου και εν γένει χαρακτηρίζεται περίπλοκη διαδικασία. Τα προϊόντα που προκύπτουν μπορεί να έχουν στερεή, υγρή ή αέρια μορφή. Η απόδοση του εκάστοτε προϊόντος εξαρτάται άμεσα με το είδος της βιομάζας καθώς και τις συνθήκες της πυρόλυσης (πίεση, χρόνος, ρυθμός θέρμανσης).

- Παραγωγή βιοαερίων

Το βιοαέριο παράγεται από μικροοργανισμούς κατά την αποδόμηση της οργανικής ύλης και αποτελείται ως επί το πλείστον από CH₄. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με χαρακτηριστικότερα παραδείγματα αυτά της Κίνας και της Ινδίας.

2.3 Συν-καύση Γαιανθράκων και Αγροτικής Βιομάζας

Λόγω των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της καύσης γαιανθράκων όπως η ατμοσφαιρική ρύπανση λόγω εκπομπών SO_x, NO_x και CO₂, όλο και περισσότερες έρευνες έχουν οδηγηθεί σε εναλλακτικά και ανανεώσιμα καύσιμα.

Η συν-καύση γαιανθράκων και βιομάζας παρέχει μια εναλλακτική λύση για διαχείριση αποβλήτων βιομάζας, καθώς και βελτιωμένη απόδοση καύσης, εάν εφαρμοστεί και παρακολουθηθεί σωστά κατά τη διάρκεια της διαδικασίας καύσης [6, 19]. Επίσης, η συν-καύση γαιάνθρακα με βιομάζα είναι μία ελκυστική επιλογή για παραγωγή ενέργειας τόσο από περιβαλλοντική, αλλά και από οικονομική άποψη. Η συν-καύση μπορεί να είναι οικονομική με την έννοια ότι δεν απαιτεί μεγάλες επενδύσεις κεφαλαίου και μπορεί να χρησιμοποιεί υφιστάμενο σταθμό ηλεκτροπαραγωγής με καύση γαιάνθρακα. Επιπλέον, η συν-καύση είναι επιλογή χαμηλού οικονομικού ρίσκου για την παραγωγή ενέργειας, λόγω του ότι τα ρίσκα που συνδέονται με μεγάλες επενδύσεις και προμήθειας πρώτων υλών είναι πολύ μικρότερα σε σύγκριση με εναλλακτικές χρήσεις βιομάζας (π.χ. βιομάζα στην παραγωγή βιοκαυσίμων).[10]

Οι βασικοί τρόποι συν-καύσης κατηγοριοποιούνται ως εξής:

- Άμεση συν-καύση
Κατά αυτό τον τρόπο, η εκάστοτε βιομάζα προ-επεξεργάζεται μαζί με τον γαιάνθρακα και κατόπιν τροφοδοτούνται στον κλίβανο του λέβητα.
- Έμμεση συν-καύση
Εδώ πρώτα περνάει η βιομάζα από τη διαδικασία της αεριοποίησης και έπειτα, το αέριο καύσιμο που παράγεται τροφοδοτείται στον κλίβανο.
- Παράλληλη καύση
Με τον συγκεκριμένο τρόπο, πρώτα λαμβάνει χώρα η καύση της βιομάζας σε ξεχωριστό λέβητα και ο ατμός που παράγεται χρησιμοποιείται στη μονάδα παραγωγής ισχύος.

2.3.1 Επίδραση της τροφοδοσίας στην λειτουργία των μονάδων καύσης

Ο σχεδιασμός, η λειτουργία αλλά και η απόδοση των μονάδων καύσης εξαρτώνται από μια πληθώρα μεταβλητών που διαφέρουν ανάλογα τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του κάθε καυσίμου, καθώς και από τις συνθήκες λειτουργίας καύσης [6]. Οι σημαντικότερες τέτοιες μεταβλητές είναι η περιεκτικότητα σε υγρασία της βιομάζας που τροφοδοτείται στην μονάδα, το μέγεθος και η κατανομή των σωματιδίων της και η περιεκτικότητα σε τέφρα.

Λόγω του ότι η βιομάζα έχει συνήθως μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε υγρασία συγκριτικά με τον γαιάνθρακα, μπορεί να επηρεαστεί αρνητικά η διεργασία της καύσης. Τα αποτελέσματα αυτής της επιρροής ενδέχεται να είναι α) ατελή καύση, β) υψηλές εκπομπές CO₂ και CO, γ) σχηματισμός πίσσας και δ) μειωμένη αποδοτικότητα. Επίσης, λόγω της υγρασίας, πρέπει να πραγματοποιείται ξήρανση στους μύλους, με υψηλή θερμοκρασία του κύριου αερίου που χρησιμοποιείται. Επιπλέον, η υγρασία είναι υπεύθυνη για τον περιορισμό των ρυθμών της τροφοδοσίας στις συσκευές κονιοποίησης και επηρεάζει την αλεσιμότητα του υλικού. Όταν το δείγμα έχει πολύ υψηλή υγρασία πρέπει να ξηραθεί, καθώς η κατανάλωση ενέργειας για την άλεση είναι απαγορευτική και απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα πρωτευόντων αερίων και περίσσειας αέρα κατά τη διάρκεια της καύσης. Τέλος, η υγρασία μειώνει την θερμοκρασία των αερίων της καύσης, μεταφέρει χρήσιμη για την διαδικασία θερμότητα και προκαλεί αύξηση της ταχύτητας και του όγκου των απαερίων [1].

Το μέγεθος και η κατανομή των σωματιδίων της βιομάζας επίσης επηρεάζει την καύση της. Όταν τα σωματίδια του καυσίμου έχουν μικρό μέγεθος, καίγονται γρηγορότερα και πληρέστερα. Επίσης, όσο μεγαλύτερα είναι τα σωματίδια, τόσο περισσότερο χρόνο παραμονής στον θάλαμο καύσης σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία χρειάζονται [1].

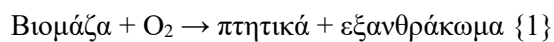
Η περιεκτικότητα σε τέφρα αποτελεί άλλη μία μεταβλητή της απόδοσης της διεργασίας της καύσης. Η τέφρα, αποτελεί ανόργανη ύλη στην βιομάζα και ανάλογα από την ποσότητά της, τον τρόπο σύνδεσης των συστατικών της στη βιομάζα, τις συνθήκες της διαδικασίας, αλλά και την γεωμετρική ταξινόμηση των μερών του συστήματος, μπορεί να έχει συνεισφορά στις εκπομπές των καπνοδόχων και να μειώσει την μεταφορά θερμότητας μέσα στον κλίβανο, να τροποποιήσει την ροή των αερίων και να προκαλέσει επικαθίσεις στις επιφάνειες του κλιβάνου. Κατά τη διάρκεια της καύσης, οι επικαθίσεις της τέφρας στους λέβητες μειώνουν την αποδοτικότητα και επηρεάζουν την λειτουργία των λεβήτων. Επίσης, η σύσταση της ανόργανης ύλης επηρεάζει το ιξώδες, τις εναποθέσεις αλλά και την αποσκλήρυνσή της [2].

2.3.2 Κινητικά μοντέλα

Η κινητική μοντελοποίηση της καύσης είναι ιδιαίτερα σημαντική για την παραγωγή σε βιομηχανική κλίμακα. Η επιτυχής εφαρμογή της κινητικής ανάλυσης βοηθά στην ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων κατά τον σχεδιασμό των βιομηχανικών εξοπλισμών και αυξάνει την απόδοση του προϊόντος. Οι κινητικές παράμετροι μπορούν να υπολογιστούν με ποσοτικές μεθόδους που εφαρμόζονται σε θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες αναλύσεων TGA, οι οποίες αποτελούν την πιο κοινή μέθοδο που χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της διαδικασίας της καύσης [13]. Αυτές οι κινητικές παράμετροι περιλαμβάνουν κατά κανόνα τη σειρά των αντιδράσεων, τον προεκθετικό παράγοντα και την ενέργεια ενεργοποίησης. Ωστόσο, οι κινητικές αυτές παράμετροι εξαρτώνται άμεσα από τις πειραματικές συνθήκες όπως το μέγεθος του δείγματος, η περιεκτικότητά του σε υγρασία και οι ρυθμοί θέρμανσης [7,12].

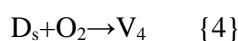
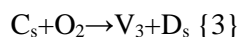
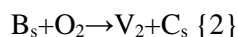
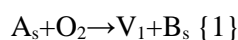
Γενικά, η κινητική για την θερμική διάσπαση των συστατικών που αποτελούν την βιομάζα είναι πολύπλοκη αφού περιλαμβάνει πολλές αντιδράσεις, οι οποίες πραγματοποιούνται είτε παράλληλα, είτε σε σειρά. Διάφορες μελέτες υποστηρίζουν ότι κατά τη διάρκεια της θερμικής διάσπασης υπάρχουν μικροαλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα συστατικά της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι μέσα από θερμοβαρυτομετρικές αναλύσεις (TGA), συνηθίζεται η εμφάνιση δύο ή τριών κορυφών, αντιπροσωπεύοντας την κυτταρίνη, την ημικυτταρίνη και την λιγνίνη αντίστοιχα, δείχνοντας ουσιαστικά ότι παρά την αλληλεπίδραση ανάμεσά τους, διατηρούν την ταυτότητά τους.

Υπάρχει πληθώρα κινητικών μοντέλων που περιγράφουν την αποπτητικοποίηση της βιομάζας, αλλά και την οξείδωση των παραγόμενων εξανθρακωμάτων της. Οι Varghegyi et.al. (2012), πρότειναν το ακόλουθο σχήμα δύο διαδοχικών αντιδράσεων {1} και {2}, σύμφωνα με το οποίο, κατά την {1} λαμβάνει χώρα η αποπτητικοποίηση της βιομάζας παρουσία οξυγόνου και κατά την {2} (η οποία αποτελεί συνέχεια της {1}), πραγματοποιείται η οξείδωση του εξανθρακώματος σε τέφρα. [20,25]



Από τους Branca και Di Blasi (2004), εξετάστηκαν τα σχήματα τεσσάρων διαδοχικών αλλά και παράλληλων ανεξάρτητων αντιδράσεων όπως φαίνονται παρακάτω.

Σχήμα μοντέλου διαδοχικών αντιδράσεων:



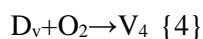
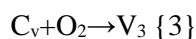
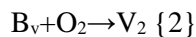
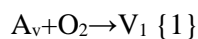
Όπου:

A_s , το αρχικό υλικό βιομάζας,

B_s , C_s , D_s , τα ενδιάμεσα εξανθρακώματα και

V_1 , V_2 , V_3 , V_4 , οι παραγόμενες ομάδες πτητικών συστατικών.

Σχήμα μοντέλου παράλληλων ανεξάρτητων αντιδράσεων:



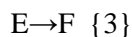
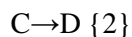
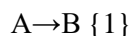
Όπου:

Κατά τις $\{1\}$ και $\{2\}$ πραγματοποιείται αποπτητικοποίηση της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης, κατά την $\{3\}$ πραγματοποιείται η μερική αποδόμηση της λιγνίνης και την αρχή οξείδωσης του εξανθρακώματος. Κατά την $\{4\}$ πραγματοποιείται η οξείδωση του εξανθρακώματος.

Αξίζει να σημειωθεί ότι και τα δύο μοντέλα κατέληξαν σε παρόμοια αποτελέσματα όσον αφορά τις κινητικές παραμέτρους.

Το επικρατέστερο όμως μοντέλο το οποίο παρουσιάζεται σαν την πιο ρεαλιστική εκδοχή για λιγνοκυτταρινικά υλικά, είναι το μοντέλο των τριών παράλληλων αντιδράσεων, το

οποίο περιγράφει την αποσύνθεση της βιομάζας μέσα από τρεις εν παραλλήλω αντιδράσεις, ανεξάρτητες η μία με την άλλη όπως φαίνεται παρακάτω:



Κάθε μία από αυτές τις αντιδράσεις αντιπροσωπεύει την αποσύνθεση των συστατικών που αποτελούν την βιομάζα, δηλαδή την κυτταρίνη {1}, την ημικυτταρίνη {2} και τη λιγνίνη {3} [1]. Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιήθηκε και για την παρούσα εργασία και αναλύεται στο Κεφάλαιο 3.

Αρκετοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με το συγκεκριμένο μοντέλο όπως οι Conesa et.al (2011), οι οποίοι το χρησιμοποίησαν για τρία διαφορετικά είδη θερμικής συμπεριφοράς κατά την καύση βιομάζας, i) πυρόλυση η οποία ακολουθείται από την αντίδραση του οξυγόνου με τα υπολείμματα της πυρόλυσης, ii) ταυτόχρονη και παράλληλη καύση και πυρόλυση και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (οξειδωτική πυρόλυση) και iii) την καύση του μερικώς οξυγονωμένου στερεού. Οι Molto et.al. (2006) εξετάζουν έναν πολυπλοκότερο μηχανισμό αντιδράσεων όσον αφορά την καύση της βιομάζας, ο οποίος προτείνει την ύπαρξη ξεχωριστών αντιδράσεων αποδόμησης αλλά και οξειδωτικής πυρόλυσης οι οποίες όχι μόνο δεν ενσωματώνονται σε ενιαίο μηχανισμό όπως προηγουμένως, αλλά χαρακτηρίζονται από ανταγωνιστική συμπεριφορά. [20,21,22,23,24]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Προέλευση Δειγμάτων και Χαρακτηρισμός

3.1.1 Προ-επεξεργασία

Για την πραγματοποίηση της εν λόγω εργασίας χρησιμοποιήθηκαν: ένα δείγμα λιγνίτη και δύο δείγματα βιομάζας. Τα βιομαζικά δείγματα ήταν: α) ρόκα καλαμποκιού και β) στέμφυλα. Το καλαμπόκι προήλθε από την Αναπτυξιακή Καρδίτσας Α.Ε και τα στέμφυλα παραχωρήθηκαν από οινοποιείο στο Καλαμίτσι (Αποκόρωνας Χανίων). Το λιγνιτικό δείγμα παραχωρήθηκε από από τα ορυχεία Μαυροπηγής του λιγνιτικού κέντρου Πτολεμαΐδας.

Για την κοκκομετρία των προαναφερθέντων δειγμάτων επιλέχθηκε αυτή να μην ξεπερνά τα 250 μm , για να αποφευχθούν φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας και μάζας κατά τις διεργασίες καύσης και πυρόλυσης που πραγματοποιήθηκαν. Αρχική διαδικασία ήταν η κονιοποίηση των δειγμάτων με χρήση μαχαιρόμυλου τύπου “Pulverisette 15” από την εταιρία FRITSCH. Ο εν λόγω μαχαιρόμυλος εξοπλίστηκε με μαχαίρι κοπής και κόσκινο 0,25 mm με αποτέλεσμα το τελικό υλικό που παράχθηκε να έχει κοκκομετρία μικρότερη της προαναφερθείσας. Κατόπιν χρησιμοποιήθηκαν δονούμενα κόσκινα τύπου “Analyssete 3 PRO” της εταιρίας FRITSCH για την κοσκίνηση των δειγμάτων. Όσον αφορά στον λιγνίτη πραγματοποιήθηκε άλεση σε σπαστήρα σιαγόνων και σφαιρόμυλο.

Εν τέλει τα δείγματα βιομάζας αναμείχθηκαν με λιγνίτη με σκοπό την παρασκευή μιγμάτων με συμμετοχή της εκάστοτε βιομάζας σε ποσοστό 30% κατά βάρος.

Λόγω των λειτουργικών προβλημάτων εξαιτίας των ανόργανων συστατικών όπως οι επικαθίσεις και οι επισκωριάσεις, η μέθοδος έκπλυσης των βιομαζικών υλικών, μειώνει σημαντικά τα ανόργανα συστατικά από την αρχική πρώτη ύλη, μετά την έκπλυση του δείγματος με νερό.

Στα δείγματα της συγκεκριμένης εργασίας πραγματοποιήθηκε χρήση της προαναφερθείσας μεθόδου έκπλυσης, με σκοπό να αφαιρεθεί η μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα των ανόργανων συστατικών τους. Τα εκχυλισμένα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν για θερμικές και κινητικές αναλύσεις. Όλη αυτή η διαδικασία πραγματοποιήθηκε με θερμή έκπλυση με νερό. Συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος της εκάστοτε βιομάζας τοποθετήθηκε σε φιάλη, η οποία περιείχε εις διπλούν απιονισμένο νερό με αναλογία 1g/120 mL νερού. Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε θέρμανση του διαλύματος στους 80°C με σταθερή ανάδευση για δύο ώρες. Τέλος, το διάλυμα διηθήθηκε με χρήση φιάλης Buchner, και ξηράθηκε στους 110°C μέχρι να φτάσει σε σταθερό βάρος, προκειμένου να παρθεί το εκχυλισμένο στερεό δείγμα.

3.1.2 Αναλύσεις καυσίμου

Προσεγγιστική ανάλυση

Προσδιορισμός υγρασίας (%):

Οι διαδικασίες για την εύρεση του ποσοστού της υγρασίας των δειγμάτων ακολούθησαν τα πρότυπα CEN/TC 335 και ASTM D1102-84 για τις βιομάζες και τον λιγνίτη αντίστοιχα. Αρχικά πραγματοποιήθηκε ζύγιση αντιπροσωπευτικού δείγματος 2g σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια τάξης 0,1 mg, κατόπιν θερμάνθηκε για 2 ώρες στους 110 °C και έμεινε για 30 min σε ξηραντήρα, δηλαδή σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, μέχρι να αποκτήσει την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τέλος, επαναλήφθηκε ζύγιση. Η προαναφερθείσα διαδικασία χρησιμοποιήθηκε για κάθε ένα από τα δείγματα. Η σχέση από την οποία προκύπτει το ποσοστό της υγρασίας είναι η 3.1:

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

Όπου:

W: Αρχικό βάρος δείγματος (g)

W_{110} : Βάρος δείγματος στους 110 °C μετά την απομάκρυνση της υγρασίας (g)

Προσδιορισμός τέφρας:

Για τον προσδιορισμό της τέφρας ακολουθήθηκαν διαδικασίες βάσει των προτύπων EN 14775 και ASTM D1102-84 για τις βιομάζες και τον λιγνίτη αντίστοιχα. Αρχικά, κάθε ξηρό δείγμα (110 °C) κήκε σε θερμοκρασία 550 °C και 780 °C, αντίστοιχα. Στην συνέχεια, η τέφρα που παράχθηκε μεταφέρθηκε σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ξαναζυγίστηκε. Η σχέση από την οποία προκύπτει το ποσοστό της τέφρας είναι η 3.2:

$$\text{Τέφρα (\% επί ξηρού)} = \frac{\text{Τελικό Βάρος}}{\text{Ξηρό Βάρος}} * 100 \quad (3.2)$$

Προσδιορισμός πτητικών συστατικών:

Ο προσδιορισμός των πτητικών συστατικών πραγματοποιήθηκε μέσω πειραμάτων πυρόλυσης, χρησιμοποιώντας θερμοζυγό TGA-6 της εταιρείας Perkin Elmer. Ο συγκεκριμένος θερμοζυγός διαθέτει υποδοχέα στον οποίο τοποθετήθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα (περίπου 25 mg) από κάθε δείγμα. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 110 °C που διατηρήθηκε για 15 min μέχρι που το δείγμα έχασε όλη του την υγρασία. Στο τελευταίο στάδιο, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 850 °C και έμεινε εκεί για 10 min. Η σχέση η οποία δίνει το ποσοστό των πτητικών συστατικών είναι η 3.3:

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

Όπου:

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

W_{850} : Τελικό βάρος του δείγματος στους 850 °C (g)

Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα:

Για το ποσοστό του μόνιμου άνθρακα στο εκάστοτε δείγμα χρησιμοποιήθηκε η σχέση 3.4:

$$\text{Μόνιμος άνθρακας (\% επί ξηρού)} = 100 - \text{Τέφρα (\% επί ξηρού)} - \text{Πτητικά (\% επί ξηρού)} \quad (3.4) [3]$$

Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης:

Για τον προσδιορισμό της ανώτερης θερμογόνου δύναμης έγινε χρήση της συσχέτισης 3.5:

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

Όπου:

C: ποσότητα άνθρακα επί ξηρού άνευ τέφρας στο δείγμα

H: ποσότητα υδρογόνου επί ξηρού άνευ τέφρας στο δείγμα

O: ποσότητα οξυγόνου επί ξηρού άνευ τέφρας στο δείγμα

N: ποσότητα αζώτου επί ξηρού άνευ τέφρας στο δείγμα

Στοιχειακή ανάλυση

Η πραγματοποίηση της στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων, δηλαδή ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων: άνθρακα (C), υδρογόνου (H), αζώτου (N) και θείου (S), έγινε χρησιμοποιώντας τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή, τύπου Flash 200 Series, από την εταιρεία Thermo Fisher Scientific, στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Ο προαναφερθείς αναλυτής αποτελείται από έναν αναλυτικό ζυγό τύπου XP6 και έναν αυτόματο δειγματολήπτη, τύπου MAS 200R, που συνδέεται με στήλη χαλαζία. Η

συγκεκριμένη στήλη είναι τοποθετημένη σε φούρνο θερμοκρασίας 900 °C ηλίου (He) και συνδέεται με αέριο χρωματογράφο. Η λειτουργία του αναλυτή είναι στα 220 V και στα 50 Hz. Επίσης, στον φούρνο καύσης του αναλυτή, ο οποίος διατηρείται σε θερμοκρασία 900 °C κατά την ανάλυση, υπάρχει στήλη χαλαζία, η οποία περιέχει δύο καταλύτες που διευκολύνουν διαδοχικά την οξείδωση και την αναγωγή του στερεού δείγματος. Το οξειδωτικό τμήμα αποτελείται από οξείδιο του δισθενούς χαλκού (CuO) και το αναγωγικό από χαλκό (Cu). Κατά την διάρκεια της οξείδωσης, στο οξειδωτικό τμήμα του φούρνου (CuO) επιτυγχάνονται στιγμιαίες θερμοκρασίες περίπου ίσες με 1800 °C. Σε αυτή την θερμοκρασία, πραγματοποιείται πλήρης οξείδωση του στερεού δείγματος στα αέρια CO₂, H₂O, NO_x και SO₃. Έπειτα, τα προαναφερθέντα αέρια εισέρχονται διαμέσου της αναγωγικής ζώνης (Cu), στην οποία γίνεται αναγωγή των NO_x σε N₂ και των SO₃ σε SO₂.

Η ποσοστιαία αναλογία σε οξυγόνο υπολογίστηκε από την διαφορά των C, H, N, και S, συμπεριλαμβανόμενης της ποσοστιαίας αναλογίας της τέφρας επί ξηρού, από το εκατό, όπως παρουσιάζει η σχέση 3.6:

$$O(\% \text{ επί ξηρού}) = 100 - [C\% + H\% + N\% + S\% + \text{τέφρα}\%] \quad (3.6)$$

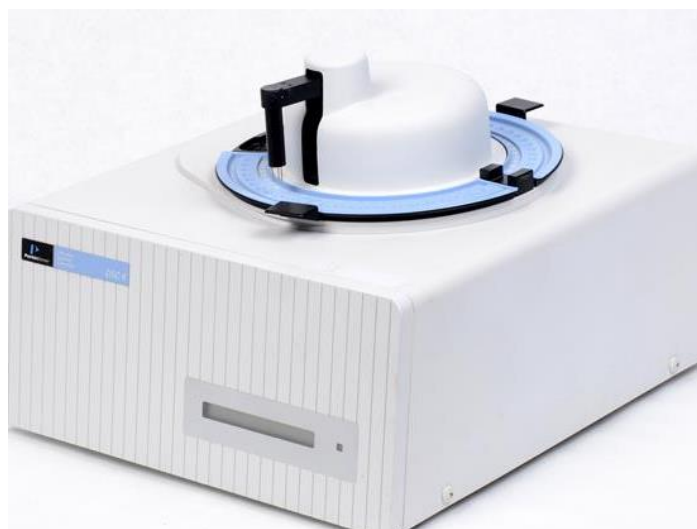
Για να ισχύσει η παραπάνω σχέση πρέπει να γίνει παραδοχή, σύμφωνα με την οποία τα δείγματα είτε δεν περιείχαν ποσότητες άλλων στοιχείων, είτε οι ποσότητες αυτές ήταν αμελητέες.

3.2 Μεθοδολογία Πειραματικών Δοκιμών

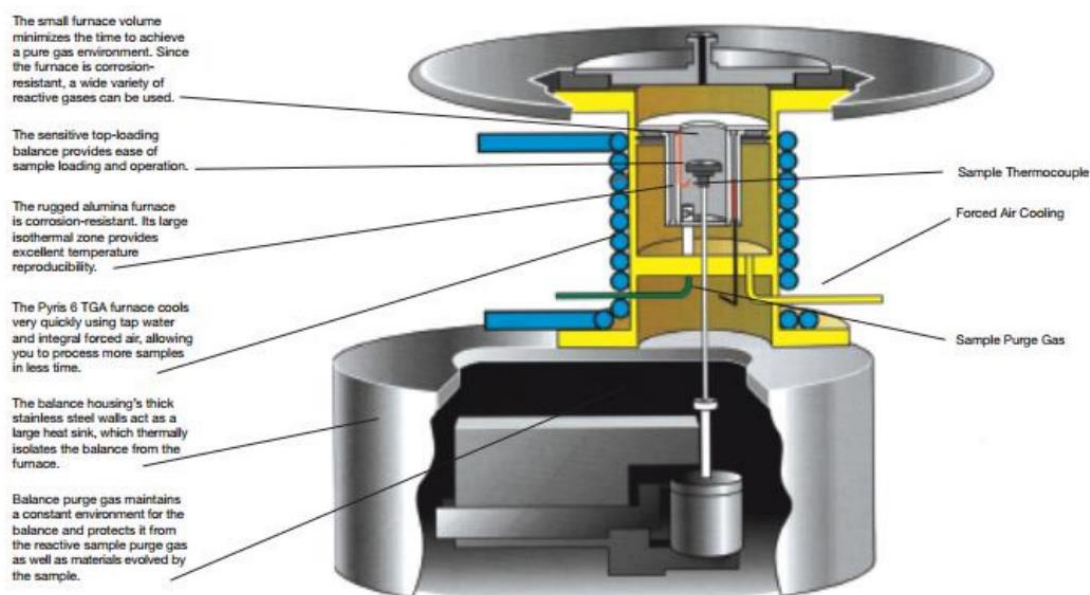
3.2.1 Σύστημα θερμικής ανάλυσης TGA/DTG

Το σύστημα θερμικής ανάλυσης δειγμάτων με θερμοζυγό TGA/DTG αποτελεί έναν κομμάτι της οικογένειας των θερμικών μεθόδων ανάλυσης. Ο στόχος αυτών των πειραμάτων που πραγματοποιούνται με την TGA ανάλυση είναι η προσεγγιστική ανάλυση του δείγματος, μέσω πυρόλυσης και καύσης του εξανθρακώματος, σε σύστημα θερμοζυγού, αλλά και ο προσδιορισμός των χαρακτηριστικών παραμέτρων της πυρόλυσης και της καύσης, τόσο για τα βιομαζικά υλικά και τους λιγνίτες, καθώς και για τα μίγματα αυτών.

Η πειραματική διαδικασία έγινε χρησιμοποιώντας θερμοζυγό τύπου TGA 6, της εταιρείας Perkin Elmer (Σχήμα 3.1) στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο συγκεκριμένος θερμοζυγός αποτελείται από το σύστημα θέρμανσης, το σύστημα ψύξης, το σύστημα μέτρησης του σήματος, τον φούρνο και τον ηλεκτρονικό θερμοζυγό.



Εικόνα 3.1 Θερμοζυγός TGA 6 [26]



Σχήμα 3.1 Διάγραμμα θερμοζυγού

Ο φούρνος του θερμοζυγού λειτουργεί υπό συγκεκριμένη θερμοκρασιακή κλίμακα, η οποία κυμαίνεται από 0°C έως 1000°C , με ακρίβεια 2°C . Ο ρυθμός θέρμανσης μπορεί να πάρει τιμές από $0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ έως $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Το δείγμα θερμαίνεται με τον συνδυασμό ακτινοβολίας και βεβιασμένης κυκλοφορίας, μέσω του φέροντος αερίου το οποίο διασχίζει τον χώρο. Το σύστημα θέρμανσης περιβάλλεται από έναν σωλήνα που βρίσκεται γύρω από τον φούρνο, χρησιμοποιώντας υδρόψυξη με νερό. Το σύστημα είναι θερμικά μονωμένο και συνδέεται με το σύστημα μέτρησης σήματος του θερμοζυγού, το οποίο αποτελείται από ηλεκτρονικό μικροζυγό.

Κατά την πειραματική διαδικασία, το δείγμα τοποθετείται σε δειγματοφορέα και στη συνέχεια στον υποδοχέα του φούρνου. Ο υποδοχέας συνδέεται με τον ζυγό, με τη συνεισφορά

ενός βραχίονα με δύο μέρη, που αντισταθμίζεται από ένα απόβαρο. Ο βραχίονας στηρίζεται σε ηλεκτρικό πηνίο, το οποίο και βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο. Η θέση του μπορεί να υπολογισθεί από έναν οπτικό αισθητήρα. Οποιαδήποτε εκτροπή προκαλεί παροχή ρεύματος στο ηλεκτρικό πηνίο. Η σχετική διαφορά της θέσης του βραχίονα με την θέση αναφοράς, προσδιορίζει την μέτρηση της μάζας του εκάστοτε δείγματος. Το σύστημα θέρμανσης και ο μικροζυγός είναι συνδεδεμένα με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Με αυτόν τον τρόπο καταγράφεται το σήμα από τον μικροζυγό και ελέγχει τη λειτουργία του θερμοζυγού, καθώς και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα. . Στον θερμοζυγό μπορεί να εισέλθουν αέρια όπως ο αέρας, το άζωτο, κάποιο ευγενές αέριο (πχ ήλιο) και άλλα αέρια. Το τι αέριο θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάται με το είδος της αντίδρασης που χρειάζεται να γίνει. Αυτά τα αέρια ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες: α) Στα αέρια της ατμόσφαιρας της αντίδρασης (αέρας ή άζωτο αν πρόκειται για καύση ή πυρόλυση αντίστοιχα), β) Στο φέρον αέριο με το οποίο απομακρύνονται τα προϊόντα (ήλιο, αργό και άζωτο). Τα αέρια και των δύο κατηγοριών εισέρχονται από το κάτω τμήμα του θερμοζυγού.

3.2.2 Πειραματική διαδικασία

Όλα τα πειράματα πυρόλυσης και καύσης των βιομαζικών υλικών έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Για την διεκπεραίωση αυτών των πειραμάτων θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης, ήταν απαραίτητος ο προσδιορισμός βασικών παραμέτρων. Η πρώτη εξ αυτών είναι η κοκκομετρία του δείγματος, γιατί όσο μικρότερη κοκκομετρία έχει το δείγμα, τόσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος της επιφάνειας ως προς τον όγκο, πράγμα που καθιστά γρηγορότερη και πληρέστερη την διαδικασία της καύσης. Επόμενη βασική παράμετρος είναι η πυκνότητα του κάθε δείγματος στον δειγματοφορέα. Σε περίπτωση που το δείγμα τοποθετηθεί αραιά, θα προκληθεί μείωση της θερμικής αγωγιμότητας, λόγω της ύπαρξης αεριοφυλακίων ανάμεσα στα στρώματα του υλικού, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη αποκλίσεων ανάμεσα στην θερμοκρασία του δείγματος και την θερμοκρασία του φούρνου, καθώς και την ανομοιόμορφη κατανομή στο δείγμα. Όταν το υλικό τοποθετείται πυκνά, δεν αποδεσμεύονται με ευκολία τα εκλυόμενα αέρια, πράγμα το οποίο προκαλεί θερμοκρασιακή μετατόπιση της καμπύλης TG. Κατάλληλα για τα πειράματα είναι δείγματα με μικρές μάζες (15-20mg), με κοκκομετρία μικρότερη των 250 μm .

Τα πειράματα πυρόλυσης και καύσης πραγματοποιήθηκαν στον θερμοζυγό. Διοχετεύτηκαν στον φούρνο, αέριο άζωτο και αέρας, για την πυρόλυση και την καύση αντίστοιχα, αμφότερα με ρυθμό ροής 35 ml/min. Το άζωτο είχε τον ρόλο του φέροντος αερίου, για τον έλεγχο της ατμόσφαιρας μέσα στον φούρνο, αλλά και για την αφαίρεση των πτητικών

αέριων προϊόντων από τον χώρο στον οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση. Αυτό συμβαίνει για να εκμηδενιστούν οι δευτερογενείς αντιδράσεις που γίνονται ανάμεσα στα αέρια προϊόντα και το θερμό στερεό, άρα και την μεγαλύτερη αξιοπιστία των αποτελεσμάτων.

Κατά την πυρόλυση το δείγμα παρέμεινε στους 30 °C για 1 min. Έπειτα, η θερμοκρασία αυξήθηκε με ρυθμό 10 °C/min στους 110 °C και παρέμεινε εκεί για 15 min προς απομάκρυνση της υγρασίας. Τέλος, πραγματοποιήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 850 °C, με ρυθμό 10 °C/min και παρέμεινε εκεί για 10 min.

Για την καύση των αρχικών δειγμάτων αλλά και των μιγμάτων, το αέριο αντίδρασης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο αέρας, με ρυθμό 35 ml/min. Η θερμοκρασία αυξήθηκε έως τους 850 °C επίσης με ρυθμό 10 °C/min και παρέμεινε εκεί για 10 min.

3.2.3 Επεξεργασία θερμογραφημάτων

Για να προσδιοριστούν οι σχετικές παράμετροι καύσης, πραγματοποιήθηκε ανάλυση των θερμογραφημάτων TGA. Από την επεξεργασία αυτών λοιπόν υπολογίστηκαν τα κάτωθι:

- R_{\max} (1/min): Ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης. Η τιμή που έχει το ακρότατο σημείο της καμπύλης DTG, όταν διαιρεθεί με την ξηρή μάζα του δείγματος.
- T_i (°C): Η θερμοκρασία ανάφλεξης, δηλαδή της έναρξης της καύσης του δείγματος. Είναι αντίστοιχη του σημείου τομής δύο εφαπτομένων της TG καμπύλης. Της εφαπτομένης στο σταθερό τμήμα της καμπύλης μάζας – θερμοκρασίας, με το δείγμα απαλλαγμένο από υγρασία και την εφαπτομένη στο σημείο της καμπύλης που αντιστοιχεί στην θερμοκρασία της πρώτης κορυφής DTG.
- T_{\max} (°C): Η μέγιστη θερμοκρασία. Αντιστοιχεί στον μέγιστο ρυθμό της αντίδρασης (R_{\max}).
- T_f (°C): Η θερμοκρασία λήξης της καύσης. Αντιστοιχεί στο σημείο της καμπύλης μάζας – θερμοκρασίας στο οποίο αυτή έχει σταθεροποιηθεί.
- R_f : Ο δείκτης αντιδραστικότητας. Μπορεί να υπολογισθεί από την εξίσωση 3.7

$$R_f = (R_{\max}/T_{\max}) * 100 \quad (3.7)$$

Με τον R_{\max} σε min^{-1} και την T_{\max} σε °C.

3.3 Κινητική ανάλυση

3.3.1 Μαθηματική θεμελίωση κινητικού μοντέλου

Βάσει του μοντέλου των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων (IPR) για την κινητική καύσης της βιομάζας, η συνολική αντίδραση είναι ίση με το άθροισμα των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων, n-οστής τάξης, οι οποίες αντιστοιχούν στα ψευδοσυστατικά που συνιστούν την βιομάζα και αποδομούνται σε συγκεκριμένα εύρη θερμοκρασιών κατά την καύση. Τα ψευδοσυστατικά της εκάστοτε βιομάζας, είναι η ημικυτταρίνη, η κυτταρίνη και η λιγνίνη και ενίοτε και άλλες ομάδες συστατικών, όπως τα εκχυλίσματα που αποδομούνται σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Ως μετατροπή του ψευδοσυστατικού i ορίζεται:

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

όπου:

- m_i : η μάζα του ψευδοσυστατικού τη χρονική στιγμή t
- m_{0i} : η αρχική μάζα του ψευδοσυστατικού i
- m_{comb_i} : η τελική μάζα του ψευδοσυστατικού i

άρα, ο συνολικός ρυθμός μεταβολής μάζας της βιομάζας για N αριθμό αντιδράσεων εκφράζεται ως:

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

Η μάζα της βιομάζας για κάθε χρονική στιγμή t ισούται με:

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

Όπου:

- $m(t)$: η μάζα της βιομάζας τη χρονική στιγμή t
- m_0 : η αρχική μάζα της βιομάζας

Ο στοιχειομετρικός συντελεστής c_i που εκφράζει το κλάσμα των αερίων που παράγονται κατά την αποδόμηση του ψευδοσυστατικού i ορίζεται ως:

$$c_i = \frac{m_0 - m_{comb_i}}{m_0}$$

Ο ρυθμός μετατροπής da_i/dt για το εκάστοτε ψευδοσυστατικό για τη γενική περίπτωση αντιδράσεων n-οστής τάξης ισούται με:

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

Όπου:

- A_i (s^{-1}): ο προεκθετικός παράγοντας για την αντίδραση του ψευδοσυστατικού i
- E_i (kJ/mol): η ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση του ψευδοσυστατικού i
- T ($^{\circ}C$): η θερμοκρασία
- R (J/(mol*K)): η παγκόσμια σταθερά των αερίων
- n_i : η τάξη της αντίδρασης του i-ψευδοσυστατικού

Για σταθερό ρυθμό μεταβολής θερμοκρασίας $\beta = dT/dt$, η εξίσωση {3} επιλύεται, για τον υπολογισμό της μετατροπής ως συνάρτηση της θερμοκρασίας:

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

και

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

Από τις εξισώσεις {1}, {2}, {4} και {5}, μπορούν να υπολογιστούν η μάζα και ο συνολικός ρυθμός μεταβολής της μάζας της βιομάζας, σαν συνάρτηση των κινητικών παραμέτρων E_i , A_i , c_i και n_i , για κάθε τιμή χρόνου και θερμοκρασίας [20].

3.3.2 Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων

Στον αλγόριθμο του μοντέλου χρειάζονται ορισμένες μεταβλητές οι οποίες θα αναλάβουν τον ρόλο μεταβλητών εισόδου. Αυτές είναι: α) οι πειραματικές συνθήκες (θερμοκρασία, ρυθμός θέρμανσης, χρόνος) και β) τα πειραματικά δεδομένα (μάζα, ρυθμός μεταβολής της μάζας [20]).

Το πιο ρεαλιστικό δημοσιευμένο μοντέλο για την κινητική ανάλυση της καύσης της βιομάζας είναι το μοντέλο των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων, το οποίο περιγράφει σε τρεις παράλληλες πρωτοβάθμιες αντιδράσεις, την αποσύνθεση της βιομάζας. Κάθε μία από αυτές τις αντιδράσεις αντιστοιχεί στα τρία κύρια συστατικά της βιομάζας, την ημικυτταρίνη, την κυτταρίνη και την λιγνίνη.

Τα κύρια ζητήματα για την ανάπτυξη του αλγορίθμου για το μοντέλο των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων είναι τα κάτωθι [20]:

- Ιδιαίτερα σημαντική είναι η ιδανικότερη επιλογή αρχικών τιμών για τις κινητικές παραμέτρους, προκειμένου να διατηρηθεί σταθερός ο αλγόριθμος, αλλά και για την γρηγορότερη και ορθότερη εύρεση των βέλτιστων τελικών κινητών παραμέτρων, μετά την προσαρμογή του μαθηματικού μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Αρχικά, γίνεται επεξεργασία των πειραματικών αυτών δεδομένων. Χωρίζεται το διάστημα των δεδομένων καύσης σε ευδιάκριτες θερμοκρασιακές περιοχές, σε κάθε μία από τις οποίες χρησιμοποιείται γραμμική παλινδρόμηση στα πειραματικά δεδομένα της $\frac{d(\frac{m}{m_0})}{dt}, \frac{1}{T}$ με σκοπό τον υπολογισμό των αρχικών τιμών των E_i, A_i , υποθέτοντας ότι η κινητική αντίδραση είναι πρωτοβάθμια. Όσον αφορά τους στοιχειομετρικούς συντελεστές c_i και τις αρχικές τιμές αυτών, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι εξ'ορισμού υπολογισμένες τιμές των c_i , χρησιμοποιώντας δεδομένα μαζών για κάθε θερμοκρασιακή περιοχή.

Τις προαναφερθείσες θερμοκρασιακές περιοχές τις καθορίζει ο εκάστοτε χρήστης του αλγορίθμου, χρησιμοποιώντας ως μεταβλητές εισόδου, τις τιμές των θερμοκρασιών εκείνων οι οποίες αντιστοιχούν στην θερμοκρασία έναρξης και λήξης για κάθε τέτοια περιοχή. Με αυτόν τον τρόπο, ο χρήστης μπορεί να αλλάζει τα εύρη των θερμοκρασιακών περιοχών, άρα παρέχει την δυνατότητα της γρήγορης δοκιμής διαφορετικών αρχικών τιμών καθώς και την άμεση διόρθωση αυτών. Περαιτέρω, μπορεί να παρέμβει στις τιμές έναρξης και λήξης των θερμοκρασιακών περιοχών συνεπώς και στις αρχικές τιμές του τελικού αποτελέσματος για τις ιδανικότερες τελικές κινητικές παραμέτρους.

- Η επίλυση του θερμοκρασιακού ολοκληρώματος $\int_{T_0}^T e^{-\frac{E_i}{RT}} dT$. Το ολοκλήρωμα αυτό (εξισώσεις {4} , {5}) υπολογίζεται αποκλειστικά αριθμητικά, καθώς δεν επιδέχεται αναλυτική επίλυση.
- Η ελαχιστοποίηση του σφάλματος των πειραματικών και υπολογισμένων σημείων, προκειμένου να υπολογισθούν οι ιδανικότερες κινητικές παράμετροι.

Ως απόκλιση (deviation), εκφράζεται μαθηματικά η προσαρμογή των θεωρητικά υπολογισμένων, από το μοντέλο, δεδομένων του ρυθμού μεταβολής της μάζας για αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα:

$$\text{Απόκλιση(\%)} = \frac{\sqrt{\frac{OF}{(Z-N)}}}{\max\left(-\frac{d\left(\frac{m}{m_0}\right)}{dt}\right)^e} * 100 \quad \{6\}$$

Όπου:

- OF: η αντικειμενική συνάρτηση
- Z: ο αριθμός των πειραματικών σημείων
- N: ο αριθμός των παραμέτρων του μοντέλου προς ρύθμιση

Στο τέλος, ο αλγόριθμος για την ελαχιστοποίηση και τον υπολογισμό των τελικών κινητικών παραμέτρων, ελέγχθηκε για την αποτελεσματικότητα και την ταχύτητα κατά τη διάρκεια της ελαχιστοποίησης της αντικειμενικής συνάρτησης. Αυτός ο αλγόριθμος, είναι ο “generalized reduced gradient (GRG2)” της μεθόδου Solver του Microsoft Excel©.

Το μοντέλο των ανεξαρτήτων παραλλήλων χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθούν οι πειραματικές τιμές των κινητικών παραμέτρων σε πειράματα καύσης βιομαζικών υλικών καθώς και μιγμάτων αυτών με λιγνίτη, πριν και μετά την έκπλυσή τους, με σκοπό την σύγκριση των τιμών αυτών και για να παρατηρηθεί σε τι βαθμό επηρεάζονται από την έκπλυση. Αυτές οι κινητικές παράμετροι είναι: i) Ενέργεια ενεργοποίησης (E), ii) προεκθετικός παράγοντας (A), iii) η συμβολή της κάθε αντίδρασης στη συνολική αποδόμηση (c) και iv) η τάξη της κάθε αντίδρασης (n). Τα αποτελέσματα καθώς και η σύγκριση των τιμών παρουσιάζονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 4.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

4.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων Λιγνίτη και Βιομάζας

4.1.1 Αρχικά δείγματα

Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1, η περιεκτικότητα των πτητικών συστατικών στους κώνους αραβοσίτου είναι μεγαλύτερη των αντίστοιχων στον λιγνίτη Μαυροπηγής και στα στέμφυλα. Τα πτητικά συστατικά συμβάλλουν θετικά στην θερμογόνο δύναμη του εκάστοτε καυσίμου, επιταχύνοντας τις διαδικασίες ανάφλεξης και καύσης. Όσον αφορά την ποσοστιαία περιεκτικότητα σε μόνιμο άνθρακα, στον λιγνίτη Μαυροπηγής είναι περισσότερη σε σχέση με των στέμφυλων αλλά λιγότερη σε σχέση με των κώνων αραβοσίτου. Τέλος, η τέφρα στον λιγνίτη Μαυροπηγής είναι κατά πολύ περισσότερη σε σχέση με την τέφρα στα βιομαζικά υλικά.

Πίνακας 4.1 Προσεγγιστική ανάλυση δειγμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	Πτητικά	Μόνιμος άνθρακας	Τέφρα
Κώνοι αραβοσίτου (ΚΑΡ)	80.8	17.6	1.6
Στέμφυλα (ΣΤΕ)	72.0	13.3	14.7
Λιγνίτης Μαυροπηγής (ΛΙΓΜ)	57.5	17.1	25.4

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 4.2, τα ποσοστά σε θείο για όλα τα δείγματα μπορούν να θεωρηθούν αμελητέα. Άρα δεν υπάρχει σοβαρή πιθανότητα να προκύψουν προβλήματα εκπομπών οξειδίων του θείου κατά την καύση. Όσον αφορά στα ποσοστά του αζώτου στα δείγματα, προκύπτει ότι στα στέμφυλα και στον λιγνίτη Μαυροπηγής είναι μεγαλύτερα ή ίσα του 2%. Αυτό σημαίνει ότι η τιμή βρίσκεται στο όριο για μία πιθανή ανεπιθύμητη εκπομπή ενώσεων αζώτου σε θερμικές διεργασίες. Τέλος η Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη των στέμφυλων είναι η μεγαλύτερη ανάμεσα στα βιομαζικά υλικά και στον λιγνίτη Μαυροπηγής, καθώς τα ποσοστά άνθρακα και υδρογόνου είναι μεγαλύτερα και η περιεκτικότητα σε οξυγόνο αρκετά χαμηλή.

Πίνακας 4.2 Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	C	H	N	O	S	Α.Θ.Δ* (MJ/kg)
ΚΑΡ	43.9	5.8	-	48.7	-	15.7
ΣΤΕ	49.4	6.5	2.6	26.3	0.5	20.8
ΛΙΓΜ	44.9	5.3	2.0	21.9	0.5	18.8

*Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη επί ξηρού άνευ τέφρας

4.1.2 Εκχυλισμένα δείγματα

Πραγματοποιώντας σύγκριση ανάμεσα στον Πίνακα 4.1 με τον Πίνακα 4.3 που ακολουθεί, ο οποίος παρουσιάζει την προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων μετά την έκπλυση με νερό, παρατηρείται μείωση της ποσοστιαίας περιεκτικότητας σε τέφρα της τάξης του 50-70%, αύξηση του μόνιμου άνθρακα στα στέμφυλα, ενώ των πτητικών συστατικών στους κώνους αραβοσίτου.

Πίνακας 4.3 Προσεγγιστική ανάλυση εκχυλισμένων δειγμάτων (% επί ξηρού)

Εκχυλισμένο Δείγμα	Πτητικά	Μόνιμος άνθρακας	Τέφρα
ΚΑΡ_{εκ}	90.8	8.4	0.8
ΣΤΕ_{εκ}	72.4	23.7	3.9

Στον Πίνακα 4.4 γίνεται κατανοητό ότι μετά την έκπλυση και την απομάκρυνση σημαντικής ποσότητας τέφρας, υπήρξε αύξηση στις ποσότητες του στοιχειακού άνθρακα και του υδρογόνου και μικρή μείωση του οξυγόνου. Τα προαναφερθέντα οδήγησαν σε αύξηση της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης. Η ποσότητα του αζώτου στα στέμφυλα αυξήθηκε, το οποίο προμηνύει μεγαλύτερη πιθανότητα ανεπιθύμητης εκπομπής οξειδίων του αζώτου. Τέλος, το ποσοστιαίο θείο ήταν αμελητέο.

Πίνακας 4.4 Στοιχειακή ανάλυση εκχυλισμένων δειγμάτων (% επί ξηρού)

Εκχυλισμένο Δείγμα	C	H	N	O	S	A.Θ.Δ* (MJ/kg)
ΚΑΡ _{εκ}	44.6	5.9	-	48.7	-	16.0
ΣΤΕ _{εκ}	59.6	6.9	3.2	25.9	0.5	25.4

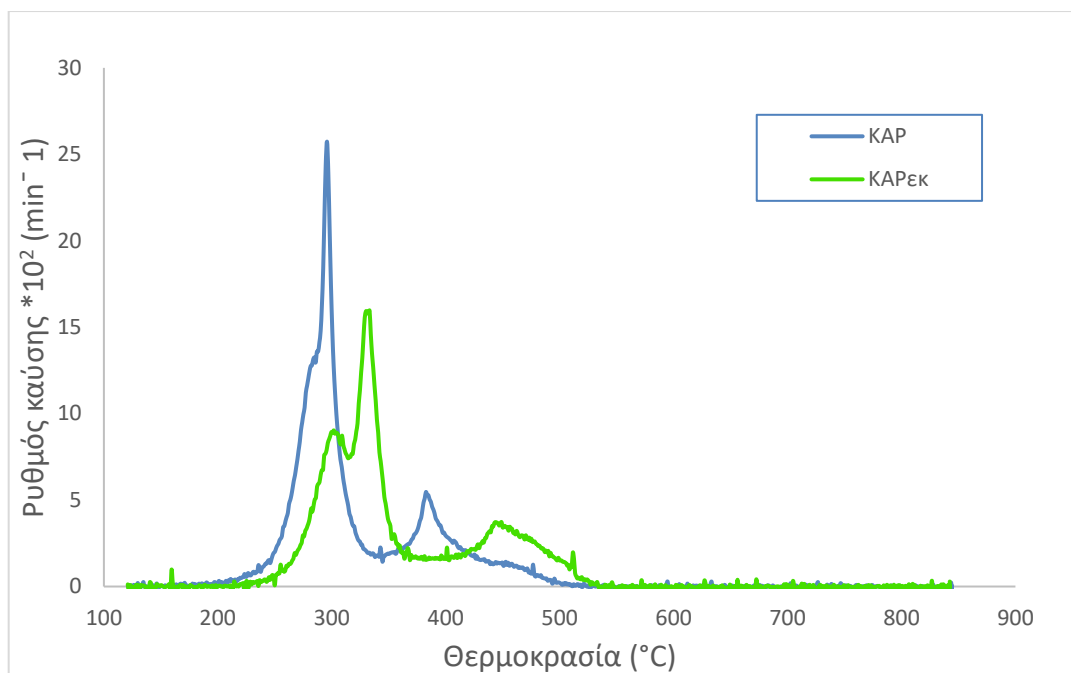
*Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη επί ξηρού άνευ τέφρας

4.2 Θερμική Συμπεριφορά κατά την Καύση των Δειγμάτων

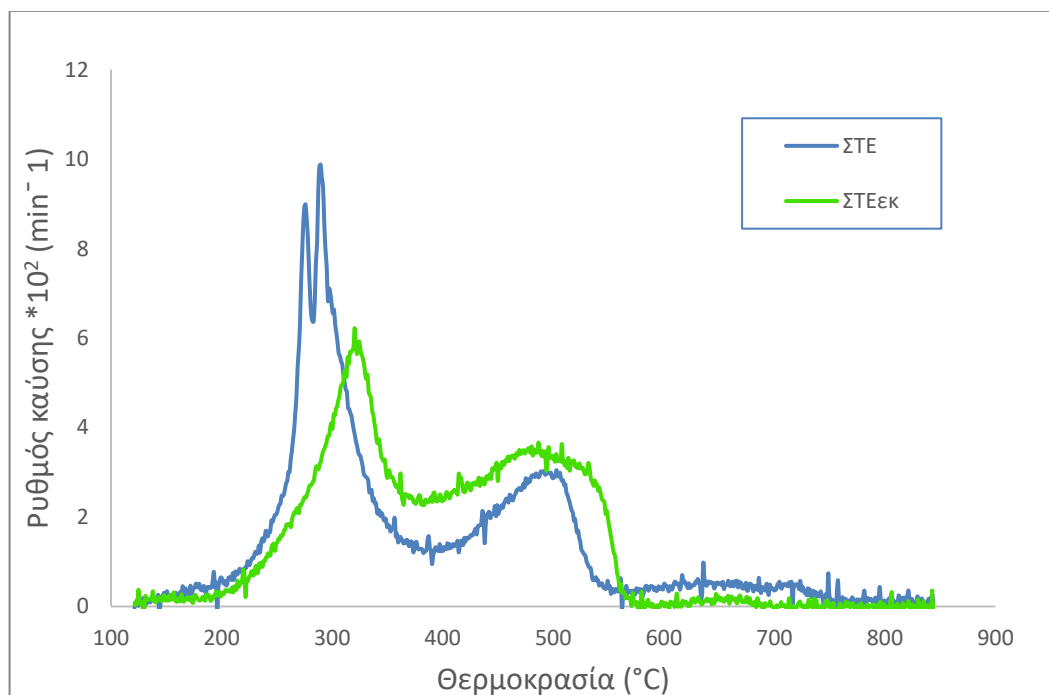
4.2.1 Αρχικά και εκχυλισμένα δείγματα

Στα Σχήματα 4.1 και 4.2 παρουσιάζονται τα προφίλ DTG καύσης των βιομαζικών υλικών όπως αυτά προκύπτουν πριν καθώς και μετά την έκπλυση. Τα εν λόγω προφίλ χωρίζονται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, περίπου στους 200°C, αρχίζει η θερμική αποσύνθεση των μη εκχυλισμένων υλικών. Από τους 200°C μέχρι τους 350°C, παρατηρείται η μέγιστη απώλεια μάζας, η οποία οφείλεται στην συνολική αποσύνθεση της ημι-κυτταρίνης, σχεδόν όλη την αποσύνθεση της κυτταρίνης και την μερική αποσύνθεση της λιγνίνης. Στο συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών, εκλύεται και καίγεται το μεγαλύτερο μέρος των πτητικών συστατικών. Στο δεύτερο εύρος θερμοκρασιών, ανάμεσα στους 350°C και 550°C υπάρχει ένα δεύτερο στάδιο. Αυτό το στάδιο αντιστοιχεί στην καύση των δευτερογενών αερίων και του εξανθρακώματος και αντιστοιχεί κυρίως στην αποσύνθεση της λιγνίνης. Παρατηρείται ότι η πρώτη κορυφή στα στέμφυλα είναι χαμηλότερη από ότι η αντίστοιχη στους κώνους αραβοσίτου, το οποίο ενδέχεται να οφείλεται σε μικρότερη περιεκτικότητά σε ημικυτταρίνη και κυτταρίνη.

Μετά την έκπλυση, φαίνεται και στα δύο βιομαζικά υλικά μία μετατόπιση του προφίλ καύσης κατά 30-40°C προς υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ υπάρχει μείωση του ρυθμού καύσης. Η αυξημένη αντιδραστικότητα των υλικών πριν την απομάκρυνση της ανόργανης ύλης πιθανόν οφείλεται στην καταλυτική δράση του καλίου το οποίο μετρήθηκε σε αφθονία στους κώνους αραβοσίτου και στα στέμφυλα και μειώθηκε κατά 60-70% μετά την διαδικασία της έκπλυσης.



Σχήμα 4.1 Διάγραμμα DTG αρχικού και εκχυλισμένου δείγματος κώνων αραβοσίτου συναρτήσει της θερμοκρασίας



Σχήμα 4.2 Διάγραμμα DTG αρχικού και εκχυλισμένου δείγματος στέμφυλων συναρτήσει της θερμοκρασίας

Στον ακόλουθο Πίνακα 4.5 φαίνονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των βιομαζικών υλικών καθώς και του λιγνίτη Μαυροπηγής, όπως αυτές προκύπτουν έπειτα από επεξεργασία των αντίστοιχων θερμογραφημάτων. Παραπλήσια για κάθε ένα από τα δείγματα ήταν η θερμοκρασία ανάφλεξης T_i η οποία εξαρτάται από την αναλογία H/C, καθώς και από την περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά. Για τα βιομαζικά δείγματα ο μέγιστος ρυθμός καύσης R_{max} σημειώνεται σε μικρότερη θερμοκρασία σε σχέση με τον αντίστοιχο στον λιγνίτη Μαυροπηγής. Επίσης, στα στέμφυλα ο μέγιστος ρυθμός καύσης είναι περίπου τρεις φορές μικρότερος συγκριτικά με τους κώνους αραβοσίτου. Ο δείκτης αντιδραστικότητας R_f είναι μεγαλύτερος στους κώνους αραβοσίτου και στα στέμφυλα και μικρότερος στον λιγνίτη Μαυροπηγής. Τέλος, η τελική θερμοκρασία καύσης T_f είναι παραπλήσια στα στέμφυλα και στον λιγνίτη Μαυροπηγής (751°C και 732°C αντίστοιχα αλλά μικρότερη στους κώνους αραβοσίτου (499°C)).

Πίνακας 4.5 Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των αρχικών δειγμάτων

Αρχικό δείγμα	T_i (°C)	T_{max} (°C)	$R_{max} \times 10^2$ (min^{-1})	$R_f \times 10^2$ ($\text{min}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)	T_f (°C)	t_f (min)
ΚΑΡ	205	294.6	25.7	8.7	499	38.9
ΣΤΕ	176	289.8	9.8	3.4	751	64.1
ΛΙΓΜ	215	362	5.4	1.5	732	62.2

Για τα εκχυλισμένα δείγματα, σύμφωνα με τον Πίνακα 4.6, μετά την διαδικασία της έκπλυσης παρατηρείται μείωση του ρυθμού καύσης R_{max} στους κώνους αραβοσίτου καθώς και στα στέμφυλα, λόγω της μείωσης του καλίου όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Ο δείκτης αντιδραστικότητας R_f παραμένει μεγαλύτερος στους κώνους αραβοσίτου ενώ ακολουθεί αυτός των στέμφυλων. Η αντιδραστικότητα των δειγμάτων ακολούθησε τη σειρά: ΚΑΡ>ΚΑΡ_{εκ}>ΣΤΕ>ΣΤΕ_{εκ}>ΛΙΓΜ. Η θερμοκρασία ανάφλεξης T_i αυξάνεται μετά την έκπλυση και για τα δύο βιομαζικά υλικά (18-26°C), όπως και η μέγιστη θερμοκρασία T_{max} (38-100°C). Τέλος, η τελική θερμοκρασία καύσης T_f αυξάνεται στους κώνους αραβοσίτου μετά την έκπλυση (κατά 37°C), ενώ μειώνεται στα στέμφυλα (κατά 69°C).

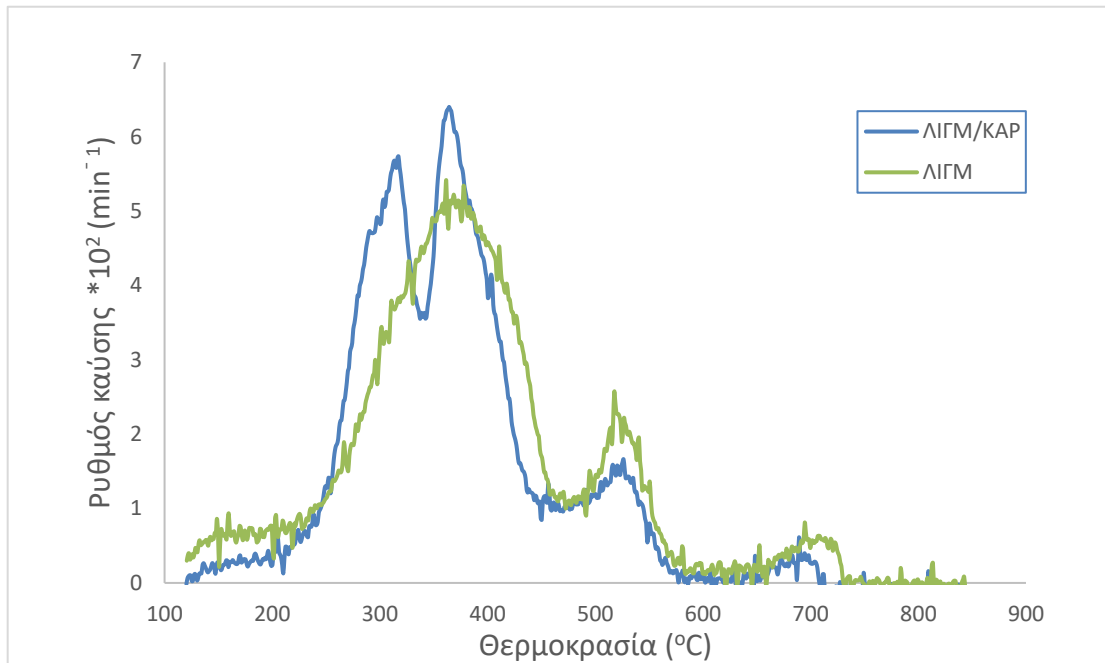
Πίνακας 4.6 Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης εκχυλισμένων δειγμάτων

Εκχυλισμένο δείγμα	T _i (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} x10 ² (min ⁻¹)	R _f x10 ² (min ⁻¹ *°C ⁻¹)	T _f (°C)	t _f (min)
ΚΑΡ_{εκ}	231	333	15.8	4.7	536	42.9
ΣΤΕ_{εκ}	194	391	6.2	1.6	682	57.2

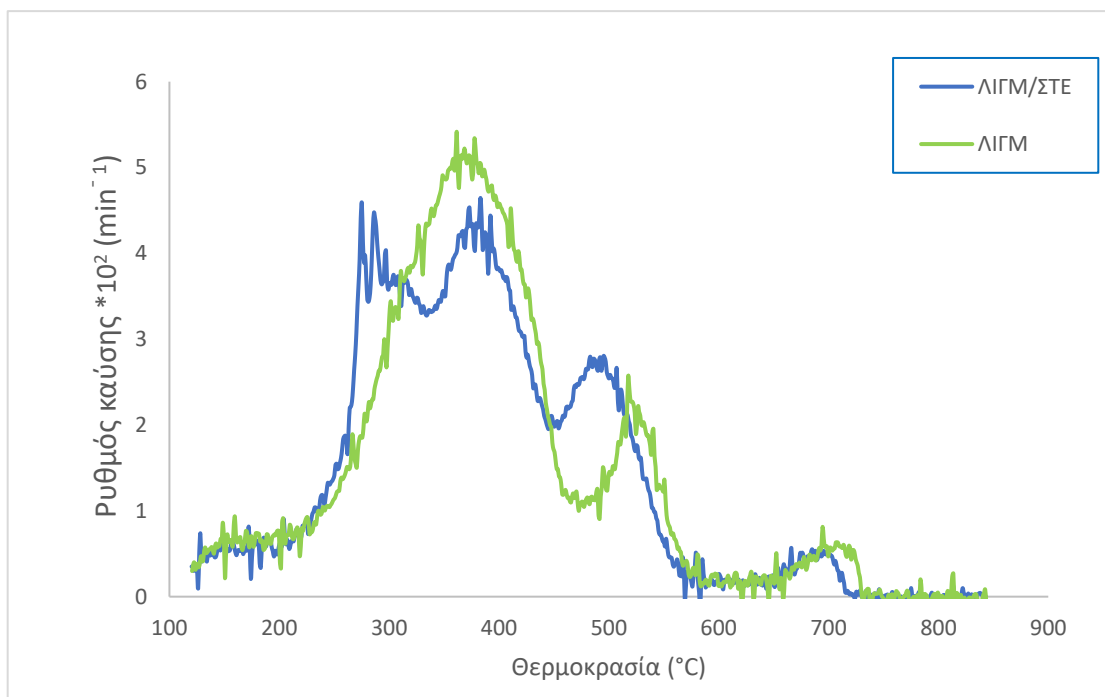
4.2.2 Μίγματα λιγνίτη/βιομάζας

Στα Σχήματα 4.4 και 4.5 παρουσιάζονται τα διαγράμματα DTG του λιγνίτη Μαυροπηγής και των μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής με τα βιομαζικά υλικά σε αναλογία 70:30 αντίστοιχα. Και για τα δύο διαγράμματα παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη απώλεια βάρους πραγματοποιήθηκε ανάμεσα στους 200°C και στους 450°C. Σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών πραγματοποιείται η καύση των πτητικών συστατικών και του εξανθρακώματος. Το εξανθράκωμα συνεχίζει να καίγεται μέχρι τους 600°C για τα δύο μίγματα καθώς και για τον λιγνίτη. Η μικρή κορυφή που παρατηρείται περίπου στους 700°C οφείλεται στην αποσύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου του λιγνίτη. Τέλος, ο ρυθμός καύσης παίρνει μεγαλύτερες τιμές στην περίπτωση του μίγματος λιγνίτη Μαυροπηγής με τους κώνους αραβοσίτου, σε σχέση με το αντίστοιχο μίγμα με τα στέμφυλα.

Στο Σχήμα 4.4 φαίνονται καθαρά οι κορυφές κάθε συστατικού. Η πρώτη αντιστοιχεί στους κώνους αραβοσίτου, ενώ η δεύτερη στον λιγνίτη Μαυροπηγής. Με άλλα λόγια, τα δείγματα αυτά φαίνεται σαν να καίγονται ανεξάρτητα. Στο Σχήμα 4.5 από την άλλη, για το μίγμα ΛΙΓΜ/ΣΤΕ, ενώ η συνεισφορά κάθε συστατικού είναι εμφανής, η κορυφή του μίγματος μετατοπίστηκε περίπου 20°C δεξιά σε σχέση με αυτή του λιγνίτη. Επομένως, φαίνεται να υπάρχει κάποια αμοιβαία αλληλεπίδραση ανάμεσα στον λιγνίτη και στα στέμφυλα μετά την ανάμιξη.



Σχήμα 4.4 Διάγραμμα DTG μίγματος λιγνίτη Μαυροπηγής/κώνων αραβοσίτου σε αναλογία 70:30 και λιγνίτη Μαυροπηγής συναρτήσει της θερμοκρασίας



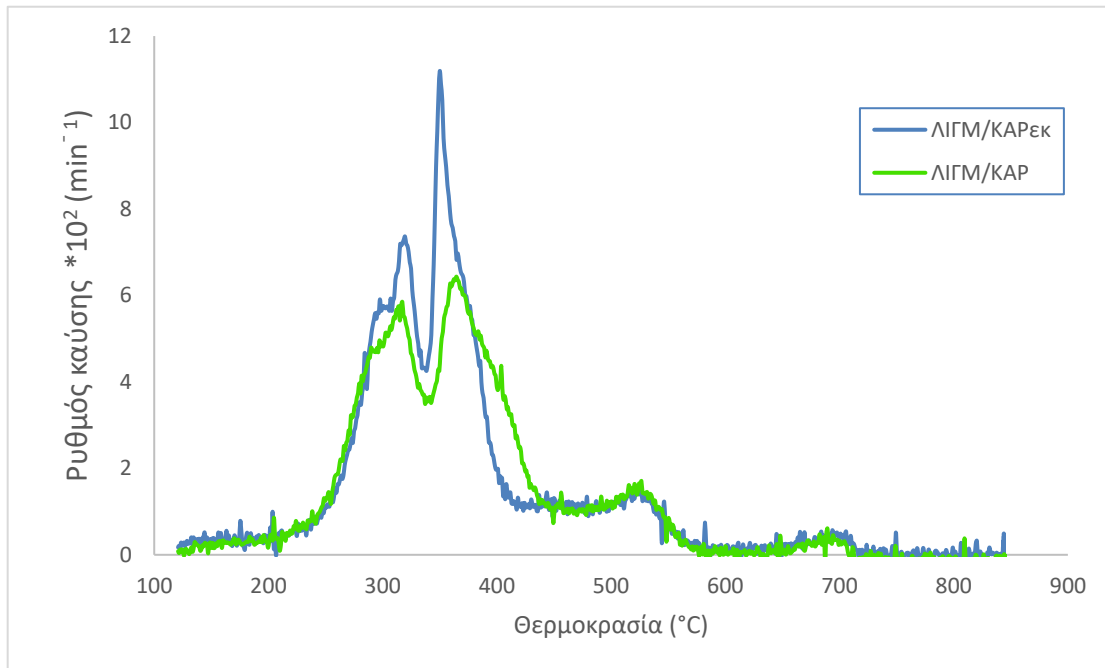
Σχήμα 4.5 Διάγραμμα DTG λιγνίτη Μαυροπηγής/στέμφυλων σε αναλογία 70:30 και λιγνίτη Μαυροπηγής συναρτήσει της θερμοκρασίας

Ο Πίνακας 4.7 παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές παραμέτρους καύσης των δύο μιγμάτων, στα οποία υπάρχει αναλογία λιγνίτη/βιομάζας 70:30, όπως αυτές προκύπτουν από τις καμπύλες DTG. Παρατηρείται ότι μετά την προσθήκη κώνων αραβοσίτου στον λιγνίτη, ο ρυθμός καύσης R_{\max} αυξήθηκε σε σχέση με του λιγνίτη Μαυροπηγής (Πίνακας 4.5), ενώ προσθέτοντας στέμφυλα μειώθηκε. Επιπλέον, αυξήθηκε η τιμή του δείκτη αντιδραστικότητας R_f στο ΛΙΓΜ/ΚΑΡ σε σχέση με τον σκέτο λιγνίτη και μειώθηκαν η τελική θερμοκρασία και ο χρόνος καύσης. Αντίθετα στο μίγμα ΛΙΓΜ/ΣΤΕ η αντιδραστικότητα μειώθηκε συγκριτικά με τον λιγνίτη.

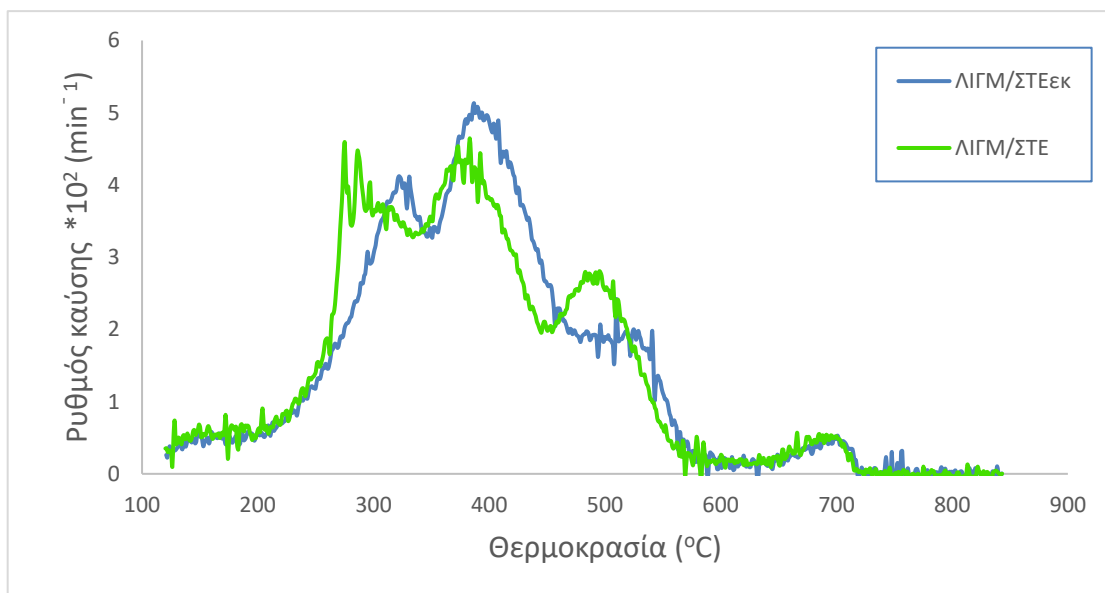
Πίνακας 4.7 Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των μιγμάτων

Δείγμα μείγματος	T_i (°C)	T_{\max} (°C)	$R_{\max} \times 10^2$ (min ⁻¹)	$R_f \times 10^2$ (min ⁻¹ *°C ⁻¹)	T_f (°C)	t_f (min)
ΛΙΓΜ/ΚΑΡ	205	363	6.3	1.7	710	60.0
ΛΙΓΜ/ΣΤΕ	200	382	4.6	1.2	724	61.4

Στα Σχήματα 4.6 και 4.7 παρουσιάζονται τα διαγράμματα DTG των μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής με τα βιομαζικά υλικά κατόπιν της διαδικασίας της έκπλυσης σε αναλογία 70:30 αντίστοιχα. Η περιοχή με την μεγαλύτερη απώλεια μάζας ξεκινάει επίσης από τους 200°C και στα δύο μίγματα αλλά αλλάζει λίγο το εύρος σε σχέση με τα αντίστοιχα πριν την έκπλυση. Στο ΛΙΓΜ/ΚΑΡ_{εκ} αυξήθηκε ο ρυθμός καύσης λόγω της αυξημένης ΑΘΔ του μείγματος μετά την απομάκρυνση της τέφρας και το μέγιστο σημείο μετατοπίστηκε σε μικρότερη θερμοκρασία συγκριτικά με το ΛΙΓΜ/ΚΑΡ. Στο ΛΙΓΜ/ΣΤΕ_{εκ} ο ρυθμός καύσης επίσης αυξήθηκε σε σχέση με το ΛΙΓΜ/ΣΤΕ.



Σχήμα 4.6 Διάγραμμα DTG μίγματος λιγνίτη Μαυροπηγής/κώνων αραβοσίτου πριν και μετά την έκλυση σε αναλογία 70:30 συναρτήσει της θερμοκρασίας



Σχήμα 4.7 Διάγραμμα DTG μίγματος λιγνίτη Μαυροπηγής/στέμφυλων πριν και μετά την έκλυση σε αναλογία 70:30 συναρτήσει της θερμοκρασίας

Πίνακας 4.8 Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των μιγμάτων μετά την έκπλυση

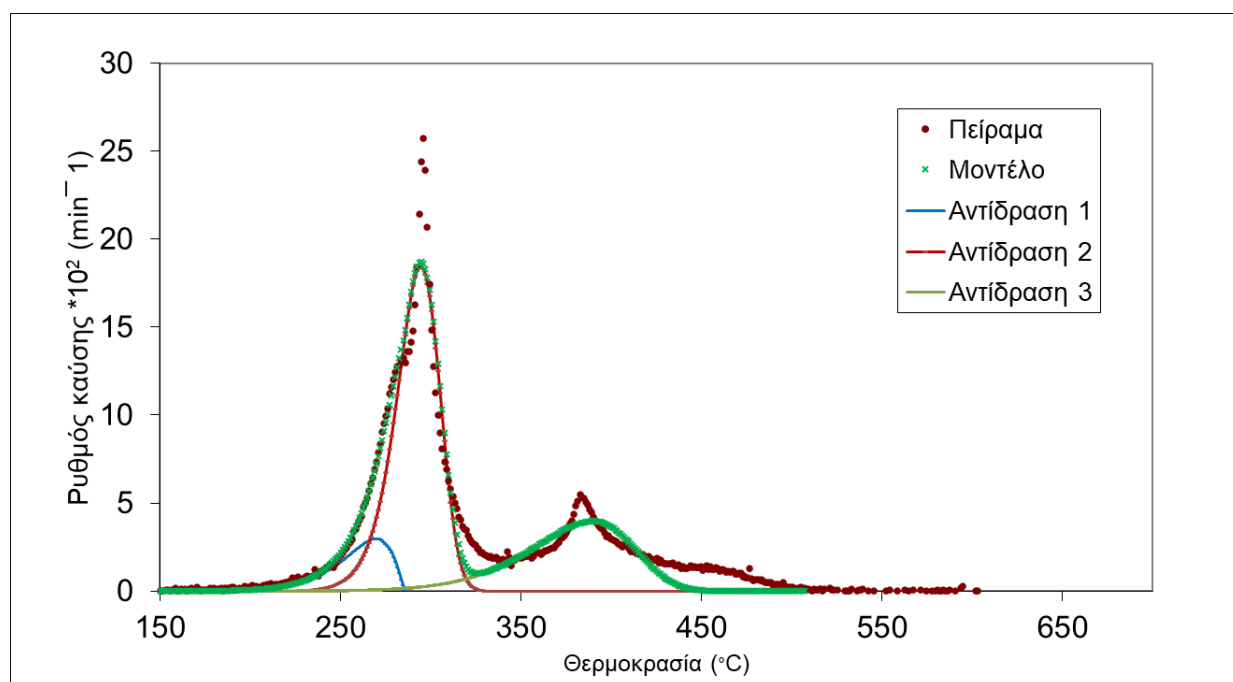
Δείγμα εκχυλισμένου μίγματος	T _i (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} x10 ² (min ⁻¹)	R _f x10 ² (min ⁻¹ *°C ⁻¹)	T _f (°C)	t _f (min)
ΛΙΓΜ/ΚΑΡ _{εκ}	205	350	11.2	3.2	710	60.0
ΛΙΓΜ/ΣΤΕ _{εκ}	205	386	5.1	1.3	725	61.5

Από τους Πίνακες 4.7 και 4.8 προκύπτει ότι η συν-καύση λιγνίτη και εκχυλισμένων βιομαζικών υλικών βελτιώθηκε σε σχέση με τα αρχικά υλικά. Η αντιδραστικότητα ακολούθησε την εξής σειρά: ΛΙΓΜ/ΚΑΡ_{εκ}>ΛΙΓΜ/ΚΑΡ>ΛΙΓΜ/ΣΤΕ_{εκ}>ΛΙΓΜ/ΣΤΕ.

4.3 Κινητικές παράμετροι θερμικής ανάλυσης

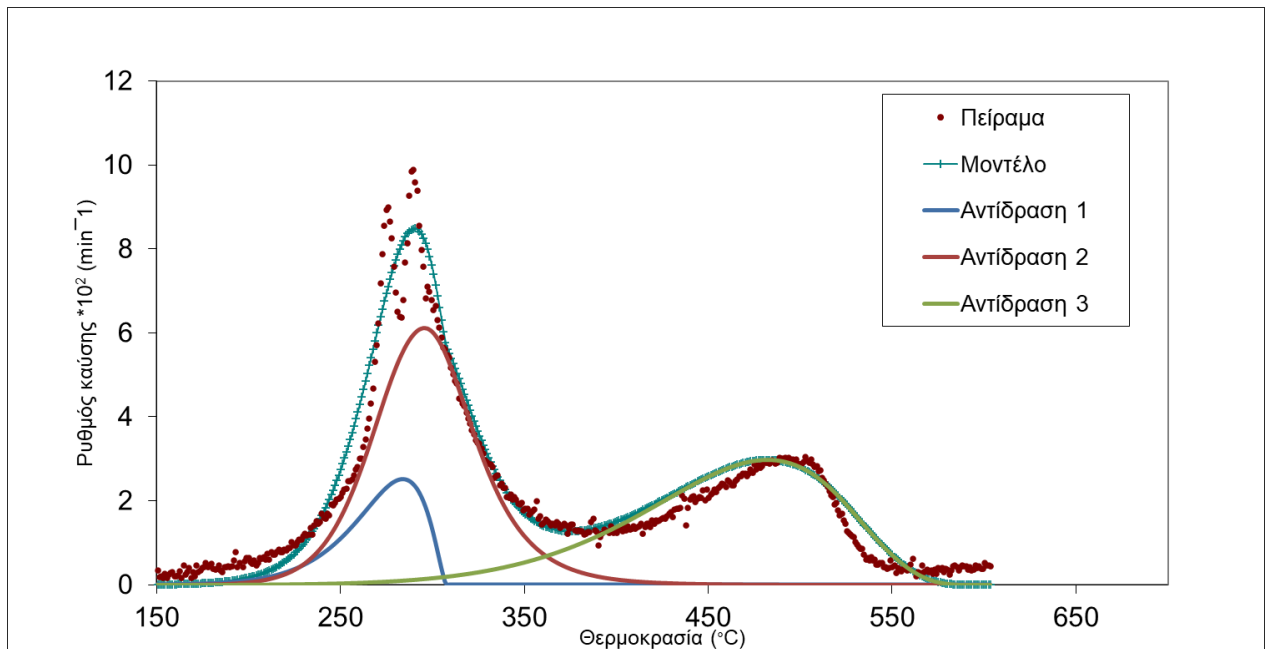
4.3.1 Αρχικά και εκχυλισμένα δείγματα

Στα Σχήματα 4.8 και 4.9 παρουσιάζονται τα προφίλ των πειραματικών και των θεωρητικά υπολογισθέντων έπειτα από μοντελοποίηση, ρυθμών καύσης για τα δείγματα των κώνων αραβοσίτου και στέμφυλων. Για τη δημιουργία του μοντέλου αυτού έγινε χρήση των κινητικών παραμέτρων που προκύπτουν από τις επανειλημμένες δοκιμές προς εύρεση των ιδανικών αρχικών τιμών για την κάθε αντίδραση του κάθε δείγματος.



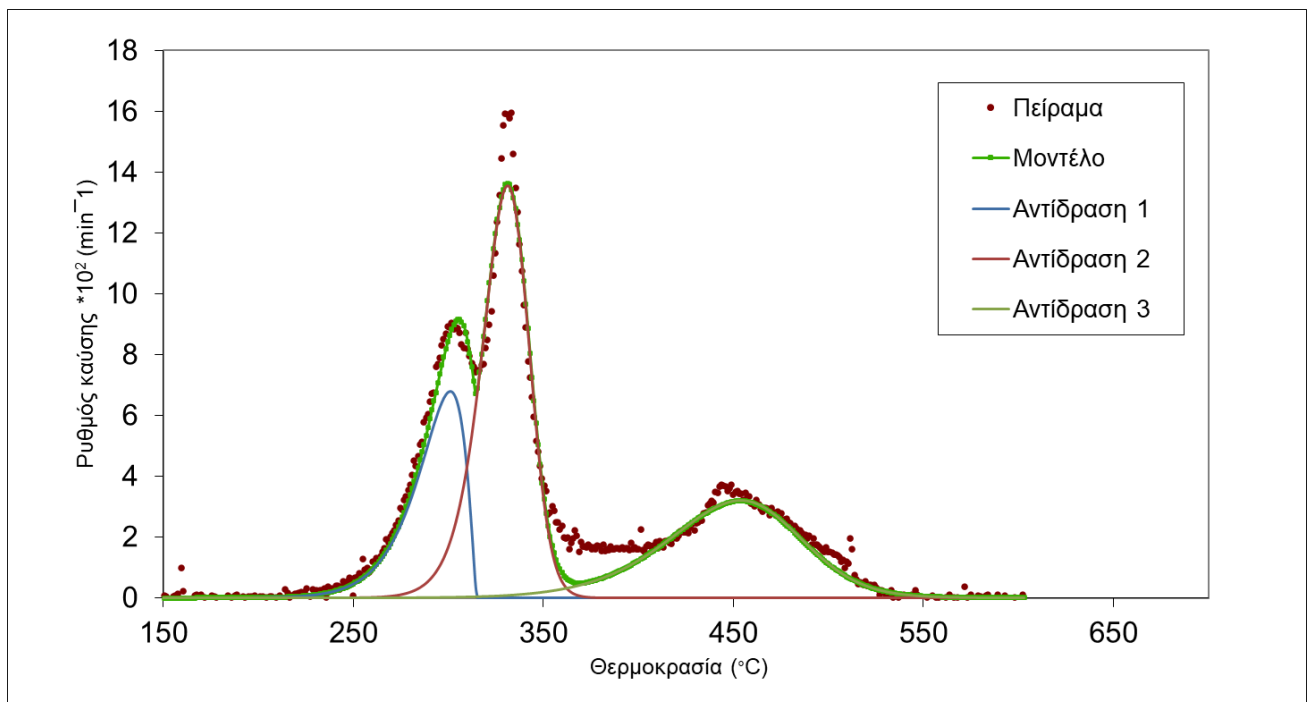
Σχήμα 4.8 Προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος **κώνων αραβοσίτου**

Στο δείγμα των κώνων αραβοσίτου φαίνονται να λαμβάνουν χώρα τρεις αντιδράσεις (Σχήμα 4.8). Στο θερμοκρασιακό εύρος 200-280°C πραγματοποιείται η αποπτητικοποίηση και καύση της ημικυτταρίνης, ενώ στο εύρος 280-340°C η αποπτητικοποίηση και καύση της κυτταρίνης, το οποίο παρουσιάζει χαρακτηριστικό στενό θερμοκρασιακό εύρος. Τέλος, στο εύρος 340-440°C γίνεται η αποπτητικοποίηση και καύση της λιγνίνης. Η λιγνίνη έχει πιο σταθερή δομή, αποδομείται με χαμηλότερο ρυθμό και σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος. Η τυπική απόκλιση μεταξύ πειραματικού και υπολογισθέντος είναι 3.4% η οποία θεωρείται ικανοποιητική.



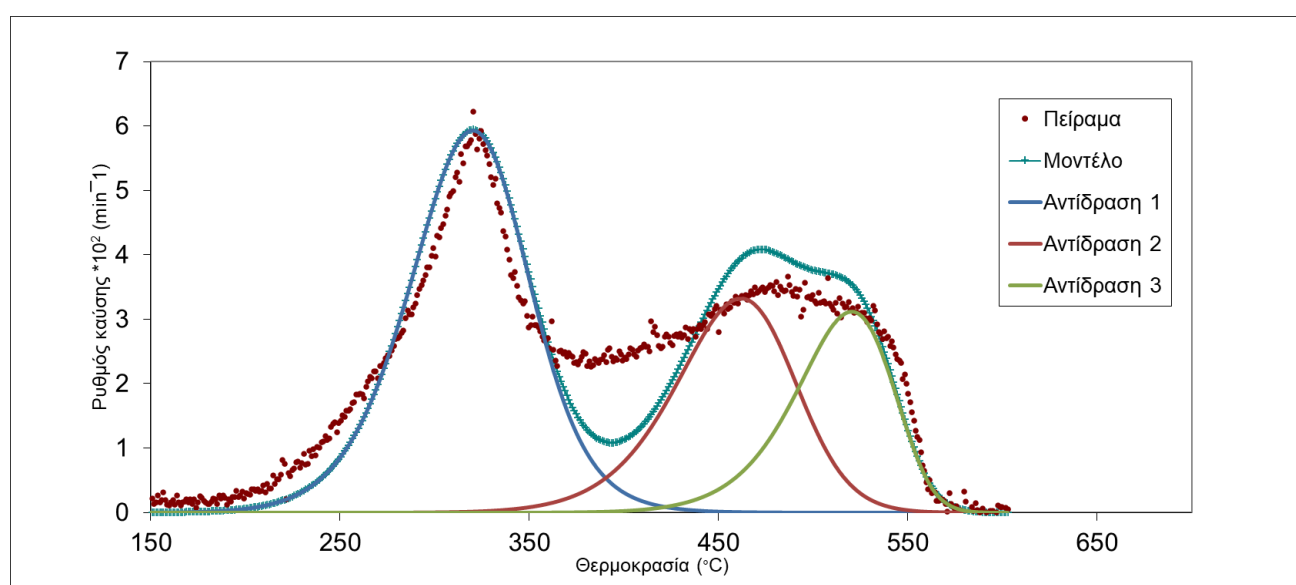
Σχήμα 4.9 Προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος των **στέμφυλων**

Για το δείγμα των στέμφυλων του Σχήματος 4.9 πραγματοποιούνται τρεις αντιδράσεις. Σε αυτό το δείγμα η καύση της πτητικής ύλης γίνεται σε δύο αντιδράσεις, στο θερμοκρασιακό εύρος 215-290°C, και στο εύρος 280-350°C, ενώ στους 380-530°C πραγματοποιείται η καύση του βιοεξανθρακώματος. Η τυπική απόκλιση ανάμεσα στο πειραματικό και το υπολογισθέν είναι 4.7% που θεωρείται καλή.



Σχήμα 4.10 Προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος των **εκχυλισμένων κώνων αραβοσίτου**

Στο Σχήμα 4.10 παρουσιάζεται το προφίλ για το δείγμα των εκχυλισμένων κώνων αραβοσίτου. Σε αυτό πραγματοποιούνται επίσης τρεις αντιδράσεις, όπως και στο αρχικό δείγμα. Η πρώτη αντίδραση λαμβάνει χώρα στο εύρος 215-315°C, στο οποίο γίνεται καύση της ημικυτταρίνης. Στο θερμοκρασιακό εύρος 310-380°C πραγματοποιείται καύση της κυτταρίνης (φαίνεται το χαρακτηριστικό θερμοκρασιακό εύρος). Τέλος στους 380-530°C γίνεται η καύση της λιγνίνης. Η τυπική απόκλιση μεταξύ του πειραματικού και του υπολογισθέντος είναι 3.2% και χαρακτηρίζεται ικανοποιητική. Συγκριτικά με το αρχικό δείγμα των κώνων αραβοσίτου (Σχήμα 4.8), παρατηρείται μείωση του ρυθμού καύσης και μετατόπιση όλων των αντιδράσεων κατά 20-50°C προς τα δεξιά.



Σχήμα 4.11 Προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος των **εκχυλισμένων στέμφυλων**

Για το δείγμα των εκχυλισμένων στέμφυλων του Σχήματος 4.11 μπορεί να παρατηρηθεί ότι πραγματοποιούνται και πάλι τρεις αντιδράσεις, όπως και στο αρχικό δείγμα. Η καύση της πτητικής ύλης πραγματοποιείται σε δύο αντιδράσεις. Η πρώτη αντίδραση γίνεται σε θερμοκρασιακό εύρος 240-380°C. Η δεύτερη αντίδραση γίνεται στο εύρος 380-480°C, ενώ στους 485-600°C πραγματοποιείται καύση του βιοεξανθρακώματος. Η τυπική απόκλιση ανάμεσα στο πειραματικό και στο υπολογισθέν είναι 8.9% η οποία θεωρείται κάπως υψηλή. Σε σύγκριση με το αρχικό δείγμα των στέμφυλων (Σχήμα 4.9), παρατηρείται μείωση του ρυθμού καύσης και μετατόπιση της πρώτης κορυφής κατά περίπου 50°C προς τα δεξιά.

Στον Πίνακα 4.9 παρουσιάζονται οι τιμές των κινητικών παραμέτρων για κάθε αντίδραση σε κάθε δείγμα. Αυτές είναι οι ακόλουθες: Ενέργεια ενεργοποίησης (E), προεκθετικός παράγοντας (A), η συμβολή της κάθε αντίδρασης στη συνολική αποδόμηση (c) και η τάξη της κάθε αντίδρασης (n). Γενικά στα δύο εκχυλισμένα δείγματα παρατηρείται σε σύγκριση με τα αρχικά, αύξηση σε όλες τις ενέργειες ενεργοποίησης (E), καθώς και σχεδόν σε όλους τους προεκθετικούς παράγοντες (A).

Πίνακας 4.9 Κινητικές παράμετροι καύσης αρχικών και εκχυλισμένων δειγμάτων

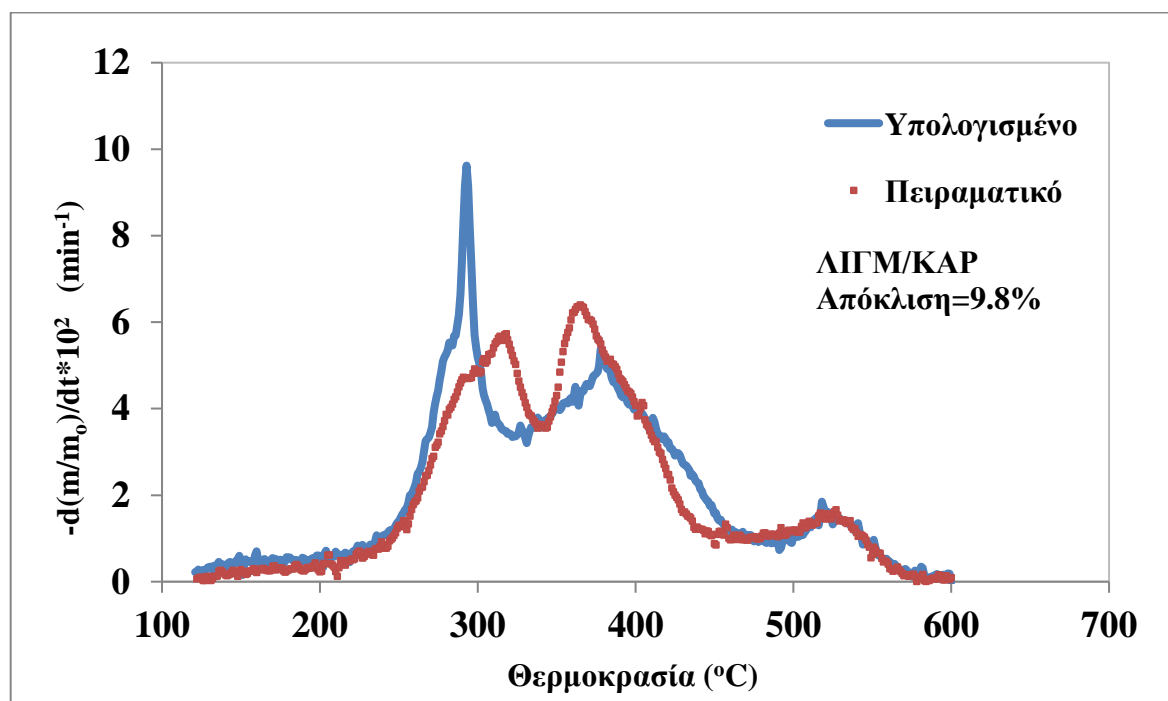
Κινητικές παράμετροι	Δείγματα			
	ΚΑΡ	ΚΑΡ _{εκ}	ΣΤΕ	ΣΤΕ _{εκ}
E_1 (kJ/mol)	137	166	102	110
A_1 (s ⁻¹)	9.46E+12	7.97E+14	1.47E+09	1.75E+09
c_1	0.11	0.23	0.13	0.49
n_1	0.6	0.56	0.6	1.5
E_2 (kJ/mol)	259	292	138	160
A_2 (s ⁻¹)	6.96E+23	1.66E+25	2.39E+12	7.99E+10
c_2	0.58	0.46	0.46	0.29
n_2	1.24	1.35	2	1.3
E_3 (kJ/mol)	122	139	73	209
A_3 (s ⁻¹)	1.45E+09	3.18E+09	1.76E+04	2.38E+13
c_3	0.31	0.31	0.41	0.22
n_3	1	1.32	0.82	1.1

4.3.2 Μίγματα λιγνίτη/βιομάζας

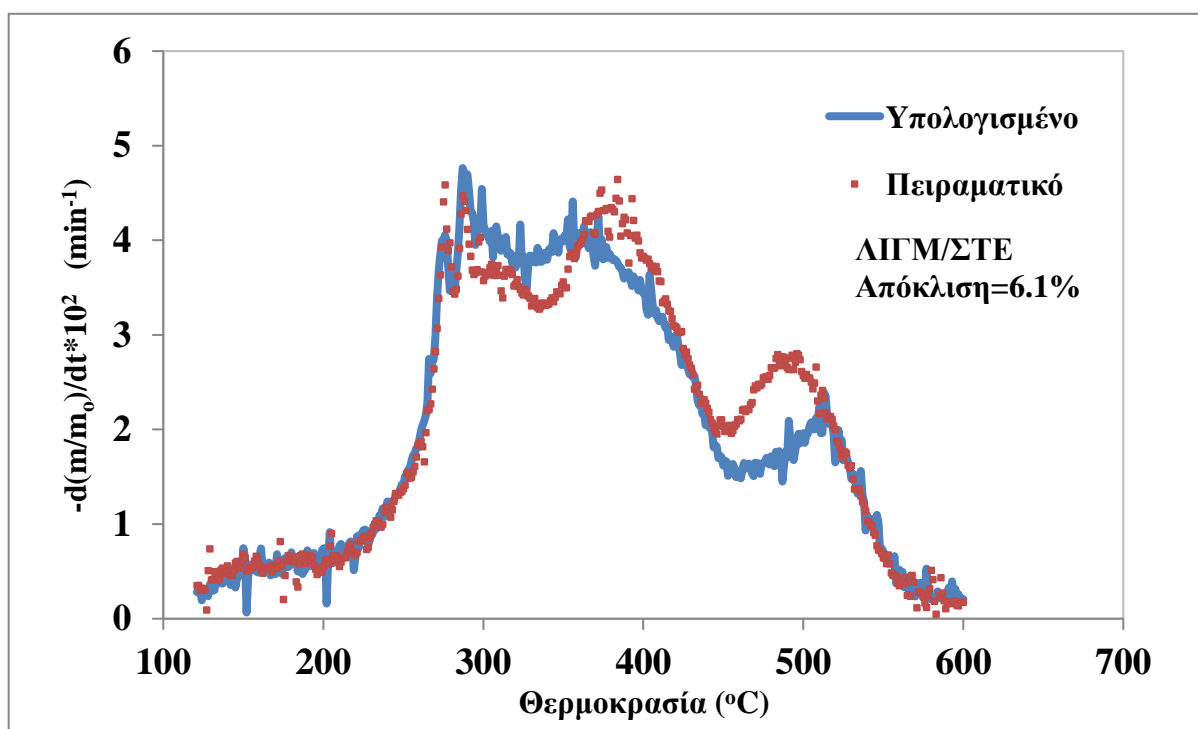
Έλεγχος προσθετικότητας ή συνέργειας των αρχικών δειγμάτων

Για τη θερμική συμπεριφορά των δειγμάτων των μιγμάτων υφίσταται δυνατότητα πρόβλεψης, βάσει του κανόνα της προσθετικότητας, χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της αντίστοιχης συμπεριφοράς από τα επιμέρους δείγματα, τα οποία λαμβάνονται είτε από τα θερμοβαρυτομετρικά πειράματα, είτε από την κινητική ανάλυση των επιμέρους δειγμάτων. Υπάρχει δυσκολία στην πρόβλεψη της συνέργειας για τις διαδικασίες συν-καύσης, γιατί υπάρχουν αλληλεπιδράσεις ανάλογα με τον τύπο καυσίμου που χρησιμοποιείται και τις συνθήκες λειτουργίας. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές ενδέχεται να επιδράσουν στη θερμική αντιδραστικότητα ή στη συμπεριφορά κατά την ανάφλεξη.

Στα Σχήματα 4.12 και 4.13 φαίνονται τα αποτελέσματα για την προσθετικότητα ή συνέργεια κατά την συν-καύση των μιγμάτων ΛΙΓΜ/ΚΑΡ, ΛΙΓΜ/ΣΤΕ. Σε αυτά φαίνεται ότι δεν ισχύει ο κανόνας της προσθετικότητας, αφού η τυπική απόκλιση των DTG καμπυλών είναι μεγαλύτερη από 4%, δηλαδή 9.8% στο ΛΙΓΜ/ΚΑΡ και 6.1% στο ΛΙΓΜ/ΣΤΕ. Άρα εμφανίζουν αμφότερα φαινόμενα συνέργειας.



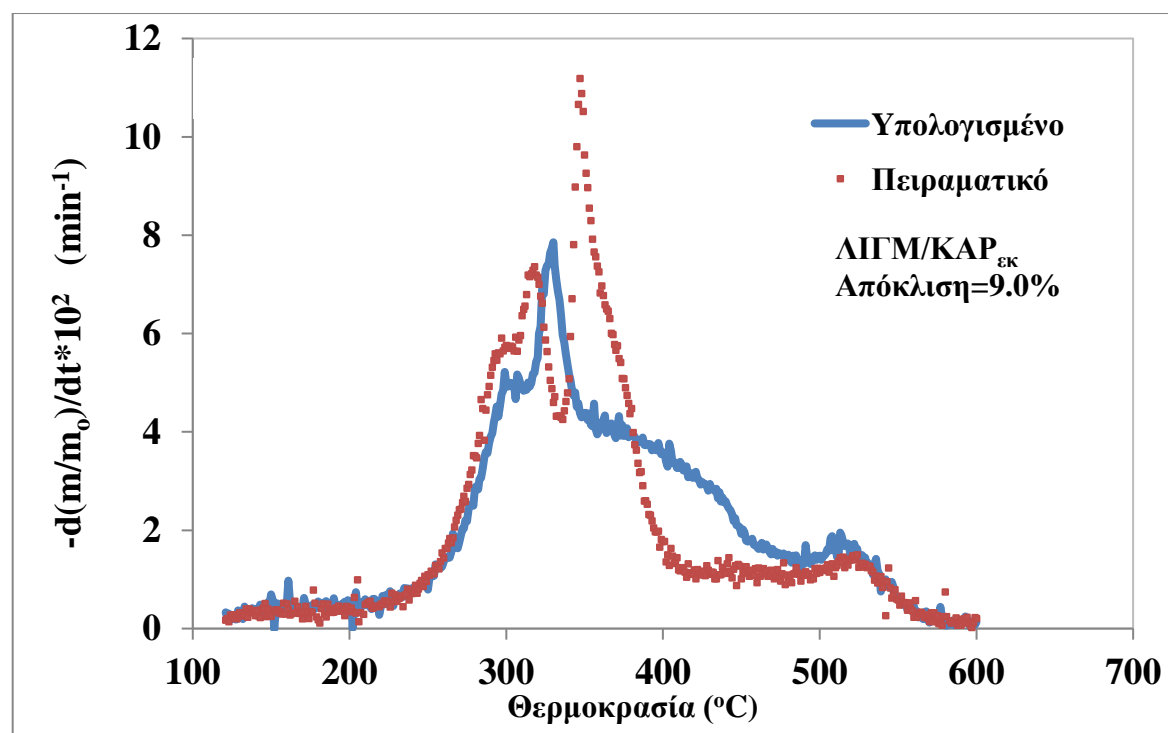
Σχήμα 4.12 Διάγραμμα καμπυλών DTG πειραματικού και υπολογιζόμενου για το μίγμα λιγνίτης Μαυροπηγής/κώννοι αραβοσίτου σε αναλογία 70:30



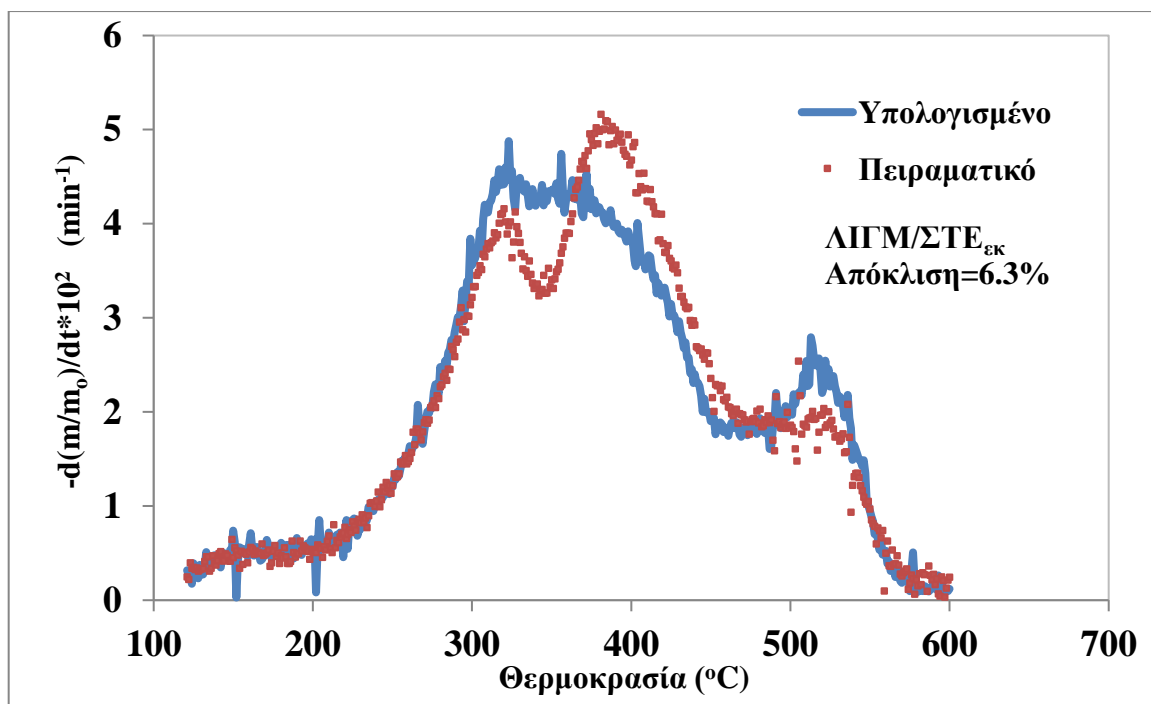
Σχήμα 4.13 Διάγραμμα καμπυλών DTG πειραματικού και υπολογιζόμενου για το μίγμα λιγνίτης
 Μαυροπηγής/Στέμφυλα σε αναλογία 70:30

Έλεγχος προσθετικότητας ή συνέργειας για μίγματα λιγνίτη με εκχυλισμένη βιομάζα

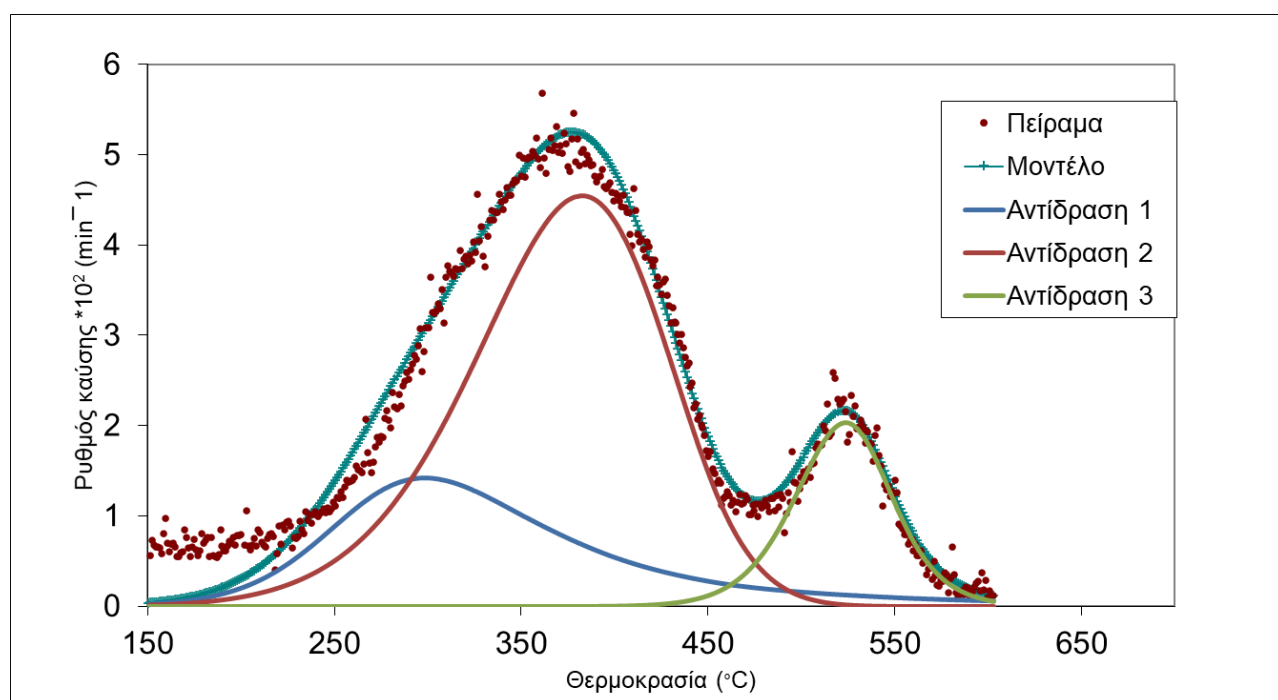
Στα Σχήματα 4.14 και 4.15 φαίνονται τα αποτελέσματα για την προσθετικότητα ή συνέργεια κατά την συν-καύση των μιγμάτων του λιγνίτη Μαυροπηγής με την εκάστοτε εκχυλισμένη βιομάζα. Όπως και στα απλά δείγματα, έτσι και στα μίγματα δεν ισχύει ο κανόνας της προσθετικότητας, αφού η τυπική απόκλιση των καμπυλών DTG για τα ΛΙΓΜ/ΚΑΡ_{εκ} και ΛΙΓΜ/ΣΤΕ_{εκ} είναι 9.0% και 6.3% αντίστοιχα, δηλαδή μεγαλύτερες του 4%. Άρα φαινόμενα συνέργειας παρουσιάζουν και τα μίγματα με εκχυλισμένη βιομάζας.



Σχήμα 4.14 Διάγραμμα καμπυλών DTG πειραματικού και υπολογιζόμενου για το μίγμα λιγνίτης Μαυροπηγής/εκχυλισμένοι κώνοι αραβοσίτου σε αναλογία 70:30



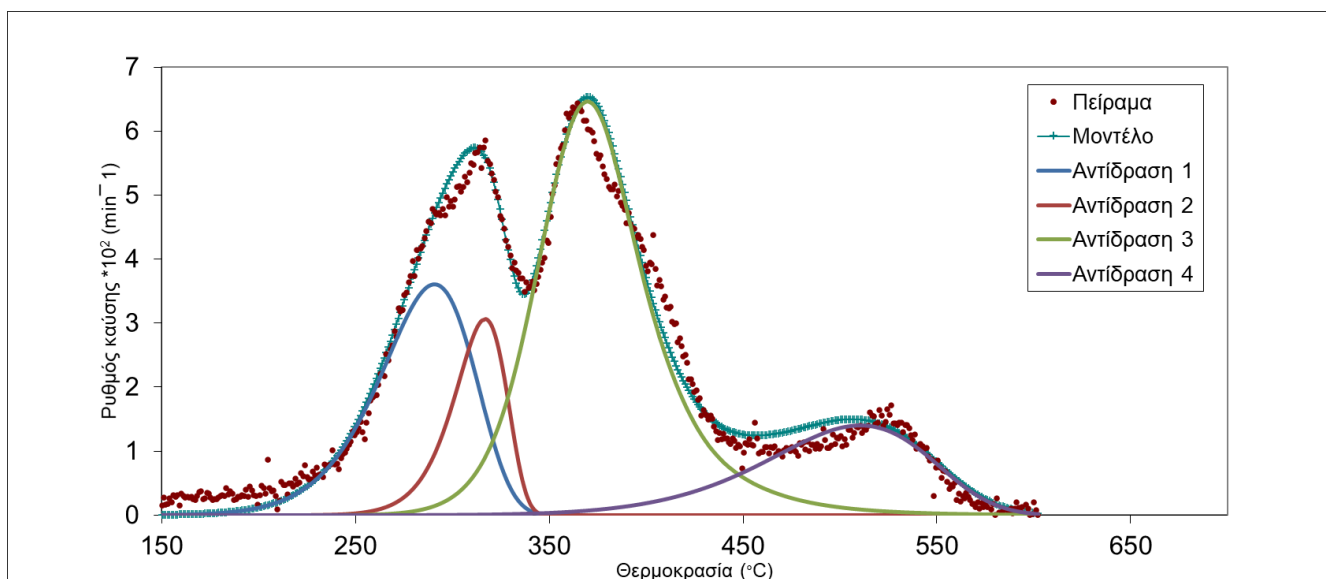
Σχήμα 4.15 Διάγραμμα καμπυλών DTG πειραματικού και υπολογιζόμενου για το μίγμα λιγνίτης
 Μαυροπηγής/Εκχυλισμένα στέμφυλα σε αναλογία 70:30



Σχήμα 4.16 Προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος **λιγνίτη Μαυροπηγής**

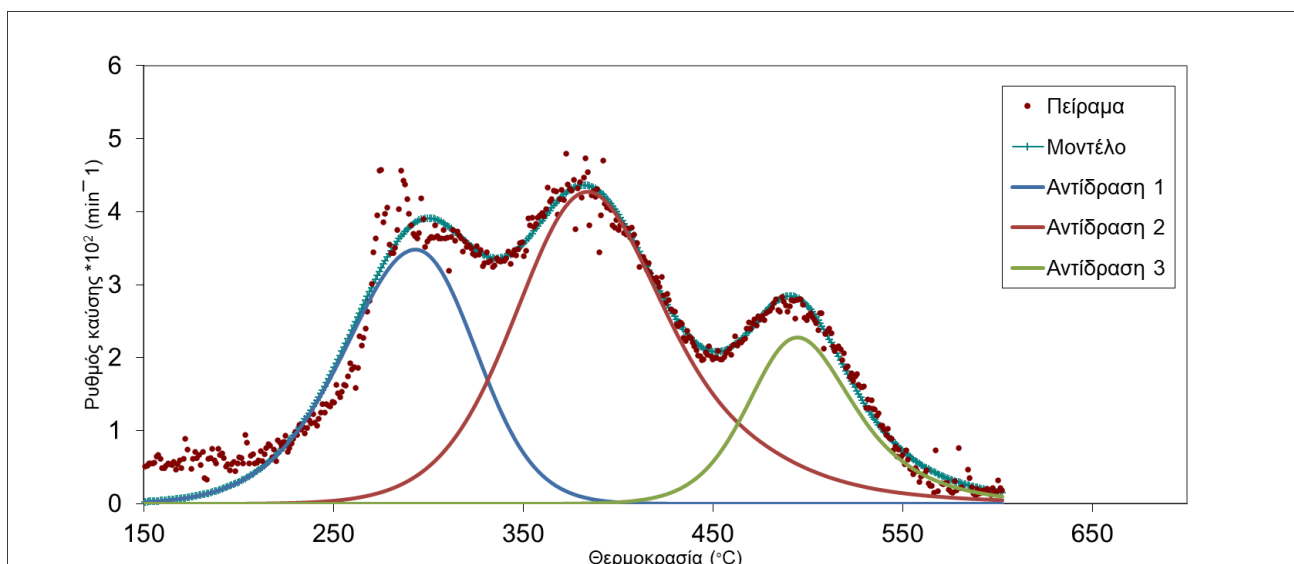
Στο προφίλ του δείγματος του λιγνίτη Μαυροπηγής του Σχήματος 4.16 φαίνονται να πραγματοποιούνται τρεις αντιδράσεις. Η πτητική ύλη και μέρος του εξανθρακώματος καίγονται στο θερμοκρασιακό εύρος 200°C-460°C, ενώ στο εύρος 440°C-600°C καίγεται το εξανθράκωμα. Η τυπική απόκλιση ανάμεσα στο πειραματικό και το υπολογισθέν είναι 5.2% η οποία θεωρείται καλή.

Στα Σχήματα 4.17 και 4.18 παρουσιάζονται τα προφίλ του πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης, βάσει μοντελοποίησης, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, για τα δείγματα των μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής με κόνους αραβοσίτου και στέμφυλα αντίστοιχα.



Σχήμα 4.17 Προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το μίγμα **λιγνίτης Μαυροπηγής/Κώνιοι αραβοσίτου** σε αναλογία 70:30

Στο μίγμα ΛΙΓΜ/ΚΑΡ του Σχήματος 4.17 πραγματοποιούνται τέσσερις αντιδράσεις. Πιο συγκεκριμένα, στο θερμοκρασιακό εύρος 200°C-295°C (Αντίδραση 1) είναι η συνεισφορά της 1^{ης} αντίδρασης του ΚΑΡ και της 1^{ης} αντίδρασης του ΛΙΓΜ, στο θερμοκρασιακό εύρος 295°C-330 (Αντίδραση 2) η συνεισφορά της 1^{ης} και 2^{ης} αντίδρασης του ΛΙΓΜ και της 1^{ης} και 2^{ης} αντίδρασης του ΚΑΡ, στο θερμοκρασιακό εύρος 335°C-450°C (Αντίδραση 3) η συνεισφορά της 1^{ης} και 2^{ης} αντίδρασης του ΛΙΓΜ και της 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} αντίδρασης του ΚΑΡ και στο θερμοκρασιακό εύρος 455°C-595°C (Αντίδραση 4) η συνεισφορά της 2^{ης} και 3^{ης} αντίδρασης του ΛΙΓΜ και της 3^{ης} και 4^{ης} αντίδρασης του ΚΑΡ. Η τυπική απόκλιση είναι 4.2% η οποία θεωρείται πολύ καλή.

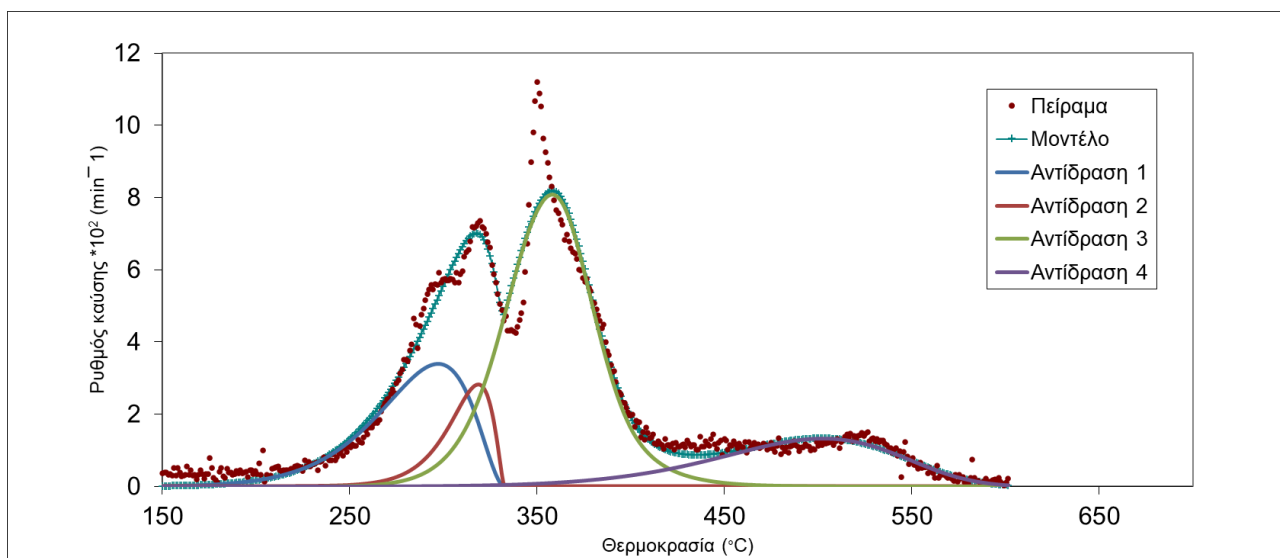


Σχήμα 4.18 Προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το μίγμα **λιγνίτης Μαυροπηγής/Στέμφυλα** σε αναλογία 70:30

Στο δείγμα ΛΙΓΜ/ΣΤΕ του Σχήματος 4.18 πραγματοποιούνται τρεις αντιδράσεις. Στο θερμοκρασιακό εύρος 190°C-320°C (Αντίδραση 1) είναι η συνεισφορά της 1^{ης} και 2^{ης} αντίδρασης του ΛΙΓΜ και της 1^{ης} αντίδρασης του δείγματος ΣΤΕ, στο θερμοκρασιακό εύρος 320°C-480°C (Αντίδραση 2) η συνεισφορά της 1^{ης} και 2^{ης} αντίδρασης του ΛΙΓΜ και της 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} του ΣΤΕ. Τέλος, στο εύρος 482°C-600°C (Αντίδραση 3) η συνεισφορά της 2^{ης} και 3^{ης} αντίδρασης του ΛΙΓΜ και της 2^{ης} και 3^{ης} αντίδρασης του ΣΤΕ. Η τυπική απόκλιση είναι 6.2% η οποία θεωρείται μέτρια.

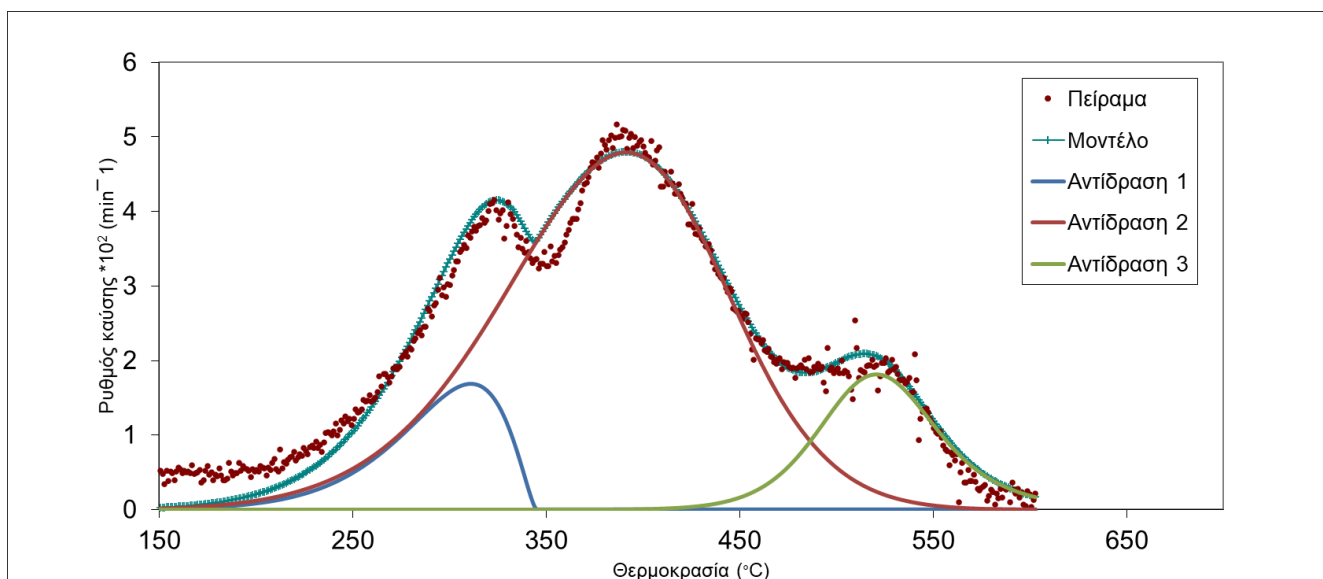
Μοντελοποίηση για μίγματα λιγνίτη με εκχυλισμένη βιομάζα

Στα Σχήματα 4.19 και 4.20 παρουσιάζονται τα προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα μίγματα του λιγνίτη Μαυροπηγής με την εκάστοτε εκχυλισμένη βιομάζα.



Σχήμα 4.19 Προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το μίγμα λιγνίτης Μαυροπηγής/Κώννοι αραβοσίτου μετά την έκπλυση σε αναλογία 70:30

Για το μίγμα ΛΙΓΜ/ΚΑΡ_{εκ} του Σχήματος 4.19 παρατηρείται ότι γίνονται τέσσερις αντιδράσεις. Στο εύρος 200°C-300°C (Αντίδραση 1) είναι η συνεισφορά της 1^{ης} αντίδρασης του ΛΙΓΜ και της 1^{ης} και 2^{ης} αντίδρασης του ΚΑΡ_{εκ}, στο θερμοκρασιακό εύρος 302°C-330°C (Αντίδραση 2) είναι η συνεισφορά της 1^{ης} και 2^{ης} αντίδρασης του ΛΙΓΜ και της 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} αντίδρασης ΚΑΡ_{εκ}, στο εύρος 330°C-450°C (Αντίδραση 3) είναι η συνεισφορά της 1^{ης} και 2^{ης} αντίδρασης του ΛΙΓΜ και της 2^{ης}, 3^{ης} και 4^{ης} αντίδρασης του ΚΑΡ_{εκ}. Τέλος, στο θερμοκρασιακό εύρος 430°C-582°C (Αντίδραση 4) η συνεισφορά της 2^{ης} και 3^{ης} αντίδρασης του ΛΙΓΜ και της 3^{ης} και 4^{ης} αντίδρασης του ΚΑΡ_{εκ}. Η τυπική απόκλιση του δείγματος είναι 4.2% η οποία θεωρείται πολύ καλή.



Σχήμα 4.20 Προφίλ πειραματικού και του θεωρητικά υπολογισθέντος ρυθμού καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το μίγμα **λιγνίτης Μαυροπηγής/Στέμφυλα μετά την έκπλυση** σε αναλογία 70:30

Για το μίγμα ΛΙΓΜ/ΣΤΕ_{εκ} του Σχήματος 4.20 πραγματοποιούνται τρεις αντιδράσεις. Στο θερμοκρασιακό εύρος 215°C-320°C (Αντίδραση 1) είναι η συνεισφορά της 1^{ης} αντίδρασης του ΛΙΓΜ και της 1^{ης} και 2^{ης} αντίδρασης του ΣΤΕ_{εκ}, στο εύρος 340°C-480°C η συνεισφορά της 1^{ης} και 2^{ης} αντίδρασης του ΛΙΓΜ και της 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} αντίδρασης του ΣΤΕ_{εκ} και στο εύρος 482°C-600°C (Αντίδραση 3) η συνεισφορά της 2^{ης} και 3^{ης} αντίδρασης του ΛΙΓΜ και της 2^{ης} και 3^{ης} αντίδρασης του ΣΤΕ_{εκ}. Η τυπική απόκλιση για το δείγμα είναι 5.2% που θεωρείται καλή.

Στον Πίνακα 4.10 παρουσιάζονται οι τιμές των κινητικών παραμέτρων: Ενέργειας ενεργοποίησης (E) και του προεκθετικού παράγοντα (A). Ως «c» χαρακτηρίζεται η συμβολή της εκάστοτε αντίδρασης στη συνολική αποδόμηση και ως «n» η τάξη της αντίδρασης.

Πίνακας 4.10 Κινητικές παράμετροι δείγματος λιγνίτη Μαυροπηγής και δειγμάτων συν-καύσης λιγνίτη Μαυροπηγής και εκχυλισμένης και μη βιομάζας

Κινητικές παράμετροι	Δείγματα				
	ΛΙΓΜ	ΛΙΓΜ/ΚΑΡ	ΛΙΓΜ/ΚΑΡ _{ΕΚ}	ΛΙΓΜ/ΣΤΕ	ΛΙΓΜ/ΣΤΕ _{ΕΚ}
E_1 (kJ/mol)	75	106	86	83	77
A_1 (sec ⁻¹)	1.6E+06	2.63E+09	2.97E+07	1.3E+07	2.4E+06
c_1	0.24	0.23	0.22	0.31	0.12
n_1	3	1	0.67	1.26	0.6
E_2 (kJ/mol)	65	213	193	125	62
A_2 (sec ⁻¹)	2.9E+04	5.53E+18	7.56E+16	2.81E+09	1.3E+04
c_2	0.61	0.11	0.09	0.50	0.72
n_2	1.06	1	0.6	2.24	1.16
E_3 (kJ/mol)	261	199	190	273	248
A_3 (sec ⁻¹)	6.05E+16	9.27E+09	3.37E+15	1.84E+18	1.04E+16
c_3	0.15	0.50	0.52	0.19	0.16
n_3	1.66	2.5	1.87	2.44	2.05
E_4 (kJ/mol)	-	114	96	-	-
A_4 (sec ⁻¹)	-	9E+10	6.4E+5	-	-
c_4	-	0.16	0.17	-	-
n_4	-	1	0.99	-	-

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.10 η καύση του λιγνίτη Μαυροπηγής γίνεται σε τρεις αντιδράσεις, με μικρή σχετικά ενέργεια ενεργοποίησης (E) με εξαίρεση την 3^η αντίδραση στην οποία παίρνει τιμή >200 kJ/mol, αλλά έχει μικρή συνεισφορά στην συνολική αποδόμηση ($c_3=0.15$). Για τα μίγματα λιγνίτη Μαυροπηγής με κώνους αραβοσίτου (ΛΙΓΜ/ΚΑΡ και ΛΙΓΜ/ΚΑΡ_{εκ}) φαίνεται ότι πραγματοποιούνται σε τέσσερις αντιδράσεις, ενώ τα αντίστοιχα με στέμφυλα (ΛΙΓΜ/ΣΤΕ και ΛΙΓΜ/ΣΤΕ_{εκ}) πραγματοποιούνται σε τρεις. Πιο αναλυτικά, στο μίγμα ΛΙΓΜ/ΚΑΡ_{εκ} παρατηρήθηκε μείωση στις ενέργειες ενεργοποίησης όλων των αντιδράσεων σε σχέση με το ΛΙΓΜ/ΚΑΡ, ενώ μείωση παρατηρήθηκε και για τον προεκθετικό παράγοντα A, εκτός από τον A₃ της κύριας αντίδρασης. Όσον αφορά τα μίγματα με τα στέμφυλα, στο ΛΙΓΜ/ΣΤΕ_{εκ} παρατηρείται μείωση τόσο στις ενέργειες ενεργοποίησης, όσο και στον προεκθετικό παράγοντα κάθε αντίδρασης, σε σχέση με το ΛΙΓΜ/ΣΤΕ. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην κύρια αντίδραση, την δεύτερη, η ενέργεια ενεργοποίησης μειώθηκε περίπου στο μισό, από 125 kJ/mol στο αρχικό δείγμα, σε 62 kJ/mol στο εκχυλισμένο.

Μετά από σύγκριση των μιγμάτων καταλήγουμε στο ότι οι ρυθμοί καύσης στα μίγματα με εκχυλισμένη βιομάζα μειώθηκαν έναντι των μιγμάτων με την μη εκχυλισμένη. Οι ρυθμοί του λιγνίτη Μαυροπηγής γενικά ήταν μικρότεροι συγκριτικά με όλα τα μίγματα. Η ανάμιξη των βιομαζών (εκχυλισμένων και μη) με τον λιγνίτη παρουσίασε φαινόμενα συνέργειας και αύξησε την αντιδραστικότητα του λιγνίτη.

Τα κινητικά του λιγνίτη Μαυροπηγής μοντελοποιήθηκαν με τρεις αντιδράσεις, των βιομαζών επίσης με τρεις, ενώ των μιγμάτων βιομάζας με λιγνίτη μοντελοποιήθηκαν με τρεις και τέσσερις αντιδράσεις. Τέλος, οι κινητικές παράμετροι των μιγμάτων του λιγνίτη με εκχυλισμένη βιομάζα ($\Delta E = 62-248$ kJ/mol) είναι πιο κοντά με τις αντίστοιχες του λιγνίτη ($\Delta E = 65-261$ kJ/mol), παρά με τα αρχικά μίγματα ($\Delta E = 83-273$ kJ/mol).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα δείγματα της βιομάζας χαρακτηρίστηκαν από μεγαλύτερα ποσοστά πτητικών συστατικών σε σχέση με τον λιγνίτη Μαυροπηγής (72-81% έναντι 57.5%). Η τέφρα μειώθηκε κατά 50% μετά την έκπλυση των κώνων αραβοσίτου με νερό και κατά 70% στα στέμφυλα. Η Ανώτερη Θερμογόνοος Δύναμη (και επί ξηρού, άνευ τέφρας) αυξήθηκε στα εκχυλισμένα δείγματα σε σχέση με τα αρχικά.

Η καύση των δειγμάτων των κώνων αραβοσίτου και των στέμφυλων έλαβε χώρα στο θερμοκρασιακό εύρος 200-550 °C, πριν και μετά την διαδικασία της έκπλυσης, ενώ του λιγνίτη στο εύρος 220-580 °C. Όσον αφορά τον δείκτη αντιδραστικότητας των αρχικών και των εκχυλισμένων δειγμάτων, είχε την εξής σειρά: $KAP > KAP_{εκ} > STE > STE_{εκ} > ΛΙΓΜ$.

Με την συν-καύση λιγνίτη και εκχυλισμένων βιομαζικών υλικών παρατηρήθηκε αύξηση του δείκτη αντιδραστικότητας σε σχέση με τα αρχικά υλικά. Συγκεκριμένα, αυξήθηκε με την ακόλουθη σειρά: $ΛΙΓΜ/KAP_{εκ} > ΛΙΓΜ/KAP > ΛΙΓΜ/STE_{εκ} > ΛΙΓΜ/STE$. Ο ρυθμός καύσης αυξήθηκε στα μίγματα με την εκχυλισμένη βιομάζα σε σύγκριση με την αρχική.

Η προσαρμογή του μαθηματικού μοντέλου στα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πολύ καλή, αφού η τυπική απόκλιση πήρε τιμές 3.2-6.2%, με εξαίρεση το δείγμα $STE_{εκ}$ που πήρε τιμή 8.9%. Με βάση το μοντέλο των ανεξάρτητων παράλληλων αντιδράσεων, για την μοντελοποίηση της καύσης των βιομαζικών υλικών, αλλά και του λιγνίτη, απαιτήθηκαν τρεις αντιδράσεις, ενώ η καύση των μιγμάτων πραγματοποιήθηκε με τέσσερις αντιδράσεις για τα $ΛΙΓΜ/KAP$ και $ΛΙΓΜ/KAP_{εκ}$, και με τρεις αντιδράσεις για τα $ΛΙΓΜ/STE$ και $ΛΙΓΜ/STE_{εκ}$.

Τα αποτελέσματα για την προσθετικότητα ή συνέργεια κατά την συν-καύση των μιγμάτων λιγνίτη με την αρχική και την εκχυλισμένη βιομάζα έδειξαν ότι δεν ισχύει ο κανόνας της προσθετικότητας σε κανένα δείγμα, αφού η τυπική απόκλιση των DTG καμπυλών ήταν μεταξύ 6-10%.

Όσον αφορά τις ενέργειες ενεργοποίησης, στις βιομάζες είχαν μεγαλύτερες τιμές (73-292 kJ/mol) σε σχέση με τον λιγνίτη (65-261 kJ/mol). Όμως, οι αντίστοιχες τιμές στα μίγματα των βιομαζικών υλικών με τον λιγνίτη κυμάνθηκαν πιο κοντά στις τιμές του λιγνίτη (62-273 kJ/mol).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική και Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

- [1] Βάμβουκα Δ., (2009). *Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον*, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ.
- [2] Βάμβουκα Δ., (2002). *Αντιρυπογόνος χρήσις γαιανθράκων*, Εκδόσεις ΙΩΝ.
- [3] Βάμβουκα Δ., Σφακιωτάκης Σ., *διαλέξεις μαθήματος Βιομάζας, Βιοενέργειας και Περιβάλλον*, 2021
- [4] Καβουρίδης Κ.Β, Παυλουδάκης Φ., (2004). *Ο ρόλος των στερεών καυσίμων στην Ευρωπαϊκή και Παγκόσμια αγορά ενέργειας τον 21ο αιώνα*
- [5] Alatzas S, Moustakas K., Malamis D. and Vakalis S. *Biomass Potential from Agricultural Waste for Energetic Utilization in Greece*, vol. 12 p. 1095
- [6] Marangwanda G.T., Madyira D. M., Chihobo H.C. and Babarinde T.O., *Modelling co-combustion of bituminous coal and pine sawdust: Thermal behaviour*, Fuel Communications, vol. 9, p. 100035
- [7] Sezer S., Kartal F. and Ozveren U. (2021) *The investigation of co-combustion process for synergistic effects using thermogravimetric and kinetic analysis with combustion index*, Thermal Science and Engineering Progress, vol. 23, p. 100889
- [8] Roni M. S., Chowdhury S, Mamun S., Marufuzzaman M., Lein W. and Johnson, (2017) *Biomass co-firing technology with policies, challenges, and opportunities: A global review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 78, pp. 1089-1101
- [9] Laouge Z. B., Merdum H. (2021), *Investigation of thermal behavior of pine sawdust and coal during copyrolysis and co-combustion*, Energy. Vol. 231, p. 120895
- [10] Madanayake B. N., Gan S., Eastwick C. and Kiat Ng H., (2017), *Biomass as an energy source in coal co-firing and its feasibility enhancement via pre-treatment techniques*, Fuel Processing Technology, vol. 159, pp. 287-305
- [11] McKendry P., (2002), *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass*, Bioresource Technology, 83, 37-46
- [12] Yorulmaz S.Y., Atimtay A.T., *Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis*, Fuel Process. Technol. 90 (2009) 939–946

- [13] B. Ye, R. Zhang, J. Cao, K. Lei, D. Liu, (2020), *The study of co-combustion characteristics of coal and microalgae by single particle combustion and TGA methods*, J. Energy Inst. 93 508–517
- [14] M. Muto, H. Watanabe, R. Kurose, (2019), *Large eddy simulation of pulverized coal combustion in multi-burner system—effect of in-furnace blending method on NO emission*, Adv. Powder Technol. 30 (12) 3153–3162
- [15] N. Mac Dowell, P.S. Fennell, N. Shah, G.C. Maitland, (2017), *The role of CO₂ capture and utilization in mitigating climate change*, Nat. Clim. Change 7 (4) 243–249.
- [16] Alam M, Bhavanam A, Jana A, Viroja JKS, Peela NR, (2020), *Co-pyrolysis of bamboo sawdust and plastic: synergistic effects and kinetics*. Renew Energy, 149: 1133-45.
- [17] Pérez J, Muñoz-Dorado J., de la Rubia T. and Martínez J., (2002), *Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview*, Int. Microbiol. 5 p. 53–63
- [18] Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G., (2010), *An overview of the chemical composition of biomass*, Fuel vol. 89 pp. 913–933.
- [19] Sankar G, Kumar DS, Balasubramanian KR. (2019), *Computational modeling of pulverized coal fired boilers – A review on the current position*. Fuel 236:643–65
- [20] Σφακιωτάκης Σ. (2016), *Μελέτη για την Αξιοποίηση των Στερεών Αγροτικών Αστικών και Βιομηχανικών Αποβλήτων της Κρήτης για Παραγωγή Ενέργειας - Θερμικές και Κινητικές Αναλύσεις*, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης
- [21] Várhegyi, G., Sebestyén, Z., Czégény, Z., Lezsovits, F., Könczöl, S., (2012) *Combustion kinetics of biomass materials in the kinetic regime*, Energy Fuels, 26, 1323-1335
- [22] Branca C., Di Blasi C., (2004) *Parallel- and series-reaction mechanisms of wood and char combustion*, Thermal Science, 8, 51-63
- [23] Conesa J.A., Domene A., (2011) *Biomasses pyrolysis and combustion kinetics through n-th order parallel reactions*, Thermochimica Acta 523, 176– 181
- [24] Molto M., Font R., Conasa J.A.,Gullon I.M., (2006) *Thermogravimetric analysis during the decomposition of cotton fabrics in an inert and air environment*, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 76, 124–131

Διαδικτυακές πηγές

- [25] BP Statistical Review of World Energy & Ember, <https://ember-climate.org/data/>
Τελευταία Πρόσβαση 6/4/2022
- [26] Coal Analysis IEA (2021) <https://www.iea.org/reports/coal-2021>, τελευταία πρόσβαση
5/4/2022
- [27] Global Carbon Project (2021) <https://doi.org/10.18160/gcp-2021>, τελευταία πρόσβαση
2/4/2022
- [28] E.C. Prices, CO2 Emissions from Fuel Combustion International Energy Agency, (2020),
<https://iea.blob.core.windows.net/> , τελευταία πρόσβαση 29/3/2022
- [29] WBA World Bioenergy Association, <https://www.worldbioenergy.org/global-bioenergy-statistics/>, τελευταία πρόσβαση 6/4/2022
- [30] Artisan Technology Group, <https://www.artisanng.com/>, τελευταία πρόσβαση 28/4/2022