



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΤΜΟΚΙΝΗΤΗΡΩΝ &
ΛΕΒΗΤΩΝ

ΓΚΡΙΜΕΚΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

Διπλωματική εργασία

Πειραματική διερεύνηση της αεριοποίησης αγροτικών υπολειμμάτων σε σχέση με την ξυλώδη βιομάζα σε ρευστοποιημένη κλίνη και ανάλυση της επίδρασης του πυρωμένου ολιβίνη στη διεργασία

Επίβλεψη: Επικ. Καθηγητής κ. Καρέλλας Σωτήριος

Αθήνα, Ιανουάριος 2014

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επίκουρο καθηγητή ΕΜΠ κ. Καρέλλα Σωτήριο για τη δυνατότητα που μου παρείχε να ασχοληθώ με μια πειραματική διπλωματική εργασία. Κατά τη διάρκειά της απέκτησα πολύτιμες εμπειρίες και γνώσεις που δεν είχα συναντήσει σε προπτυχιακό επίπεδο και αποτελούν χρήσιμα εφόδια για το μέλλον.

Ευχαριστώ τον υποψήφιο διδάκτορα ΕΜΠ κ. Χριστοδούλου Χρήστο για την άριστη συνεργασία και καθοδήγησή κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας, καθώς και τον ερευνητή Δρ. κ. Πανόπουλο Κυριάκο για τις γνώσεις που μου μετέδωσε. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Μαρινάκη Κωνσταντίνο για την ουσιαστική συνδρομή του στη διεξαγωγή των πειραμάτων, όπως και όλους τους προπτυχιακούς και διδακτορικούς φοιτητές που αφιέρωσαν χρόνο για να βοηθήσουν κατά τη λειτουργία της πιλοτικής εγκατάστασης.

Το παρόν κείμενο αφιερώνεται στην οικογένειά μου, η οποία με στήριξε καθ'όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας και μου επέτρεψε να ασχοληθώ απερίσπαστος με την διεκπεραίωσή της.

Σύνοψη

Τα υπολείμματα που προέρχονται από αγροκαλλιέργειες μετά την εξαγωγή του ελαίου που περιέχουν θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο για την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας. Οι θερμοχημικές διεργασίες, όπως η αεριοποίηση, είναι ένας τρόπος για να επιτευχθεί αυτό. Σε αντίθεση με την αεριοποίηση της ξυλώδους βιομάζας που έχει μελετηθεί εκτεταμένα, υπάρχουν πολύ λιγότερα δεδομένα από εφαρμογές αεριοποίησης υπολειμμάτων από πρόσφατα εισηγμένες ελαιώδεις καλλιέργειες μετά την εξαγωγή του ελαίου. Αεριοποιήθηκαν υπολείμματα γιατρόφας και ηλιάνθου και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με την ιτιά για διαφορετικά θερμοκρασιακά επίπεδα και αδρανή υλικά.

Επιπρόσθετα, διερευνήθηκε η επίδραση του πυρωμένου ολιβίνη στη συνολική διεργασία και κυρίως στην ποιότητα του αερίου σύνθεσης και το σχηματισμό των πισσών. Διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού, όπως XRD, TPR και SEM/EDS, εφαρμόστηκαν για τον προσδιορισμό της δομής των δειγμάτων του ολιβίνη.

Οι δοκιμές αεριοποίησης με αέρα πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική, ρευστοποιημένη κλίνη ανακυκλοφορίας, ισχύος 100 kW_{th}.

Abstract

Cake residues derived from agricultural crops after oil extraction could be used as fuel for heat and power production. Thermochemical processing, such as gasification, is a way to achieve that. Contrary to the gasification of woody materials which has been investigated extensively, there is fewer data on gasification applications of residues from newly introduced oil crops after their oil extraction. *Jatropha* and sunflower cakes were gasified and the results were compared to willow for different temperature levels and bed materials.

In addition, the effect of calcined olivine on the overall process was investigated and mainly on syngas quality and tar formation. Various characterization techniques, such as XRD, TPR and SEM/EDS, were applied to determine the structure of olivine samples.

Air gasification tests were conducted in a 100 kW_{th}, atmospheric, circulating fluidized bed.

Τα αποτελέσματα και συμπεράσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας έχουν συμπεριληφθεί στις εξής δημοσιεύσεις:

[1] C. Christodoulou, D. Grimekis, K. D. Panopoulos, D. Vamvuka, S. Karellas, E. Kakaras, "Circulating fluidized gasification tests of seed cakes residues after oil extraction and comparison with wood", *Fuel*, 2013

[2] C. Christodoulou, D. Grimekis, K. D. Panopoulos, E. Pachatouridou, E. Pliopoulou, E. Kakaras, "Comparing calcined and un-treated olivine as bed materials for tar reduction in fluidized bed gasification", *Fuel Processing Technology*, 2013

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

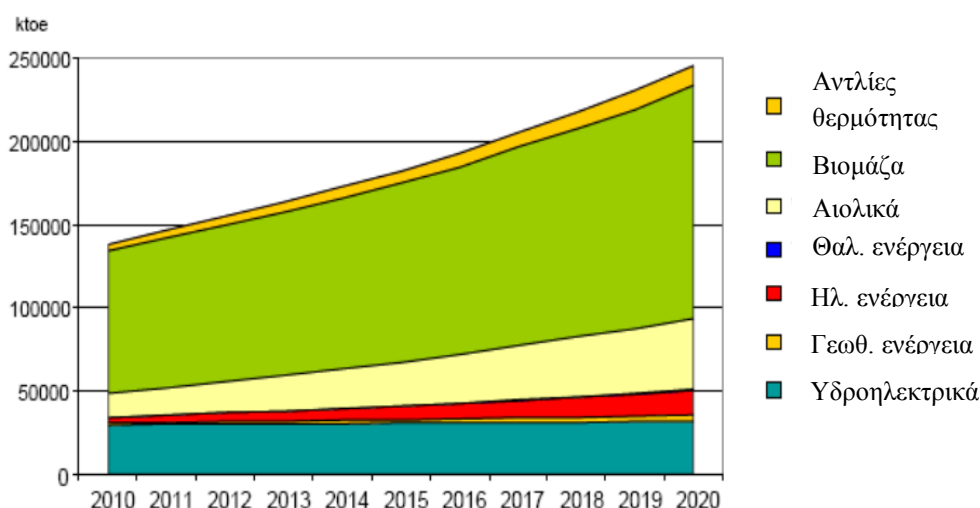
Εισαγωγή.....	1
Κεφάλαιο 1: Βιομάζα.....	2
1.1 Ορισμός και κατηγοριοποίηση.....	2
1.2 Δυναμικό βιομάζας στην Ελλάδα.....	3
1.3 Αξιοποίηση βιομάζας: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.....	4
1.4 Σχηματισμός σύσταση και ιδιότητες φυτικής βιομάζας.....	5
Κεφάλαιο 2: Είδη βιομάζας που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση των πειραμάτων.....	10
2.1 Ηλίανθος (<i>Helianthus annuus</i> L.).....	10
2.2 Γιατρόφα (<i>Jatropha curcas</i> L.).....	11
2.3 Ιτιά (<i>Willow</i>).....	12
Κεφάλαιο 3: Αεριοποίηση σε ρευστοποιημένες κλίνες.....	13
3.1 Θερμοχημικές διεργασίες αξιοποίησης βιομάζας.....	13
3.2 Αεριοποίηση.....	14
3.2.1 Στάδια-αντιδράσεις αεριοποίησης.....	14
3.2.2 Επίδραση θερμοκρασίας, πίεσης, λόγου αέρα καύσης και καταλυτών.....	16
3.2.3 Πίτσες.....	17
3.2.4 Κατηγορίες αεριοποιητών.....	18
3.2.5 Αέριο σύνθεσης.....	20
3.3 Ρευστοποίηση.....	20

3.3.1 Τι είναι η ρευστοποίηση.....	20
3.3.2 Φάσεις ρευστοποίησης.....	21
3.3.3 Κατηγοριοποίηση σωματιδίων.....	22
3.3.4 Βασικές παράμετροι ρευστοποίησης.....	23
Κεφάλαιο 4: Περιγραφή πειραματικής εγκατάστασης.....	26
4.1 Τμήμα ανόδου (Riser).....	26
4.2 Διασκορπιστής (Distributor).....	28
4.3 Ηλεκτρικές αντιστάσεις.....	28
4.4 Κυκλώνας (Cyclone).....	30
4.5 Καθοδικός σωλήνας (Downcomer), οριζόντιο τμήμα και βαλβίδα τύπου L.....	31
4.6 Εναλλάκτης, flare και καμινάδα.....	32
4.7 Τροφοδοσία καυσίμου.....	33
4.8 Συμπεστής, παροχές αέρα και αζώτου, παροχόμετρα.....	34
4.9 Μετρητές θερμοκρασίας και πίεσης.....	35
4.10 Αναλυτής αερίου.....	36
4.11 Καταγραφή δεδομένων και έλεγχος συστήματος.....	36
4.12 Σύστημα δειγματοληψίας και μέτρησης πιεσών.....	38
Κεφάλαιο 5: Πειραματική διαδικασία.....	41
5.1 Αναλύσεις καυσίμων.....	41
5.2 Βαθμονόμηση κοχλία τροφοδοσίας καυσίμου.....	43
5.3 Υπολογισμός απαιτούμενης παροχής αέρα.....	48
5.4 Υπολογισμοί ρευστοποίησης σε συνθήκες ανακυκλοφορίας.....	50
5.5 Αδρανή υλικά και επιλογή κοκκομετρίας.....	51
5.6 Αναλύσεις αδρανών υλικών.....	53

5.7 Υπολογισμοί αεριοποίησης.....	54
5.8 Εκτέλεση πειράματος.....	56
5.9 Πίεση και θερμοκρασία.....	57
Κεφάλαιο 6: Πειραματικά αποτελέσματα.....	61
6.1 Πρώτη σειρά πειραμάτων: Σύγκριση αεριοποίησης των cakes ηλιάνθου και γιατρόφας (μετά την εξαγωγή του ελαίου) σε σχέση με την ιτιά σε ρευστοποιημένη κλίνη ανακυκλοφορίας.....	61
6.1.1 Επίδραση της θερμοκρασίας και του αδρανούς υλικού στη σύνθεση του παραγόμενου αερίου.....	63
6.1.2 CCE%, CGE% και θερμογόνος δύναμη (LHV) του παραγόμενου αερίου.....	65
6.1.3 Παράμετροι αεριοποίησης στο σχηματισμό/μείωση των πρισμών.....	66
6.1.4 Ανόργανα συστατικά.....	68
6.2 Δεύτερη σειρά πειραμάτων: Μελέτη της συμπεριφοράς του πυρωμένου ολιβίνης ως προς την μείωση του περιεχομένου του αερίου σύνθεσης σε πίσσες.....	73
6.2.1 Επίδραση σε αέριο σύνθεσης και πίσσες.....	76
6.2.2 Χαρακτηρισμός αδρανών υλικών.....	79
6.2.2.1 Δοκιμές μηχανικής φθοράς (Attrition tests).....	79
6.2.2.2 Αναλύσεις X-Ray Diffraction (XRD).....	80
6.2.2.3 Αναλύσεις Temperature-Programmed Reduction (TPR).....	81
6.2.2.4 Αναλύσεις SEM/EDS.....	85
Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα και προτάσεις μελλοντικής εργασίας.....	88
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	90
Αναφορές.....	91

Εισαγωγή

Τα ορυκτά καύσιμα αποτέλεσαν για δεκαετίες τη βασική πηγή ενέργειας σε παγκόσμια κλίμακα. Ωστόσο, η σταδιακή εξάντληση των αποθεμάτων σε αντιπαραβολή με τη διαρκώς αυξανόμενη ζήτηση ενέργειας, καθώς και η ανάγκη αντιμετώπισης περιβαλλοντικών προβλημάτων όπως η ατμοσφαιρική ρύπανση και το φαινόμενο του θερμοκηπίου, οδήγησαν σε επανεξέταση του υπάρχοντος μοντέλου. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να ωθήσει το ενδιαφέρον προς τις τεχνολογίες αυξημένου βαθμού απόδοσης, αλλά και προς τεχνολογίες αξιοποίησης ήπιων και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ). Παραδοσιακές πηγές ενέργειας που χρησιμοποιήθηκαν και κατά το παρελθόν για την παραγωγή έργου και θερμότητας, όπως η βιομάζα, η αιολική και η υδραυλική ενέργεια, αποτελούν σήμερα σημαντικές εναλλακτικές στην προσπάθεια μείωσης της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα. Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θέσει ως στόχο την κάλυψη του 20% των ενεργειακών αναγκών της μέσω των ΑΠΕ μέχρι το 2020 [1]. Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η εκτίμηση για την κατανομή της παραγωγής ενέργειας από τις ΑΠΕ στην Ευρώπη τα επόμενα χρόνια.



Εικόνα 1-1: Κατανομή της ενέργειας από τις ΑΠΕ στην ΕΕ τα έτη 2010-2020 [1]

Όπως φαίνεται και στο σχήμα, η βιομάζα καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό σε σχέση με τις υπόλοιπες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Πρόκειται για ύλη οργανικής προέλευσης προερχόμενη άμεσα ή έμμεσα από τον φυτικό ή ζωικό κόσμο [2]. Οι βασικές διεργασίες αξιοποίησης της βιομάζας διακρίνονται σε βιοχημικές και θερμοχημικές. Η αναερόβια χώνευση και η αλκοολική ζύμωση είναι βιοχημικές διεργασίες, ενώ η καύση, η πυρόλυση και η αεριοποίηση θερμοχημικές. Αεριοποίηση ονομάζεται η θερμοχημική διεργασία που μετατρέπει ορυκτά ή μη ορυκτά καύσιμα σε κάυσιμο αέριο. Απαιτεί την ύπαρξη ενός μέσου αεριοποίησης (αέρας, οξυγόνο ή ατμός) και συντελείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Η παρούσα διπλωματική εστιάζει στην αεριοποίηση βιομάζας, που προέρχεται από ενεργειακές καλλιέργειες ή υπολείμματα αυτών, σε ρευστοποιημένη κλίση ανακυκλοφορίας.

1 Βιομάζα

1.1 Ορισμός και κατηγοριοποίηση

Από τη Σύμβαση Πλαίσιο των Ηνωμένων Εθνών για την Κλιματική Αλλαγή (UNFCCC, 2005) ως βιομάζα ορίζεται το:

Μη-απολιθωμένο και βιοαποδομήσιμο οργανικό υλικό που προέρχεται από φυτά, ζώα και μικροοργανισμούς. Ο ορισμός αυτός επίσης περιλαμβάνει προϊόντα, παραπροϊόντα, υπολείμματα και απόβλητα αγροτικών, δασοκομικών και σχετικών βιομηχανιών, καθώς και τα μη-απολιθωμένα και βιοαποδομήσιμα οργανικά κλάσματα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων.

Με βάση τον παραπάνω ορισμό, οι διάφορες πηγές βιομάζας ταξινομούνται είτε σε υπολειμματικές μορφές είτε σε ενεργειακές καλλιέργειες [3-5]. Αναλυτικότερα:

Υπολειμματικές μορφές

α. *Αγροτικής και ζωικής προέλευσης:* Κατάλοιπα και υποπροϊόντα της αγροτικής και ζωικής παραγωγής, όπως κλαδοδέματα, άχυρα, ελαιοπυρήνες, κουκούτσια, στελέχη αραβοσίτου και βαμβακιάς, άλλα υπολείμματα εκκοκκισμού, κληματίδες, φύκη, κτηνοτροφικά και αλιευτικά απόβλητα, υπολείμματα σφαγείων.

β. *Δασικής προέλευσης:* Υπολείμματα της κοπής δέντρων, κλαδιά, πριονίδια κ.α.

γ. *Βιομηχανικά και αστικά απόβλητα:* Πρόκειται για το οργανικό κλάσμα των αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, των σκουπιδιών, των απορριμάτων που προέρχονται από κήπους, καθώς και των υπολειμμάτων φαγητού.

Ενεργειακές καλλιέργειες

α. *Πολυετείς δασικές:* Ψευδακακία (*Robinia pseudoacacia*), Ευκάλυπτος (*Eucalyptus globulus Labill*, *Eucalyptus camaldulensis Dehnh*) κ.α.

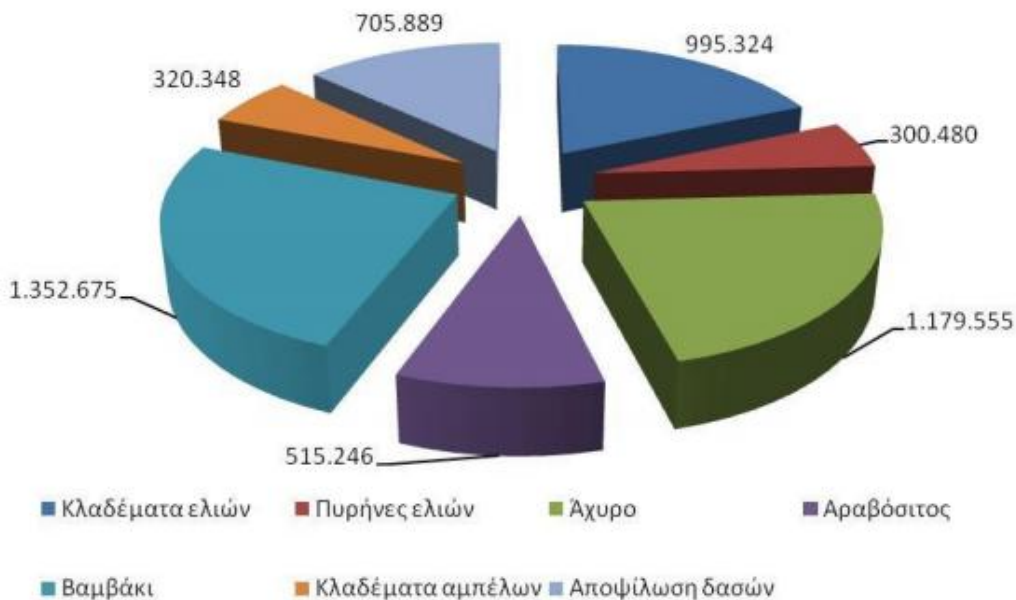
β. *Πολυετείς γεωργικές:* Καλάμι (*Arundo donax L.*), Μίσχανθος (*Miscanthus x giganteus*), Γιατρόφα (*Jatropha curcas L.*), switchgrass (*Panicum virgatum*), Αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus L.*) κ.α. Ανάλογα με το είδος της, η Ιτιά (*Willow*, οικογένεια *Salix*) μπορεί να ανήκει είτε στις γεωργικές είτε στις δασικές πολυετείς καλλιέργειες.

γ. *Ετήσιες:* Ηλίανθος (*Helianthus annuus L.*), σακχαρούχο σόργο και ινώδες σόργο (*Sorghum bicolor L. Moench*), κενάφ (*Hibiscus cannabinus L.*), ελαιοκράμβη (*Brassica napus L.*), βρασική η αιθίοπια (*Brassica carinata L. Braun*) κ.α.

1.2 Δυναμικό βιομάζας στην Ελλάδα

Σύμφωνα με τον Γερασίμου Α. [5]:

Για την Ελλάδα, μόνο η υπολειματική παραγωγή ανέρχεται περίπου σε 10.000.000 τόνους ετησίως, το 75 % εκ των οποίων αναφέρεται σε αγροτικής προέλευσης. Η εικόνα 1-2 παρουσιάζει την κατανομή των αγροτικών υπολειμμάτων που παράγονται στη χώρα μας κάθε χρόνο. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, το συγκεκριμένο είδος βιομάζας στην Ελλάδα προέρχεται κατά κύριο λόγο από το βαμβάκι, το άχυρο και το κλάδεμα των ελαιόδεντρων. Το θεωρητικό δυναμικό για ηλεκτροπαραγωγή και παραγωγή θερμικής ενέργειας από αυτά τα υπολείμματα εκτιμάται σε 27.7 TWh.



Εικόνα 1-2: Υπολειμματική βιομάζα αγροτικής προέλευσης στην Ελλάδα σε tn/y [5]

Υπολογίζεται οι ενεργειακές καλλιέργειες μπορούν να ξεπεράσουν την παραγωγή των αγρο-υπολειμμάτων, αφού η απόδοση ανά μονάδα επιφάνειας είναι μεγαλύτερη στην πρώτη περίπτωση. Το δυναμικό των ενεργειακών καλλιεργειών αντιστοιχεί στο 30-40 % της ετήσιας κατανάλωσης πετρελαίου [5].

Η εγκατεστημένη ηλεκτρική ισχύς που προέρχεται από βιομάζα στην Ελλάδα ανέρχεται σε μόλις 45 MW. Παρά το γεγονός ότι σήμερα η συμμετοχή της βιομάζας είναι μόλις 5 %, η στροφή στις ενεργειακές καλλιέργειες είναι δεδομένη με βάση τις στοχεύσεις για το ενεργειακό ισοζύγιο τα επόμενα χρόνια. Το έτος 2020 εκτιμάται να ανέρχεται σε 350 MW, ενώ το ίδιο έτος η συμμετοχή της βιομάζας στη θέρμανση αναμένεται να είναι 1.22 Mtoe [5]. Η παρούσα διπλωματική εργασία διερευνά την αξιοποίηση βιομάζας που προέρχεται από ενεργειακές καλλιέργειες ή υπολείμματα αυτών (αναφερόμαστε επομένως σε βιομάζα φυτικής προέλευσης).

1.3 Αξιοποίηση βιομάζας: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Πλεονεκτήματα

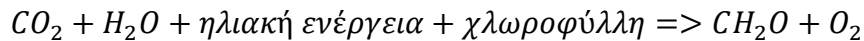
1. Πρόκειται για ανανεώσιμη πηγή ενέργειας που δεν επιβαρύνει το περιβάλλον με εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, αφού η συνολικά εκπεμπόμενη ποσότητα CO₂ είναι ίση με την ποσότητα που δεσμεύτηκε κατά την φωτοσύνθεση [6].
2. Παρουσιάζει μεγάλη διασπορά και μπορεί να αποτελέσει μοχλό ανάπτυξης στην περιφέρεια, δημιουργώντας νέες θέσεις εργασίας [6-8].
3. Μειώνει την εξάρτηση από τη χρήση ορυκτών καυσίμων που είναι ανομοιόμορφα συγκεντρωμένα παγκοσμίως. Κατά συνέπεια, η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας γίνεται λιγότερο ευάλωτη σε διακυμάνσεις τιμών των ορυκτών καυσίμων, ενώ θωρακίζεται και σε περίπτωση διπλωματικών, διακρατικών διαφωνιών [8].
4. Σημαντικές ποσότητες αστικών απορριμμάτων και αποβλήτων που παράγονται ετησίως καταλήγουν να συσσωρεύονται σε χώρους ανεξέλεγκτης διάθεσης αποβλήτων (ΧΑΔΑ), προκαλώντας σημαντική οικολογική καταστροφή. Διέξοδο στο ζήτημα διαχείρισής τους αποτελεί η αξιοποίησή τους για την παραγωγή ενέργειας, βιοκαυσίμων, βιοαερίου κλπ [9].
5. Η ενέργεια της βιομάζας μπορεί να αποθηκευτεί, είτε με τη μορφή του ίδιου του αρχικού καυσίμου είτε των παράγωγων βιοκαυσίμων (αερίων, υγρών ή στερεών). Κάτι τέτοιο δεν είναι αυτονόητο στην περίπτωση της αιολικής ή της ηλιακής ενέργειας.
6. Η παραγωγή των προϊόντων που προκύπτουν από ένα διυλιστήριο, όπως πλαστικών, προϋποθέτει την ύπαρξη οργανικής ύλης [10].
7. Λόγω της χαμηλότερης περιεκτικότητας της βιομάζας σε θείο σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα, οι εκπομπές διοξειδίου του θείου (SO₂) είναι περιορισμένες [6, 8].

Μειονεκτήματα

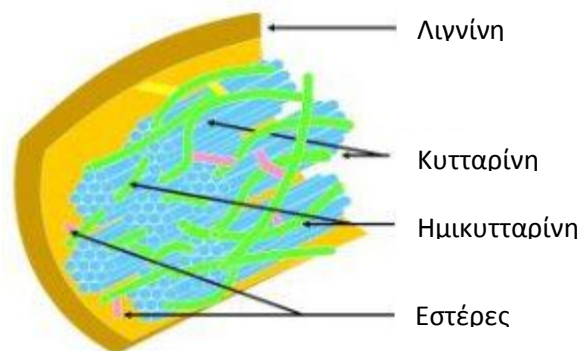
1. Στην περίπτωση των ενεργειακών καλλιεργειών, υπάρχει ανταγωνισμός μεταξύ της χρήσης γης για την κάλυψη ενεργειακών και διατροφικών αναγκών. Επιπλέον, οι απαιτούμενες ποσότητες νερού μπορεί να είναι σημαντικές [11].
2. Απαιτείται ενέργεια τόσο κατά την παραγωγή όσο και κατά τη μεταφορά της βιομάζας.
3. Η παραγωγή της βιομάζας από ενεργειακές καλλιέργειες δεν είναι συνεχής, αλλά κατά βάση εποχιακή. Με την αποθήκευση της περιορίζεται το πρόβλημα αυτό, ωστόσο γεννιέται η ανάγκη της κατασκευής μεγάλων χώρων αποθήκευσης.
4. Η θερμογόνος ικανότητα των βιοκαυσίμων είναι σημαντικά χαμηλότερη σε σχέση με το πετρέλαιο ή το φυσικό αέριο [8].
5. Το κόστος κατασκευής και λειτουργίας των μονάδων που λειτουργούν με βιομάζα είναι υψηλότερο συγκριτικά με τις μονάδες ορυκτών καυσίμων [8].

1.4 Σχηματισμός, σύσταση και ιδιότητες φυτικής βιομάζας

Η φυτική βιομάζα αποτελείται κατά κύριο λόγο από ενώσεις άνθρακα (C), υδρογόνου (H), οξυγόνου (O) και αζώτου (N), ενώ ο μηχανισμός σχηματισμού της είναι η διεργασία της φωτοσύνθεσης [12, 13]. Το ενεργειακό περιεχόμενο της βιομάζας είναι η αποθηκευμένη ηλιακή ενέργεια στους φυτικούς ιστούς. Η εξίσωση που περιγράφει τη φωτοσύνθεση είναι η ακόλουθη [12]



Όπως φαίνεται και στην εξίσωση, νερό, διοξείδιο του άνθρακα και χλωροφύλλη αλληλεπιδρούν με την ηλιακή ακτινοβολία και παράγουν ενώσεις καρβουϋδριδίου (CH_2O), ενώ απελευθερώνεται και οξυγόνο (O_2). Οι μονάδες CH_2O συνθέτουν τα λιγνοκυτταρινικά συστατικά από τα οποία αποτελείται η βιομάζα [3]. Η χημική εξίσωση της φωτοσύνθεσης απαντά στο ερώτημα γιατί η βιομάζα θεωρείται ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Η εκλύομενη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) κατά την καύση της βιομάζας ισούται με την αντίστοιχη ποσότητα που δεσμεύτηκε κατά την φωτοσύνθεση. Ωστόσο, ο όρος “ανανεωσιμότητα” προϋποθέτει εκ των πραγμάτων την συνεχή αναπλήρωση των καλλιεργειών που χρησιμοποιούνται για ενεργειακούς σκοπούς. Παρά το γεγονός ότι σήμερα μόλις το 6 % της παραγόμενης βιομάζας ετησίως σε παγκόσμιο επίπεδο αξιοποιείται ενεργειακά, η αναπλήρωση των εκτάσεων στο μέλλον θα είναι αναγκαία εξαιτίας της αυξημένης ζήτησης για μεγάλες ποσότητες βιομάζας [14].



Εικόνα 1-3: Δομικά συστατικά φυτικής βιομάζας [15]

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα βασικά δομικά συστατικά της βιομάζας αποτελούνται από μονάδες CH_2O και είναι τα ακόλουθα:

α. Κυτταρίνη: Η πλέον διαδεδομένη οργανική ένωση στον πλανήτη μας, αποτελεί το κύριο δομικό συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος. Ο γενικός τύπος της είναι $(C_6H_{10}O_5)_n$. Πρόκειται για πολυμερές μακράς αλυσίδας και χαρακτηρίζεται από μεγάλο βαθμό πολυμερισμού και μεγάλο μοριακό βάρος [12]. Δομείται από μονάδες γλυκόζης και το ποσοστό της στη φυτική βιομάζα μπορεί να φτάσει έως και 90 %,

όπως στην περίπτωση του βαμβακιού. Μια τυπική τιμή του ποσοστού της στα φυτά είναι 35 %, ενώ για την ξυλώδη βιομάζα 40-44 % επί ξηρού [3, 16].

β. Ημικυτταρίνες: Ο όρος ‘‘ημικυτταρίνη’’ πρέπει να αντικατασταθεί με τον όρο ‘‘ημικυτταρίνες’’ λόγω της ποικιλίας των πολυμερών της κατηγορίας αυτής. Πρόκειται για πολυσακχαρίτες μικρότερου μοριακού βάρους σε σύγκριση με την κυτταρίνη, με δομή διακλαδισμένης αλυσίδας και μικρότερο βαθμό πολυμερισμού [12]. Ο γενικός τύπος των ημικυτταρινών είναι $(C_5H_8O_4)_n$. Χαρακτηριστικό τους γνώρισμα είναι ότι σε αντίθεση με την κυτταρίνη που έχει μια αυστηρή δομή και είναι ανθεκτική στην υδρόλυση, οι ημικυτταρίνες χαρακτηρίζονται από ένα τυχαίο, άμορφο σχήμα. Η ξυλώδης βιομάζα περιέχει ημικυτταρίνες σε ποσοστό 20-30 % επί ξηρού [3].

γ. Λιγνίνη: Πολυμερές από μονάδες φαινυλοπροπανίου που συνδέεται με την κυτταρίνη και τις ημικυτταρίνες και σχηματίζει ένα προστατευτικό κάλυμμα στο κυτταρικό τοίχωμα των φυτικών κυττάρων έναντι χημικής και ενζυμικής προσβολής [17]. Οι μονάδες φαινυλοπροπανίου συνδέονται με δεσμούς που δεν υδρολύονται. Το ποσοστό της λιγνίνης για τη φυτική βιομάζα ανέρχεται σε 20-35 % επί ξηρού [3].

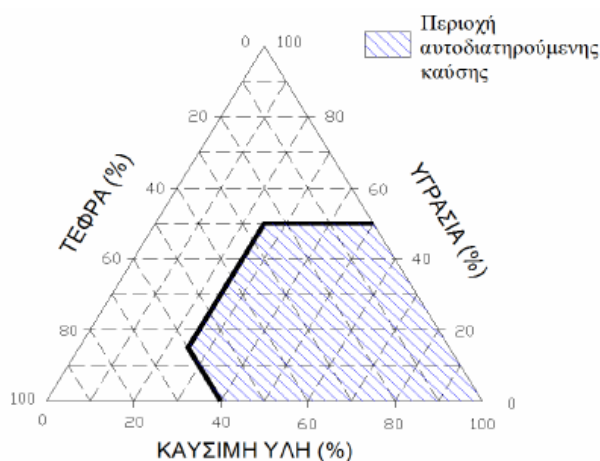
Η εικόνα 1-3 παρουσιάζει τη δομή των λιγνοκυτταρικών συστατικών και τη σύνδεση μεταξύ των πολυμερών που τα αποτελούν. Για τις θερμοχημικές διεργασίες, η συμπεριφορά των συστατικών αυτών κατά τη θέρμανση είναι ιδιαίτερα σημαντική και εν τέλει καθορίζει την ποιότητα του τελικού προϊόντος, αλλά και την ενεργειακή απόδοση της διεργασίας.

Επιπλέον αυτών, η βιομάζα χαρακτηρίζεται από την περιεκτικότητά της σε τέφρα και υγρασία, καθώς και από τη θερμογόνο δύναμη, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω.

Ανόργανα συστατικά (τέφρα): Τα ανόργανα συστατικά που συχνά αναφέρονται και ως τέφρα είναι το ανόργανο υπόλειμμα που παραμένει μετά το πέρας της πλήρους οξείδωσης της βιομάζας. Η περιεκτικότητα σε τέφρα μπορεί να καθορίσει παραμέτρους που σχετίζονται με την επιλογή της τεχνολογίας αξιοποίησής της, τις συνθήκες της διεργασίας καθώς και το τελικό προϊόν που θα προκύψει λόγω της καταλυτικής δράσης ανόργανων στοιχείων [18]. Τα βασικότερα ανόργανα συστατικά είναι τα K, Ca, Mg, Na, P, Si, Fe, Al, με την κατανομή τους να διαφέρει συχνά ανάλογα με το είδος της βιομάζας π.χ για την ξυλώδη βιομάζα, η περιεκτικότητα σε Mg, Ca και K αποτελεί το 80 % της συνολικής τέφρας [12, 13, 19]. Επίσης, σημαντικές διακυμάνσεις παρατηρούνται και στο συνολικό ποσοστό της τέφρας το οποίο ξεκινά από 1-2 % για την ξυλώδη βιομάζα και φτάνει έως και 15 % σε υπολείμματα ρυζιού [12]. Η σύσταση εξαρτάται από το είδος της βιομάζας, το τμήμα του φυτού, τον τύπο του εδάφους, τη χρήση ή μη λιπάσματος [20] κ.α.

Υγρασία: Η υγρασία είναι το περιεχόμενο νερό στη βιομάζα και εμφανίζεται σε τέσσερις μορφές: τη μηχανική, την υγροσκοπική, την τριχοειδή και την κρυσταλλική [3]. Η μηχανική υγρασία συγκρατείται μηχανικά στην επιφάνεια και σε ενδιάμεσα κενά του καυσίμου. Η υγροσκοπική προσροφάται στη μάζα του καυσίμου από τον αέρα, ενώ η τριχοειδής εντοπίζεται στους τριχοειδείς πόρους. Τέλος, η κρυσταλλική υγρασία αναφέρεται στο κρυσταλλικό νερό των ανόργανων συστατικών και η ποσότητά της δεν απομακρύνεται με θέρμανση του καυσίμου στους 105 °C, αντίθετα με τις τρεις πρώτες κατηγορίες.

Το ποσοστό της υγρασίας στο καύσιμο δεν θα πρέπει να υπερβαίνει το 50 % [12]. Πολύ υψηλές τιμές υγρασίας οδηγούν σε μειωμένη θερμογόνο ικανότητα του παραγόμενου προϊόντος, γεγονός που οφείλεται στην κατανάλωση θερμότητας για την εξάτμιση της υγρασίας. Σε περίπτωση που δεν ικανοποιείται το όριο αυτό, προτιμάται η αξιοποίηση με βιοχημικές διεργασίες. Το διάγραμμα Tanner που ακολουθεί καθορίζει τα επιτρεπτά όρια σύμφωνα με τα οποία χαρακτηρίζουμε την ύλη σε καύσιμη ή μη. Οι τρεις παράμετροι που καθορίζουν τη θέση ενός πιθανού καυσίμου στο διάγραμμα είναι τα ποσοστά του σε τέφρα, καύσιμη ύλη και υγρασία. Για να εξασφαλιστεί η αυτοδιατηρούμενη καύση ενός καυσίμου, αυτό θα πρέπει να ανήκει στη σκιαγραμμένη περιοχή.



Εικόνα 1-4: Διάγραμμα Tanner

Θερμογόνος δύναμη: Είναι η θερμική ενέργεια που εκλύεται κατά την πλήρη καύση 1 kg καυσίμου που βρίσκεται αρχικά στους 25 °C και αφότου τα προϊόντα της καύσης έχουν επιστρέψει στην αρχική θερμοκρασία [3]. Στην περίπτωση αερίου καυσίμου, η θερμογόνος δύναμη μετράται ανά m_N^3 . Διακρίνεται σε ανώτερη (Higher Heating Value-HHV) και κατώτερη (Lower Heating Value-LHV) θερμογόνο δύναμη. Για τον υπολογισμό της κατώτερης θερμογόνου δύναμης, αφαιρείται από την ανώτερη η θερμότητα ατμοποίησης της περιεχόμενης υγρασίας στο καύσιμο. Η σχέση που τις συνδέει είναι η εξής

$$LHV = HHV - h_g \left(\frac{9H}{100} + \frac{M}{100} \right)$$

όπου

h_g : λανθάνουσα θερμότητα ατμού, kJ/kg

H, M: περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο και υγρασία, % (as-received)

Ο υπολογισμός της σύστασης της βιομάζας απαιτεί την διενέργεια αναλύσεων, σημαντικότερες εκ των οποίων είναι η προσεγγιστική (proximate analysis) και η στοιχειακή ανάλυση (ultimate analysis). Η προσεγγιστική ανάλυση προσδιορίζει την περιεκτικότητα του καυσίμου σε τέφρα (Ash), υγρασία (M), πτητικές ενώσεις (VM), καθώς και τη δεσμευμένη ποσότητα άνθρακα (FC) [12, 13]. Η δεσμευμένη ποσότητα

άνθρακα εκφράζει τον στερεό άνθρακα της βιομάζας που παραμένει στο εξανθράκωμα (char) στο στάδιο της πυρόλυσης μετά την αποπτητικοποίηση (devolatilization) [12, 13].

Τα μεγέθη αυτά συνδέονται με τη σχέση

$$FC = 100 - M - VM - Ash$$

Η στοιχειακή ανάλυση προσδιορίζει με ακρίβεια τα ποσοστά του άνθρακα, του υδρογόνου, του οξυγόνου και του αζώτου στο καύσιμο [13]. Καθίσταται έτσι δυνατός ο υπολογισμός της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου, σε αντίθεση με την περίπτωση της προσεγγιστικής ανάλυσης που προσδιορίζει μόνο τη θέση του στο διάγραμμα Tanner.

Με γνωστά τα ποσοστά των στοιχείων στο καύσιμο, ο υπολογισμός της θερμογόνου δύναμης μπορεί να γίνει με τη σχέση των Channiwala και Parikh [3]

$$HHV = 349.1C + 1178.3H + 100.5S - 103.4O - 15.1N - 21.1Ash, kJ/kg$$

όπου C, H, S, O και N είναι η περιεκτικότητα του καυσίμου σε άνθρακα, υδρογόνο, θείο, οξυγόνο και άζωτο αντίστοιχα.

Ο πίνακας που ακολουθεί παρουσιάζει την προσεγγιστική ανάλυση τριών ειδών βιομάζας συγκριτικά με δύο ορυκτούς άνθρακες, το λιγνίτη και τον βιτουμινικό άνθρακα.

Πίνακας 1.1: Προσεγγιστική ανάλυση βιομάζας και ορυκτών καυσίμων [12]

Είδος	M (%)	VM (%)	FC (%)	Ash (%)	LHV (MJ/Kg)
Ξύλο	20	82	17	1	18.6
Υπολ. σιταριού	16	59	21	4	17.3
Υπολ. κριθαριού	30	46	18	6	16.1
Λιγνίτης	34	29	31	6	26.8
Βιτουμ. άνθρακας	11	35	45	9	34.0

Επίσης παρουσιάζεται η στοιχειακή ανάλυση διαφορετικών ειδών βιομάζας σε σχέση με τους ίδιους ορυκτούς άνθρακες.

Πίνακας 1.2: Στοιχειακή ανάλυση βιομάζας και ορυκτών καυσίμων [12]

Είδος	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Ash (%)
Οξιά	51.6	6.3	41.4	-	-	-
Εύλο (μέση συστ.)	51.1	6.3	41.5	0	0.1	1
Μίσχανθος	48.1	5.4	42.2	0.5	<0.1	2.8
Υπολ. σιταριού	48.5	5.5	41.6	0.3	0.1	4
Υπολ. κριθαριού	45.7	6.1	38.3	0.4	0.1	6
Υπολ. ρυζιού	41.4	5	39.9	0.7	0.1	12
Βιτουμ. άνθρακας	73.1	5.5	8.7	1.4	1.7	9
Λιγνίτης	56.4	4.2	18.4	1.6*	-	5

* συνδυασμένη περιεκτικότητα σε N και S

2 Είδη βιομάζας που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση των πειραμάτων

Αρχικά, χρήσιμο θα ήταν να οριστεί η έννοια της ‘‘γενιάς’’ στην περίπτωση των βιοκαυσίμων. Κάθε βιοκαύσιμο, ανάλογα με την προέλευση και παραγωγή του, μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τέσσερις γενιές.

Τα υγρά βιοκαύσιμα 1^{ης} γενιάς παράγονται κυρίως από βρώσιμες καλλιέργειες, όπως δημητριακά, σακχαρούχα φυτά (σακχαρότευτλα, σακχαροκάλαμα) και ελαιούχους σπόρους [11, 21, 22]. Ωστόσο, στην προέλευσή τους έγκειται και ο λόγος για τον οποίο η χρήση τους τείνει να περιοριστεί. Η ανάγκη κάλυψης των διατροφικών αναγκών του παγκόσμιου πληθυσμού έρχεται σε άμεση αντίθεση με την αξιοποίηση βρώσιμων καλλιεργειών για ενεργειακούς σκοπούς. Κατά συνέπεια, το ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια έχει στραφεί σε μη βρώσιμες ενεργειακές καλλιέργειες, από την αξιοποίηση των οποίων προκύπτουν βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς. Σε αυτή την κατηγορία εμπίπτουν οι λιγνοκυτταρινούχες βιομάζες (παραπροϊόντα αγροτικών καλλιεργειών, δασικά υπολείμματα, υπόλειμμα σακχαροκάλαμου κ.α), απόβλητα (οργανικό κλάσμα αστικών απορριμμάτων) και όλα τα φυτά που καλλιεργούνται με μοναδικό σκοπό την παραγωγή ενέργειας [11, 21, 22].

Οι δύο τελευταίες γενιές βιοκαυσίμων έχουν εισαχθεί για να περιγράψουν πρόσθετα επιθυμητά χαρακτηριστικά για τις ενεργειακές καλλιέργειες από τις οποίες προκύπτουν. Βιοκαύσιμα που προέρχονται από καλλιέργειες βελτιωμένης στρεμματικής απόδοσης χαρακτηρίζονται ως 3^{ης} γενιάς (μικροφύκη), ενώ όταν οι καλλιεργούμενες εκτάσεις χαρακτηρίζονται από αυξημένα ποσοστά δέσμευσης CO₂ (έως και αρνητικού άνθρακα), αναφερόμαστε σε βιοκαύσιμα 4^{ης} γενιάς [23].

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αεριοποίησης δοκιμάστηκαν τρεις ενεργειακές καλλιέργειες 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς και συγκεκριμένα ηλίανθος (*Helianthus annuus* L.), γατρόφα (*Jatropha curcas* L.) και ιτιά (*Willow*). Μεταξύ αυτών, ο ηλίανθος αποτελεί ιδιάζουσα περίπτωση αφού αν και αρχικά χαρακτηρίζεται σαν καλλιέργεια 1^{ης} γενιάς (βρώσιμο έλαιο), το υπόλειμά του είναι 2^{ης} γενιάς. Στη συνέχεια παρουσιάζονται αγρονομικά δεδομένα, ιδιότητες και εφαρμογές των φυτών αυτών.

2.1 Ηλίανθος (*Helianthus annuus* L.)



Εικόνα 2-1: Ηλίανθος

Πρόκειται για ετήσιο φυτό με χονδρό μίσχο που καταλήγει σε μεγάλο άνθος στην κορυφή του (κίτρινου χρώματος) και ανήκει στην οικογένεια Asteraceae [24]. Προερχόμενος από τη Β. Αμερική, ο ηλίανθος εισήχθη στην Ευρώπη μέσω της Ισπανίας και σήμερα, ένα σημαντικό ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής του εντοπίζεται στη Ρωσία και στον ευρωπαϊκό νότο, συμπεριλαμβανομένης και της

Ελλάδας [25, 26]. Επιπλέον, καλλιεργείται σε Ασία και Αφρική [24, 25]. Είναι φυτό ανθεκτικό σε χαμηλές θερμοκρασίες έως και $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ στο στάδιο της κοτυληδόνας, ωστόσο συνθήκες παγετού μπορούν να το καταστρέψουν στα άλλα στάδια της ανάπτυξής του. Παρά το γεγονός ότι δεν είναι απόλυτα ανθεκτικό στην ξηρασία, αναπτύσσεται καλύτερα συγκριτικά με άλλες καλλιέργειες όταν οι παρεχόμενες ποσότητες νερού για άρδευση είναι μειωμένες, ενώ προσαρμόζεται σε αμμώδη και πηλώδη εδάφη [24, 26]. Για βελτιστοποίηση της παραγωγής ηλιάνθου, η καλλιέργεια πρέπει να γίνεται σε εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε NaCl , παράλληλα με τη χρήση πρόσθετων που περιέχουν K , P και N . Το τελικό ύψος του φυτού μπορεί να φτάσει τα 1-3 m και ο κύκλος ζωής του ολοκληρώνεται σε διάστημα 120 ημερών [27]. Η σπορά του ξεκινά το Μάρτη ή τον Απρίλη και η συγκομιδή πραγματοποιείται τον Σεπτέμβρη ή τον Οκτώβρη, παράγοντας μια εκτιμώμενη ποσότητα σπόρων που ανέρχεται σε 3 t/ha [26, 28]. Το περιεχόμενο λάδι των ελαιούχων σπόρων του φυτού αντιστοιχεί στο 40-50 % της ξηρής τους μάζας [26, 29, 30]. Η μέση πυκνότητα φύτευσης είναι 40000 φυτά/ha [30].

Από τον ηλιάνθο παράγονται βιοκαύσιμα 1^{ης} γενιάς και είναι από τα πλέον διαδεδομένα φυτά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βρώσιμου ελαίου. Οι ερευνητές επικεντρώνονται στην αξιοποίηση των σπόρων του ηλιάνθου μετά την εξαγωγή του ελαίου που περιέχουν, οι οποίοι χρησιμοποιούνται επίσης σαν ζωοτροφή [30]. Οι σπόροι μη-ελαιούχων ποικιλιών αποτελούν μέρος της ανθρώπινης διατροφής, ενώ το ίδιο το φυτό απαντάται σε εφαρμογές χλωρής λίπανσης καθώς και σαν ζωοτροφή, συχνά μέσω ενσίρωσης. Το έλαιο του ηλιάνθου χρησιμοποιείται επιπλέον στις βιομηχανίες σαπουνιού, λιπαντικών και φυτομαρμάκων [26].

2.2 Γιατρόφα (*Jatropha curcas* L.)

Η γιατρόφα συναντάται σαν μεγάλος θάμνος ή μικρό δέντρο και ανήκει στην οικογένεια Euphorbiaceae. Προέρχεται από το Μεξικό και την Κεντρική Αμερική, ωστόσο συναντάται επίσης στην Ασία και την Αφρική εξαιτίας της διάδοσής της από τους Πορτογάλους θαλασσοπόρους του 16^{ου} αιώνα [31]. Η προσαρμοστικότητα της γιατρόφας σε ένα μεγάλο εύρος βροχοπτώσεων, το οποίο μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 250 και 3000 mm ετησίως, είναι ιδιαιτέρως σημαντική ιδιότητα αφού καθιστά δυνατή την καλλιέργειά της ακόμα και σε μη αρδευόμενες εκτάσεις [32]. Επιπλέον, είναι ανθεκτική στις υψηλές θερμοκρασίες και έχει χαμηλές απαιτήσεις ως προς την



Εικόνα 2-2: Γιατρόφα

πρόσληψη ουσιών που σχετίζονται με την ανάπτυξή της, με μόνο περιορισμό να μην καλλιεργείται σε έδαφος με pH μεγαλύτερο από 9 [33-36]. Μεγαλώνει με ταχύ ρυθμό και έχει αναφερθεί πως το τελικό της ύψος υπό ιδανικές συνθήκες μπορεί να φτάσει τα 8 m, αν και συνήθως σταματά περίπου στα 3 m, ενώ η διάρκεια ζωής της είναι 50

έτη [35, 37, 38]. Η παραγόμενη ποσότητα καρπών ετησίως είναι 0.5-12 ton/ha και περιέχουν έλαιο σε ποσοστό 30-35 % επί της ξηρής τους μάζας, το οποίο ωστόσο δεν είναι βρώσιμο εξαιτίας της τοξικότητας των καρπών [31]. Η πυκνότητα φύτευσης εκτιμάται από 2x2 m² ως 5x2 m² ανά φυτό, με την τελευταία τιμή να αναφέρεται σε καλλιέργεια με μηχανοποιημένες πρακτικές [39].

Η *Jatropha curcas* θεωρείται ενεργειακή καλλιέργεια 2^{ης} γενιάς, αφού από αυτήν προέρχονται βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς. Σημαντικές θεωρούνται οι ιατρικές χρήσεις του φυτού αφού χρησιμοποιείται για την θεραπεία δερματικών ασθενειών, ρευματικών και μυικών πόνων [40] ή για την αντιβιοτική του δράση [41]. Ακόμη, θωρακίζει τα καλλιεργήσιμα εδάφη από διάβρωση, βελτιώνει την ποιότητα του χώματος και βρίσκει εφαρμογή σαν ζωντανός φράχτης για την προστασία κήπων από ζώα ή πυρκαγιές [42]. Τα υπολείμματα των καρπών μετά την εξαγωγή του ελαίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λίπασμα, καύσιμο ή πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαερίου [41]. Το σπορέλαιο του φυτού χρησιμοποιείται σαν καύσιμο για μαγείρεμα ή φωτισμό, βιο-φυτοφάρμακο, για την παραγωγή βιοντίζελ μέσω μετεστεροποίησης και τέλος στη βιομηχανία σαπουνιών [42].

2.3 Ιτιά (Willow)

Η ιτιά (γένος *Salix*, οικογένεια *Salicaceae*) είναι πολυετής ξυλώδης καλλιέργεια που κατανέμεται κυρίως στην εύκρατη και αρκτική ζώνη και κατά βάση στο Βόρειο Ημισφαίριο, ενώ ορισμένες ποικιλίες απαντώνται στην τροπική και υποτροπική ζώνη [43]. Το ύψος των διάφορων ειδών ιτιάς ποικίλλει από μερικά εκατοστά για θάμνους έως και 25 m για δέντρα [43, 44]. Η ιτιά φυτεύεται σε σειρές τον Μάρτιο ή τον Απρίλιο και η συγκομιδή πραγματοποιείται κάθε 4 χρόνια, μεταξύ Δεκεμβρίου και Απριλίου [45]. Διάφοροι τύποι χώματος είναι κατάλληλοι για την καλλιέργεια ειδών *Salix* και συγκεκριμένα αμμώδες, λασπώδες ή μίξη αυτών με κυρίαρχο συστατικό τον πήλο. Η διακύμανση του pH πρέπει να κυμαίνεται στο εύρος 5.5-8.5, ενώ η σωστή ανάπτυξη του φυτού απαιτεί την προσθήκη απαραίτητων συστατικών, των οποίων οι ποσότητες έχουν εκτιμηθεί σε 3.5 kg N, 3.5 kg P₂O₅ και 3.5 kg K₂O ανά τόνο για 2 χρόνια μετά την φύτευση των δέντρων και για τα 2 πρώτα χρόνια μετά από κάθε συγκομιδή [45, 46]. Η υψηλή πυκνότητα φύτευσης και η γρήγορη ανάπτυξη είναι οι βασικοί λόγοι που καθιστούν την ιτιά ιδανική για την παραγωγή βιομάζας. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η μέση παραγωγή βιομάζας ετησίως αναμένεται να είναι 10-12 ton/ha, ενώ η πυκνότητα φύτευσης φτάνει τα 10000-20000 δέντρα/ha [43-47]. Ο παραγωγικός κύκλος του φυτού διαρκεί 20-25 χρόνια [45]. Βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς μπορούν να παραχθούν από τις καλλιέργειες ιτιάς. Εκτός της παραγωγής βιομάζας, η ιτιά χρησιμοποιείται για την αποκατάσταση υποβαθμισμένων εδαφών, ριζοδιήθηση, φυτοεξαγωγή, φυτοσταθεροποίηση, έλεγχο διάβρωσης (από άνεμο και νερό) και σε εφαρμογές όπως ανεμοθραύστες, κυματοθραύστες και φράχτες για την προστασία από χιονοστιβάδες [43, 48].



Εικόνα 2-3: Ιτιά

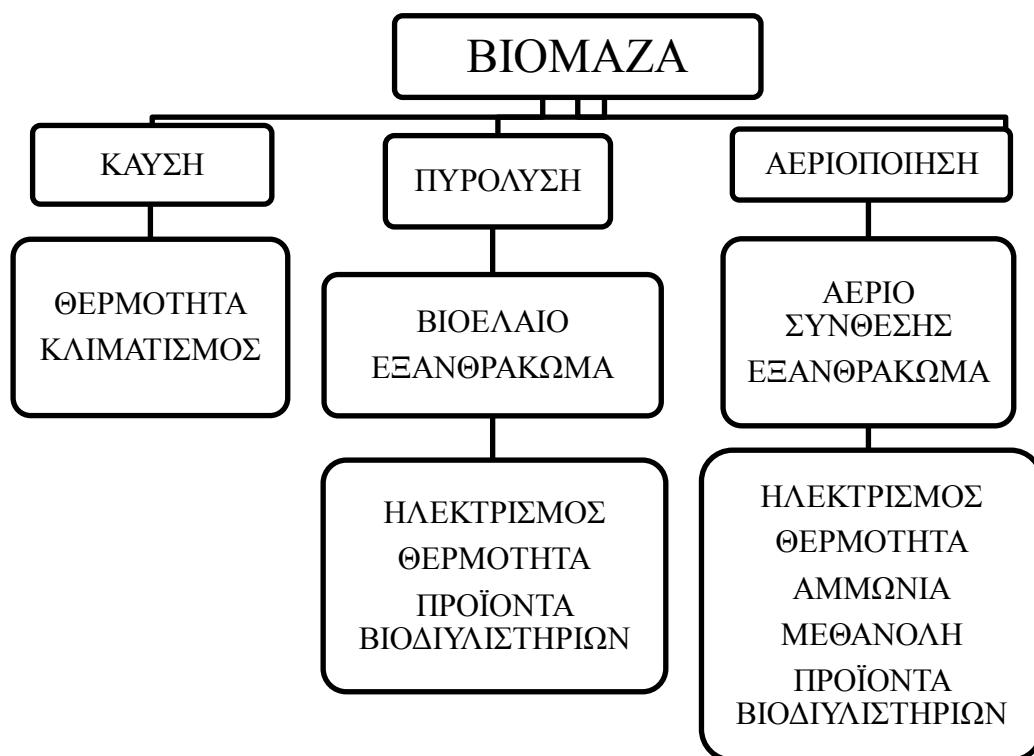
3 Αεριοποίηση σε ρευστοποιημένες κλίνες

3.1 Θερμοχημικές διεργασίες αξιοποίησης βιομάζας

Οι διεργασίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας διακρίνονται σε βιοχημικές και θερμοχημικές [11]. Στις βιοχημικές διεργασίες ανήκουν η ζύμωση και η αναερόβια χώνευση, οι οποίες δεν θα απασχολήσουν την παρούσα διπλωματική εργασία που επικεντρώνεται στις θερμοχημικές.

Οι κυριότερες θερμοχημικές διεργασίες είναι η καύση, η πυρόλυση και η αεριοποίηση [49]. Η καύση αναφέρεται στην μετατροπή της βιομάζας σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και νερό (H_2O), όταν αυτή βρεθεί σε περιβάλλον υψηλής θερμοκρασίας ($700\text{-}1400\text{ }^\circ\text{C}$) και περίσσειας αέρα ($\lambda > 1$) [3, 49]. Η αεριοποίηση λαμβάνει χώρα σε περιβάλλον υψηλής θερμοκρασίας ($550\text{-}1300\text{ }^\circ\text{C}$) και περίσσειας καυσίμου, πρόκειται επομένως για διεργασία υποστοιχειομετρικής καύσης ($\lambda < 1$ για αέρα-οξυγόνο) [3, 49]. Η πυρόλυση πραγματοποιείται σε περιβάλλον πλήρους έλλειψης οξειδωτικού μέσου συγκριτικά με την καύση και την αεριοποίηση [3, 49].

Η καύση είναι η πλέον διαδεδομένη διεργασία αξιοποίησης της βιομάζας τόσο σε μικρότερες εφαρμογές, όπως η παραγωγή ενέργειας μέσω λεβήτα σε επίπεδο κατοικίας, όσο και σε μεγαλύτερες εφαρμογές μεγάλης ισχύος. Για ηλεκτρικούς σταθμούς ισχύος 100 MW_e και άνω, η καύση εξασφαλίζει οικονομική βιωσιμότητα σε σχέση με τις άλλες θερμοχημικές διεργασίες [49]. Αντίθετα, για σταθμούς ισχύος μεταξύ $0.5\text{-}10\text{ MW}_e$ η επιλογή της αεριοποίησης παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα, αφού σε αυτό το εύρος ισχύος μπορούν να συζευχθούν με συστήματα κυψελών καυσίμου, αεριοστροβίλους, MEK κ.α με υψηλό βαθμό απόδοσης [50].



Εικόνα 3-1: Θερμικές διεργασίες αξιοποίησης της βιομάζας

Ακόμη, η αεριοποίηση μπορεί να αξιοποιηθεί και σε εύρος ισχύος μεταξύ 20 και 60 MW_e σε μονάδες IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) [51].

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στην αεριοποίηση, μελετώντας την επίδραση διαφορετικών παραμέτρων στην ίδια την διεργασία και στα προϊόντα της. Ακολουθεί επομένως εκτενέστερη παρουσίαση της αεριοποίησης, των μηχανισμών και των τεχνολογιών που την αφορούν, αλλά και των παραμέτρων (θερμοκρασία, πίεση, λόγος αέρα καύσης, καταλύτες) που καθορίζουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της.

3.2 Αεριοποίηση

Αεριοποίηση ονομάζεται η θερμοχημική διεργασία που μετατρέπει στερεά ή υγρά καύσιμα σε αέριο καύσιμο μίγμα χαμηλής ή μέτριας θερμογόνου δύναμης χρησιμοποιώντας αέρα ή οξυγόνο σαν οξειδωτικό μέσο ή ατμό (H₂O) [52]. Η διαφορά της αεριοποίησης με αέρα και της καύσης έγκειται στο λόγο αέρα καύσης της διεργασίας, που στην πρώτη περίπτωση είναι υποστοιχειομετρικός ($\lambda < 1$) ενώ στη δεύτερη περίπτωση τουλάχιστον στοιχειομετρικός ($\lambda \geq 1$). Στην πραγματικότητα, απαιτείται λόγος αέρα καύσης αρκετά κάτω της μονάδας, με τυπικές τιμές στο εύρος 0.2-0.4 [52]. Το παραγόμενο αέριο ονομάζεται αέριο σύνθεσης (syngas) και αποτελείται κυρίως από μονοξείδιο του άνθρακα (CO), υδρογόνο (H₂), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και μεθάνιο (CH₄). Εκτός του αερίου σύνθεσης, παράγεται στερεό υπόλειμμα που ονομάζεται εξανθράκωμα μαζί με τέφρα καθώς και πίσσες, δηλαδή οργανικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους [3]. Τέλος, παράγονται ενώσεις όπως H₂S, COS, HCl, NH₃ και HCN της τάξεως των ppmv. Το τυπικό θερμοκρασιακό εύρος για την αεριοποίηση βιομάζας είναι 650-1000 °C, ενώ πολύ υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των 1200-1500 °C εφαρμόζονται κατά κανόνα στην περίπτωση ορυκτών καυσίμων [52].

3.2.1 Στάδια-αντιδράσεις αεριοποίησης

Η διεργασία μπορεί πρακτικά να χωριστεί σε τρία στάδια. Στο πρώτο στάδιο της ξήρασης, απομακρύνεται η υγρασία του καυσίμου και έχει ολοκληρωθεί μέχρι τη θερμοκρασία των 280 °C. Ακολουθεί το στάδιο της πυρόλυσης, που πραγματοποιείται στο θερμοκρασιακό εύρος 280-500 °C και η διάρκειά του είναι μικρή. Κατά τη φάση αυτή, η βιομάζα αποδομείται σε πτητικές ενώσεις, εξανθράκωμα και αρωματικούς υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους (πίσσες). Σε θερμοκρασίες ακόμα μεγαλύτερες, τυπικά άνω των 550 °C, λαμβάνει χώρα το τρίτο και τελευταίο στάδιο, η αεριοποίηση κατά το οποίο πραγματοποιούνται χημικές αντιδράσεις μεταξύ εξανθρακώματος, ατμού, υδρογόνου, οξυγόνου, μεθανίου, διοξειδίου και μονοξειδίου του άνθρακα [52, 53]. Οι βασικές αντιδράσεις είναι οι ακόλουθες:

Πίνακας 3.1: Αντιδράσεις αεριοποίησης [3, 53]

Εξώθερμες αντιδράσεις			
$C_{(s)} + O_2 \leftrightarrow CO_2$	$\Delta H_R = -393 \text{ kJ/mol}$		(i)
$C_{(s)} + 1/2O_2 \leftrightarrow CO$	$\Delta H_R = -110 \text{ kJ/mol}$	Οξείδωση	(ii)
$H_2 + 1/2O_2 \leftrightarrow H_2O$	$\Delta H_R = -242 \text{ kJ/mol}$		(iii)
$CO + 1/2O_2 \leftrightarrow CO_2$	$\Delta H_R = -283 \text{ kJ/mol}$		(iv)
$C_{(s)} + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	$\Delta H_R = -75 \text{ kJ/mol}$	Σχηματισμός μεθανίου	(v)
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$\Delta H_R = -42 \text{ kJ/mol}$	Αντίδραση μετατόπισης (Water Gas shift)	(vi)
Ενδόθερμες αντιδράσεις			
$C_{(s)} + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	$\Delta H_R = +173 \text{ kJ/mol}$	Boudouard	(vii)
$C_{(s)} + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	$\Delta H_R = +132 \text{ kJ/mol}$		(viii)
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	$\Delta H_R = +206 \text{ kJ/mol}$	Αναμόρφωση μεθανίου	(ix)

Καθώς οι βασικές αντιδράσεις της αεριοποίησης είναι ενδόθερμες, απαιτείται θερμότητα για να ευνοηθεί η παραγωγή των προϊόντων. Η θερμότητα αυτή είτε προσδίδεται εξωτερικά στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ατμός ως μέσο αεριοποίησης είτε παρέχεται από τις αντιδράσεις οξείδωσης (i), (ii),(iii) και (iv) (αέρας, καθαρό οξυγόνο) [3, 51]. Όταν προσδίδεται θερμότητα στο σύστημα από εξωτερική πηγή, η αεριοποίηση χαρακτηρίζεται ως αλλόθερμη, ενώ όταν παράγεται κατά τη διεργασία αυτόθερμη. Η επιλογή του μέσου αεριοποίησης μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την ποιότητα του παραγόμενου αερίου. Για μέσο αεριοποίησης αέρα, ατμό και καθαρό οξυγόνο παράγεται αέριο χαμηλής, μέσης και υψηλής θερμογόνου δύναμης αντίστοιχα.

Πίνακας 3.2: Επίδραση του μέσου αεριοποίησης στη θερμογόνο δύναμη του αερίου [3]

Μέσο αεριοποίησης	Θερμογόνος δύναμη αερίου σύνθεσης (MJ/m^3_N)
Αέρας	4-7
Ατμός	10-18
Οξυγόνο	12-28

Η χρήση οξυγόνου σε μεγαλύτερες ποσότητες παράγει αέριο σύνθεσης πλούσιο σε CO₂, ενώ μικρότερη ποσότητα οξυγόνου ευνοεί την παραγωγή CO [3]. Περιεκτικότητα στα όρια της στοιχειομετρικής μετατρέπει τη ζώνη αεριοποίησης σε ζώνη καύσης. Ως αποτέλεσμα, το παραγόμενο αέριο δεν έχει θερμογόνο δύναμη μετά την ψύξη του και χαρακτηρίζεται ως “καυσαέριο” και όχι “καύσιμο αέριο”. Η χρήση οξυγόνου στο ρευστό αεριοποίησης οδηγεί σε μείωση του περιεχομένου του αερίου σύνθεσης σε υδρογόνο με παράλληλη αύξηση του ποσοστού των ανθρακούχων ενώσεων (CO, CO₂ κλπ) [3]. Αντίθετα, η χρήση ατμού αυξάνει το λόγο H/C στο αέριο [54].

3.2.2 Επίδραση θερμοκρασίας, πίεσης, λόγου αέρα καύσης και καταλυτών

Η θερμοκρασία επηρεάζει τόσο την ποιότητα του αερίου σύνθεσης όσο και το περιεχόμενο σε πίσσες [55]. Η αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης αυξάνει την ταχύτητα των αντιδράσεων μεταξύ στερεού άνθρακα με ατμό και διοξείδιο του άνθρακα, ενώ παράλληλα μειώνονται οι ταχύτητες των αντιδράσεων μεθανοποίησης. Αναμένεται επομένως με αύξηση της θερμοκρασίας να αυξάνεται η συγκέντρωση του υδρογόνου (H₂) και του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) με παράλληλη μείωση του ποσοστού του μεθανίου (CH₄) και του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Ακόμη, αναμένεται αύξηση της θερμογόνου δύναμης του παραγόμενου αερίου που φτάνει έως και 10 % για μια αύξηση θερμοκρασίας από τους 700 °C στους 800 °C [54].

Τα οφέλη της αεριοποίησης υπό πίεση είναι τόσο σημαντικά που σήμερα η πλειονότητα των σύγχρονων μονάδων λειτουργούν σε πιέσεις μεγαλύτερες της ατμοσφαιρικής, συνήθως μεταξύ 10 και 100 bar [52]. Αποτέλεσμα είναι να μειώνεται τόσο η απαιτούμενη ενέργεια συμπίεσης του αερίου σύνθεσης ατμοσφαιρικής αεριοποίησης, όσο και το μέγεθος μιας τέτοιας εγκατάστασης. Παράλληλα, η αεριοποίηση υπό πίεση παράγει αέριο υψηλότερης θερμογόνου δύναμης, γεγονός που οφείλεται κατά κύριο λόγο στην αύξηση του ποσοστού του μεθανίου σε αυτό. Εκτός του μεθανίου, ανοδική τάση παρουσιάζει το ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα και πτωτική τάση τα ποσοστά του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα. Η πίεση λειτουργίας του αεριοποιητή καθορίζεται από τις απαιτήσεις κατά την αξιοποίηση του αερίου σύνθεσης, όπως για παράδειγμα την πίεση εισόδου σε αεριοστρόβιλο. Συχνά απαιτείται πρόσθετη συμπίεση για χρήση του σε υψηλές πιέσεις, όπως στην περίπτωση σύνθεσης αμμωνίας (130-180 bar) [52].

Μια τρίτη παράμετρος που επηρεάζει την ποιότητα του αερίου σύνθεσης είναι ο λόγος αέρα καύσης (λ) που χρησιμοποιείται κατά τη διεργασία. Η αύξηση του λόγου αέρα καύσης συνεπάγεται αύξηση των συγκεντρώσεων του διοξειδίου του άνθρακα και του υδρατμού, ενώ μειώνονται το μονοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο και το υδρογόνο [51]. Μείωση παρατηρείται και στη θερμογόνο δύναμη του παραγόμενου αερίου. Κατά τη μελέτη της επίδρασης του λόγου αέρα καύσης σε αυτό, μελετάται η συμπεριφορά των λόγων CO/CO₂, H₂/CO και CH₄/H₂. Με αύξηση του εισερχόμενου οξυγόνου αυξάνεται το ποσοστό του CO₂ και μειώνεται ο λόγος CO/CO₂ [54]. Επιπλέον, ο λόγος H₂/CO αυξάνει ελαφρώς με αύξηση του λόγου O/C, ενώ ο λόγος CH₄/H₂ μειώνεται απότομα [54]. Η μικρή επίδραση στον λόγο H₂/CO οφείλεται στο γεγονός ότι η συγκέντρωση του υδρογόνου στο αέριο σύνθεσης καθορίζεται κυρίως από την αντίδραση μετατόπισης [3, 52]. Ακόμη, η τιμή του λόγου H₂/CO αναμένεται να είναι μικρότερη της μονάδας για αεριοποίηση με αέρα. Η τιμή του λόγου αναμένεται να είναι μεγαλύτερη για αεριοποίηση με ατμό συγκριτικά με την αεριοποίηση με αέρα [55].

Μια τέταρτη παράμετρος που επιδρά στην διεργασία της αεριοποίησης είναι η χρήση καταλυτών. Συνηθέστερα χρησιμοποιούνται καταλύτες με στόχο την μείωση του ποσοστού των πισσών ή του ποσοστού του μεθανίου στο παραγόμενο αέριο. Σημαντικά κριτήρια για την επιλογή τους είναι το κόστος, η αποτελεσματικότητα, η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης και η αντοχή τους. Οι σημαντικότερες οικογένειες καταλυτών είναι οι εξής :

α. Καταλύτες μεταλλικών γαιών

Παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι ο δολομίτης (CaCO_3 , MgCO_3), ο οποίος έχει την ικανότητα να δρα καταλυτικά για την αναμόρφωση των πισσών, χωρίς ωστόσο να είναι ενεργός και για την μείωση του ποσοστού του μεθανίου [56, 57]. Είναι άφθονος στη φύση και μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε πρωτογενώς σε ανάμιξη με τη βιομάζα, είτε να επιδράσει δευτερογενώς στο αέριο σύνθεσης.

β. Καταλύτες αλκαλικών μετάλλων

Δύο συνήθεις τέτοιοι καταλύτες είναι το ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3) και το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) [58]. Χρησιμοποιούνται συνήθως σαν πρωτογενείς καταλύτες σε επαφή με την προς αεριοποίηση βιομάζα [58]. Σε αντίθεση με τους καταλύτες της προηγούμενης κατηγορίας, μπορούν να επιδράσουν καταλυτικά στην αναμόρφωση του μεθανίου. Το ανθρακικό κάλιο είναι πιο ενεργό από το ανθρακικό νάτριο και πολλά είδη βιομάζας που περιέχουν κάλιο στην τέφρα τους παρουσιάζουν μειωμένα ποσοστά πισσών στο παραγόμενο αέριο [3]. Μειονέκτημα της ύπαρξης καλίου σε συνθήκες αεριοποίησης είναι η έφεσή του στην δημιουργία συσσωματωμάτων [59].

γ. Καταλύτες νικελίου (Ni)

Αποτελούν μια οικογένεια ιδιαίτερα ενεργών καταλυτών τόσο για την μείωση των πισσών όσο και για την αναμόρφωση του μεθανίου [60]. Εξαιτίας της τελευταίας αυτής ιδιότητας μπορούν να καθορίσουν τον λόγο CO/H_2 στα επιθυμητά επίπεδα. Χρησιμοποιούνται κυρίως σαν δευτερογενείς καταλύτες και παρουσιάζουν βελτιωμένη συμπεριφορά σε θερμοκρασίες της τάξης των $780\text{ }^\circ\text{C}$. Για τη βελτίωση των ιδιοτήτων αδρανών υλικών όπως ο ολιβίνης εφαρμόζεται εμποτισμός με νικέλιο [61].

3.2.3 Πίσσες

Με τον όρο πίσσες χαρακτηρίζουμε *το σύνολο των συμπυκνώσιμων οργανικών ενώσεων που παράγονται κατά την αεριοποίηση με αριθμό αρωματικών δεσμών 1-6*. Οι Neef et al με παρόμοιο ορισμό καθόρισαν ως κριτήριο το μοριακό βάρος των ενώσεων να είναι μεγαλύτερο από 78 (μοριακό βάρος βενζολίου) [62]. Είναι αρωματικοί και πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες που προκύπτουν πρωτογενώς κατά το στάδιο της πυρόλυσης εξαιτίας του αποπολυμερισμού των συστατικών της βιομάζας [3]. Αν και βρίσκονται σε αέρια μορφή στις υψηλές θερμοκρασίες που λαμβάνει χώρα η αεριοποίηση, συμπυκνώνονται σε χαμηλότερες, ακόμα και της τάξης των $450\text{ }^\circ\text{C}$ σε ορισμένες περιπτώσεις [53]. Η συμπύκνωσή τους είναι απόλυτα ανεπιθύμητη, αφού προκαλεί φραγή σε αντλίες, μετρητικές συσκευές και σωληνώσεις, δυσχεραίνοντας έτσι την ομαλή λειτουργία του αεριοποιητή. Επιδίδκεται επομένως η απομάκρυνση των πισσών από το αέριο σύνθεσης μέσω διαφόρων τεχνικών.

Οι τεχνικές για την μείωση των πισσών μπορούν να διακριθούν σε πρωτογενείς, οι οποίες εφαρμόζονται στα πρώτα στάδια δημιουργίας των ενώσεων, και σε δευτερογενείς, που στην περίπτωση αυτή οι πίσσες απομακρύνονται από το αέριο σύνθεσης. Πρωτογενή μέτρα μείωσης των πισσών είναι:

α. Θερμοκρασία: Αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την μείωση της ποσότητας των πισσών, ενώ βελτιώνει και τον βαθμό μετατροπής του εξανθρακώματος [55].

β. Αεριοποίηση υπό πίεση: Αύξηση της πίεσης μειώνει την συνολική ποσότητα πισσών [63].

γ. Μέσο αεριοποίησης: Γενικά, η αεριοποίηση με ατμό και οξυγόνο παράγει μικρότερη ποσότητα πισσών έναντι της αεριοποίησης με ατμό μόνο. Μικρότερη ποσότητα και από τις δύο παράγει η αεριοποίηση με αέρα [64].

δ. Χρόνος παραμονής: Αύξηση του χρόνου παραμονής της βιομάζας στον αντιδραστήρα.

ε. Χρήση καταλυτών

στ. Τύπος αντιδραστήρα: Οι αντιδραστήρες καθοδικής ροής διασπούν ένα σημαντικό ποσοστό πισσών, σε αντίθεση με τους ανοδικής ροής [3]. Συγκρίνοντας επίσης τις τεχνολογίες ρευστοποιημένης κλίνης και παρασυρόμενης ροής, οι αντιδραστήρες της δεύτερης κατηγορίας παράγουν σημαντικά λιγότερες πίσσες, σχεδόν μηδενικές [53]. Σημαντικός παράγοντας που καθορίζει αυτές τις διαφορές είναι η δημιουργία θερμών ζωνών εντός του κάθε αντιδραστήρα .

Επιπλέον, κάποια δευτερογενή μέτρα είναι τα ακόλουθα [51]:

ζ. Χρήση κεραμικών, μεταλλικών ή υφασμάτων φίλτρων

η. Χρήση υγρών ηλεκτροστατικών φίλτρων

θ. Κυκλώνες (όχι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί εξαιτίας της κολλώδους φύσης των πισσών)

ι. Θερμική διάσπαση των δεσμευμένων ποσοτήτων σε υψηλή θερμοκρασία

3.2.4 Κατηγορίες αεριοποιητών

Αν εξαιρεθούν οι τεχνολογίες αεριοποίησης που δεν εφαρμόζονται σε εκτεταμένη κλίμακα (π.χ. αεριοποίηση με πλάσμα, αεριοποιητές ελευθέρων ριζών), οι αεριοποιητές μπορούν να διακριθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες:

1. Αεριοποιητές σταθερής κλίνης: Διακρίνονται σε ανοδικής (updraft) και καθοδικής (downdraft) ροής, με τους πρώτους να είναι οι παλαιότεροι και πλέον διαδεδομένοι. Στους αντιδραστήρες ανοδικής ροής η βιομάζα εισέρχεται από το πάνω μέρος και κινείται προς τη σχάρα στο κάτω μέρος, όπου συλλέγεται η τέφρα. Το οξειδωτικό μέσο ακολουθεί αντίθετη πορεία, από κάτω προς επάνω, γι' αυτό και οι αντιδραστήρες αυτοί συχνά ονομάζονται και αντιρροής [52]. Η παραγωγή ελαίου και πισσών είναι υψηλή στην αεριοποίηση υπό αυτές τις συνθήκες. Στους αντιδραστήρες καθοδικής ροής, η εισερχόμενη βιομάζα και ο αέρας κινούνται προς την ίδια

κατεύθυνση. Αποτέλεσμα αυτής της σχεδίασης είναι η καλύτερη μετάδοση θερμότητας και η μείωση της παραγωγής ελαίων και πισσών, ενώ η θερμοκρασία εξόδου του αέριου προϊόντος είναι σημαντικά υψηλότερη σε αυτή την περίπτωση [53]. Και στους δύο αντιδραστήρες επιβάλλεται η περιεκτικότητα της βιομάζας σε τέφρα να είναι μικρή και να χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμοκρασία διάχυσης. Μια σημαντική διαφορά μεταξύ τους είναι ο περιορισμός των αντιδραστήρων καθοδικής ροής ως προς την υγρασία της βιομάζας. Τιμές κάτω του 20 % θεωρούνται αποδεκτές, όταν οι αντίστοιχες για τους ανοδικής ροής κυμαίνονται στο 50 %. Παραλλαγή των αντιδραστήρων καθοδικής ροής είναι οι αντιδραστήρες σταυροροής (crossflow).

2. Αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης: Στους αντιδραστήρες αυτούς χρησιμοποιείται αδρανές υλικό που συμπεριφέρεται σαν ρευστό, εξαιτίας της πρόσκρουσής του με την εισερχόμενη ροή αέρα. Τα σωματίδια του αδρανούς υλικού συνεισφέρουν στην καλύτερη μεταφορά θερμότητας και στην καλύτερη ανάμιξη στερεών και ρευστών. Το υλικό αυτό μπορεί να είναι άμμος, δολομίτης, ολιβίνης, αλουμίνα ή κάποιο άλλο. Η βιομάζα τροφοδοτείται στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα, όπως και η παροχή του αέρα, ενώ το παραγόμενο αέριο εξέρχεται από το πάνω μέρος. Τυπική θερμοκρασία για την αεριοποίηση βιομάζας είναι οι 700-900 °C [53]. Ανάλογα με την ταχύτητα του εισερχόμενου οξειδωτικού μέσου καθορίζεται και η κατάσταση ρευστοποίησης της κλίνης σωματιδίων του αδρανούς υλικού. Διαδεδομένοι τύποι αντιδραστήρων ρευστοποιημένης κλίνης είναι η κλίνη φυσαλίδων και η κλίνη ανακυκλοφορίας (βλέπε ρευστοποίηση).

Σημαντικό πλεονέκτημα των αεριοποιητών ρευστοποιημένης κλίνης είναι πως δεν απαιτούν την είσοδο βιομάζας συγκεκριμένου είδους και μορφής. Επιπλέον, λόγω της βελτιωμένης μεταφοράς θερμότητας σε σχέση με τους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, παρατηρείται ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας και όχι μεμονωμένα θερμά σημεία (hot spots) [65]. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι δεν υπάρχουν διακριτές ζώνες ξήρανσης, πυρόλυσης, καύσης και αεριοποίησης όπως στην περίπτωση σταθερών κλινών. Αποτέλεσμα της μείωσης της πιθανότητας σχηματισμού τέτοιων σημείων είναι η αποφυγή φαινομένων τήξης της τέφρας του καυσίμου. Για την συλλογή των σωματιδίων στους αεριοποιητές φυσαλίδων και ανακυκλοφορίας χρησιμοποιούνται κυκλώνες, ενώ στη δεύτερη περίπτωση τα σωματίδια δεν απορρίπτονται, αλλά επιστρέφουν στον αντιδραστήρα μέσω κλειστού βρόγχου.

3. Αεριοποιητές παρασυρόμενης ροής: Σε έναν αεριοποιητή παρασυρόμενης ροής το καύσιμο εισάγεται ξηρό με πολύ μικρή κοκκομετρία ή σε μορφή πολτού, ενώ συχνά χρησιμοποιείται οξυγόνο ή ατμός ως μέσο αεριοποίησης. Η διεργασία πραγματοποιείται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες που φτάνουν και τους 1400 °C για πολύ μικρό χρόνο παραμονής, ενώ η πλειονότητα των αντιδραστήρων αυτής της κατηγορίας έχει σχεδιαστεί για την αεριοποίηση ανθράκων [52]. Αντίθετα παρατηρούνται προβλήματα κατά την αεριοποίηση βιομάζας, εξαιτίας της εύτηκτης τέφρας. Βασικό πλεονέκτημα των αντιδραστήρων παρασυρόμενης ροής είναι η καταστροφή ελαίων και πισσών με την έκθεσή τους σε θερμοκρασίες που ευνοούν τη διάσπασή τους [3].

3.2.5 Αέριο σύνθεσης (Syngas)

Αέριο σύνθεσης ονομάζεται το παράγωγο που προκύπτει από τη θερμοχημική διεργασία της αεριοποίησης. Αποτελείται κυρίως από μονοξείδιο του άνθρακα (CO), υδρογόνο (H₂), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), μεθάνιο (CH₄) και νερό (H₂O). Πριν την αξιοποίησή του το αέριο σύνθεσης καθαρίζεται από σωματίδια, πίσσες και άλλες ανεπιθύμητες ενώσεις (αλκαλικές, θειούχες κ.α). Οι τεχνικές καθαρισμού από πίσσες αναφέρθηκαν στην παράγραφο 1.2.3. Για την απομάκρυνση της τέφρας, των σωματιδίων του εξανθρακώματος και του αδρανούς υλικού χρησιμοποιούνται κυρίως κυκλώνες, φίλτρα εμποδίου (barrier filters) και ηλεκτροστατικά φίλτρα [51]. Το ποσοστό απομάκρυνσης σωματιδίων μέσω των κυκλώνων μπορεί να φτάσει ως και 90 % για διαμέτρους άνω των 5 μm, ενώ η πτώση πίεσης του αερίου είναι μόλις της τάξης 0.01 atm [51]. Αποτελούν δοκιμασμένη τεχνολογία και οικονομικά συμφέρουσα ακόμα και σε μικρής κλίμακας αεριοποιητές. Πολύ καλύτερη απόδοση εμφανίζουν τα φίλτρα, τα οποία δεσμεύουν κοκκομετρίες μικρότερες του 1 μm. Ωστόσο, η χρήση φίλτρων εμφανίζει σημαντικούς τεχνικοοικονομικούς περιορισμούς και καθίσταται συμφέρουσα όταν εφαρμόζεται σε μεγάλης ισχύος μονάδες.

Ο καθαρισμός του αερίου σύνθεσης μπορεί να είναι είτε ψυχρός είτε θερμός, με τον πρώτο να πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες <200 °C και τον δεύτερο στο εύρος 200-500 °C [51]. Ο θερμός καθαρισμός πλεονεκτεί για δύο λόγους· αφενός εξοικονομείται θερμότητα που αποβάλλεται κατά την ψύξη του αερίου σύνθεσης και ακόμα, εξασφαλίζεται η απρόσκοπτη λειτουργία του αντιδραστήρα από πιθανή υγροποίηση των πισσών ή από τη διαβρωτική δράση ανεπιθύμητων ενώσεων. Οικονομικοί και τεχνικοί λόγοι, όπως η μείωση του χρόνου ζωής των φίλτρων με αύξηση της θερμοκρασίας, δυσχεραίνουν την επικράτηση τεχνολογιών θερμού καθαρισμού παρά τα πλεονεκτήματά τους. Ωστόσο, η έρευνα πάνω στον συγκεκριμένο τομέα αναμένεται να αντιστρέψει την κατάσταση τα προσεχή έτη.

Το παραγόμενο αέριο σύνθεσης μετά τον καθαρισμό του χρησιμοποιείται :

- ως καύσιμο σε εμβολοφόρους κινητήρες, αεριοστροβίλους ή λέβητες για την παραγωγή ατμού
- για την παραγωγή υδρογόνου
- για την παραγωγή αλκοολών (π.χ, μεθανόλης) και βιοκαυσίμων (π.χ. βιο-ντίζελ) μέσω της διεργασίας Fischer-Tropsch
- για χρήση σε κυψέλες καυσίμου
- ως υποκατάστατο φυσικού αερίου

3.3 Ρευστοποίηση

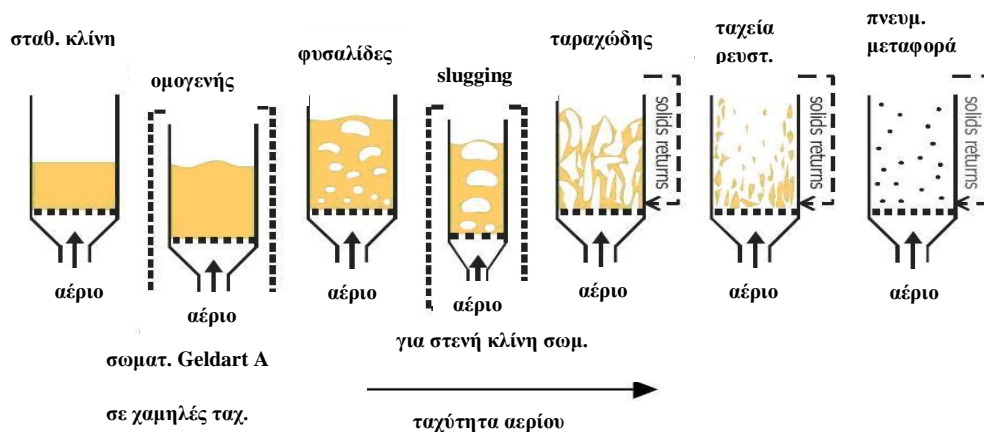
3.3.1 Τι είναι η ρευστοποίηση

Ρευστοποίηση ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο στερεά σωματίδια αιωρούνται εξαιτίας της σύγκρουσής τους με ανερχόμενο ρεύμα υγρού ή αερίου, εμφανίζοντας συμπεριφορά ρευστού.

Η μέθοδος της ρευστοποίησης εφαρμόζεται σε συστήματα όπου απαιτείται ομοιόμορφη μίξη και καλή μεταφορά θερμότητας, με ευρεία εφαρμογή στη διαδικασία της αεριοποίησης.

3.3.2 Φάσεις ρευστοποίησης

Ο αέρας για τη ρευστοποίηση εισάγεται από το κάτω μέρος της κλίνης (μέσω διασκορπιστή). Η ταχύτητα εισόδου του αέρα καθορίζει τη φάση της ρευστοποίησης.



Εικόνα 3-2: Φάσεις ρευστοποίησης

Τα βασικά στάδια κατά τη διαδικασία της ρευστοποίησης είναι τα εξής [66]:

α) *Αρχική κατάσταση κλίνης σωματιδίων:* Δεν υπάρχει ροή ρευστού προς την κλίνη. Τα σωματίδια ηρεμούν.

β) *Σταθερή κλίνη (fixed bed):* Εισαγωγή αέρα στην κλίνη, το ρευστό καταλαμβάνει τους κενούς χώρους μεταξύ των σωματιδίων.

γ) *Κατάσταση ελάχιστης ρευστοποίησης (minimum fluidization):* Στη φάση αυτή τα σωματίδια αρχίζουν να αιωρούνται και η ταχύτητα του ρευστού ταυτίζεται με την ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης που απαιτείται για τη μετάβαση στη συγκεκριμένη κατάσταση και συμβολίζεται με u_{mf} .

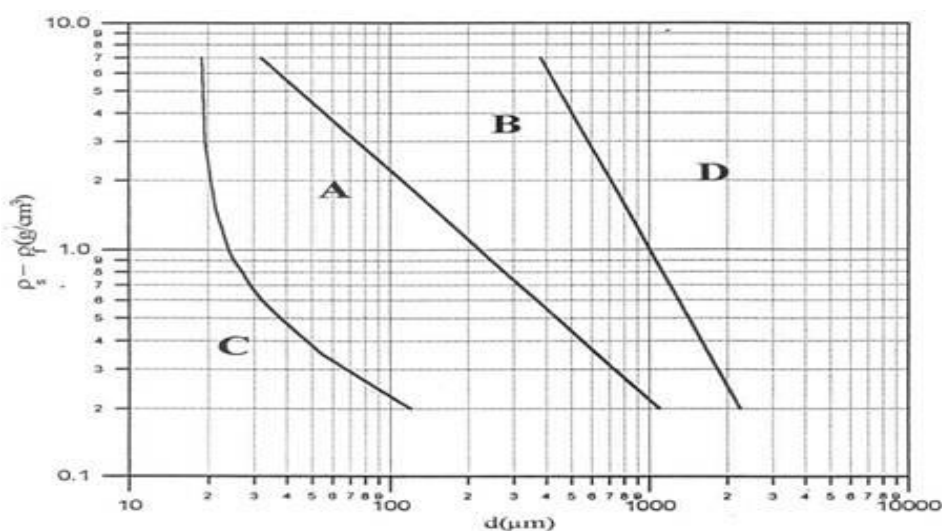
δ) *Ρευστοποιημένη κλίνη φυσαλίδων (Bubbling fluidized bed):* Για μεγαλύτερη αύξηση της ταχύτητας, $u_{mb} > u_{mf}$ παρατηρούνται οι πρώτες φυσαλίδες στην κλίνη και σημαντικές αναταραχές στην κλίνη.

ε) *Ταχεία ρευστοποίηση ή ρευστοποίηση με ανακυκλοφορία (fast fluidization-circulating fluidized bed):* Με ακόμη μεγαλύτερη αύξηση της ταχύτητας, οι αστάθειες και αναταραχές αυξάνονται, ενώ τα σωματίδια αποκτούν την οριακή τους ταχύτητα u_c . Κάποια από τα σωματίδια παρασύρονται έξω από την κλίνη. Έτσι επιτυγχάνεται η δυνατότητα ανακυκλοφορίας των στερεών.

Μεγαλύτερη αύξηση της ταχύτητας αυξάνει τη διαταραχή στη ρευστοποιημένη κλίνη, καθώς και τη δημιουργία φυσαλίδων ακανόνιστου μεγέθους. Επιπρόσθετα, περισσότερα σωματίδια εγκαταλείπουν την κλίνη.

3.3.3 Κατηγοριοποίηση σωματιδίων

Μία από τις δημοφιλέστερες κατηγοριοποιήσεις των σωματιδίων που χρησιμοποιούνται ως αδρανές υλικό, είναι αυτή του Geldart. Η διάκριση μεταξύ των διαφορετικών κατηγοριών γίνεται βάσει της διαφορετικής πυκνότητας και διαμέτρου των σωματιδίων όπως φαίνεται στο διάγραμμα της εικόνας 3-3, ενώ η συμπεριφορά της κάθε κατηγορίας στη διαδικασία ρευστοποίησης περιγράφεται στη συνέχεια [65, 66].



Εικόνα 3-3: Κατηγοριοποίηση σωματιδίων κατά Geldart [67]

1. Κατηγορία A

Τα σωματίδια στην κατηγορία αυτή έχουν μέγεθος 20-1000 μm και πυκνότητα $0.2-7 \text{ g/cm}^3$, με τις μεγαλύτερες πυκνότητες να αντιστοιχούν στις μικρότερες διαμέτρους σωματιδίων. Χαρακτηριστικό τους είναι η πολύ εύκολη ρευστοποίηση, αφού η κλίση αναπτύσσεται σχεδόν πλήρως σε ταχύτητες μεταξύ u_{mf} και u_{mb} (μικρή συνεκτικότητα). Με αύξηση της ταχύτητας, παρατηρούνται φουσαλίδες και το ύψος της κλίνης μικραίνει. Παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι οι FCC καταλύτες.

2. Κατηγορία B

Το μέγεθος των σωματιδίων της κατηγορίας αυτής είναι μεγαλύτερο και κυμαίνεται από 30 ως 2000 μm για το ίδιο εύρος πυκνότητας με την κατηγορία Geldart A. Όταν η ταχύτητα του ρευστού ξεπεράσει την u_{mf} εμφανίζονται οι πρώτες φουσαλίδες. Οι δυνάμεις μεταξύ σωματιδίων είναι αμελητέες, ενώ η ρευστοποίηση διακόπτεται όταν σταματήσει η τροφοδοσία του αέρα.

3. Κατηγορία C

Τα σωματίδια αυτά έχουν μέγεθος <90μm για πυκνότητες μικρότερες από 1g/cm³, ενώ για πυκνότητες μεγαλύτερες από 1g/cm³ έχουν μέγεθος <20μm. Η ρευστοποίηση τους παρουσιάζει ιδιαίτερη δυσκολία, εξαιτίας της φύσης των σωματιδίων καθώς είναι πολύ μικρά, παρουσιάζουν σημαντικές δυνάμεις συνεκτικότητας, αναπτύσσουν σημαντικές ηλεκτροστατικές φορτίσεις, έχουν επιφάνειες μεγάλου ιξώδους κ.α. Η πτώση πίεσης είναι χαμηλή, ενώ και η μεταφορά θερμότητας περιορίζεται λόγω της κακής μίξης. Παραδείγματα στην κατηγορία αυτή είναι η πούδρα και το αλεύρι.

4. Κατηγορία D

Η ρευστοποίηση των σωματιδίων αυτής της κατηγορίας είναι δύσκολη εξαιτίας του μεγέθους των σωματιδίων (>500μm). Απαιτείται όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφη παροχή, ώστε να μην παρατηρούνται μεγάλες φυσαλίδες και διαταραγμένη ρευστοποίηση. Παραδείγματα σωματιδίων κατηγορίας D αποτελούν οι κόκκοι καφέ, τα μπιζέλια κ.α.

3.3.4 Βασικές παράμετροι ρευστοποίησης

1. Πτώση πίεσης ΔP

Καθώς το ρευστό εξαναγκάζεται να περάσει διά μέσου της κλίνης των σωματιδίων μήκους L, υφίσταται μια πτώση πίεσης ΔP, που δίνεται από τη σχέση του Ergun [66]:

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_m)^2}{\varepsilon_m^3} \frac{\mu u_o}{(\varphi_s d_p)^2} + 1.75 \frac{1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_m^3} \frac{\rho_g u_o^2}{\varphi_s d_p} \quad [E\xi. 3.1]$$

u_o : η επιφανειακή ταχύτητα του ρευστού, m/s

ε_m : λόγος του όγκου που απουσιάζει η στερεά φάση προς τον συνολικό όγκο (voidage)

L: μήκος της κλίνης, m

μ : δυναμική συνεκτικότητα, Pa s

d_p : μέση διάμετρος σωματιδίων, m

ρ_g : πυκνότητα αέρα, kg/m³

φ_s : σφαιρικότητα σωματιδίων, $0 < \varphi_s < 1$, που ορίζεται ως

$$\text{Σφαιρικότητα} = \left(\frac{\text{Επιφάνεια σφαίρας}}{\text{Επιφάνεια σωματιδίου}} \right)_{\text{ίδιου όγκου}}$$

2. Ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης u_{mf}

Είναι η ταχύτητα που έχει το ρευστό μόλις ξεκινήσει η ρευστοποίηση. Με εφαρμογή της σχέσης του Ergun για την κατάσταση της ελάχιστης ρευστοποίησης προκύπτει η εξίσωση 3.2 [66].

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \varphi_s} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \varphi_s^2} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \quad [\text{Εξ. 3.2}]$$

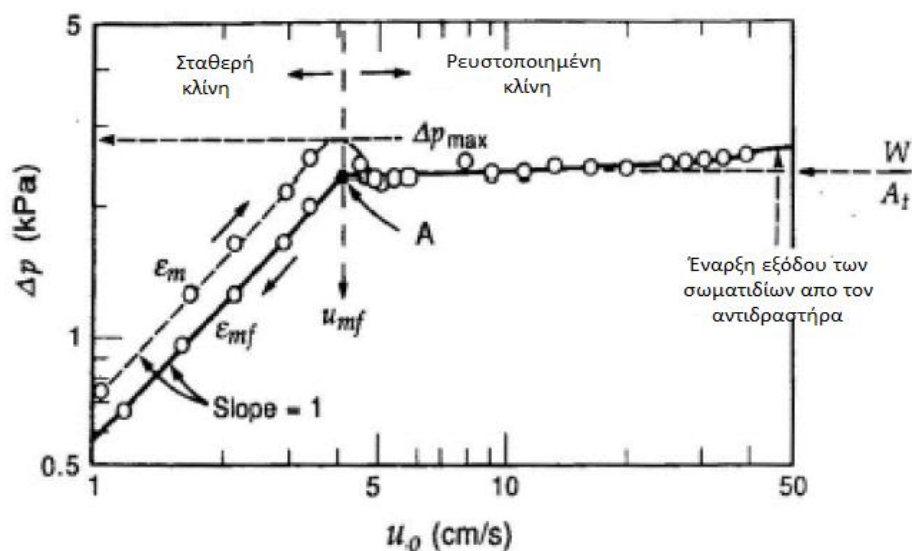
Το δεξί μέλος της εξίσωσης είναι ο αριθμός του Αρχιμήδη και συμβολίζεται με Ar .

Θέτοντας

$$Re_{p,mf} = \frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu}$$

παρατηρούμε πως προκύπτει δευτεροβάθμια εξίσωση ως προς $Re_{p,mf}$.

Το διάγραμμα που αναπαριστά την πτώση πίεσης ΔP συναρτήσει της φαινόμενης ταχύτητας u_o του ρευστού φαίνεται παρακάτω.



Εικόνα 3-4: Διάγραμμα ΔP - u_o [66]

Μπορούμε να κάνουμε τις εξής παρατηρήσεις:

α) Η πτώση πίεσης αυξάνεται με αύξηση της ταχύτητας εισόδου του ρευστού στην κλίση, αλλά η τιμή της σταθεροποιείται μετά την επίτευξη της ελάχιστης ρευστοποίησης.

β) Η πτώση πίεσης κατά τη ρευστοποίηση με φυσαλίδες ισούται με

$$\Delta P = \frac{mg}{A}$$

δηλαδή το ρευστό ασκεί στην κλίση των σωματιδίων μια δύναμη ίση και αντίθετη του βάρους της.

3. Ελάχιστη ταχύτητα σχηματισμού φυσαλίδων u_{mb}

Η ελάχιστη ταχύτητα κατά την οποία παρατηρείται ο σχηματισμών φυσαλίδων στην κλίση. Δίνεται από τη σχέση 3.3 [66].

$$u_{mb} = 2.07 \exp(0.716F) \frac{d_p \rho_g^{0.06}}{\mu^{0.347}} \quad [\text{Εξ. 3.3}]$$

4. Οριακή ταχύτητα u_t

Η οριακή ταχύτητα εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων (πυκνότητα, συντελεστής οπισθέλκουσας, διάμετρος) και δίνεται από τη σχέση 3.4 [66].

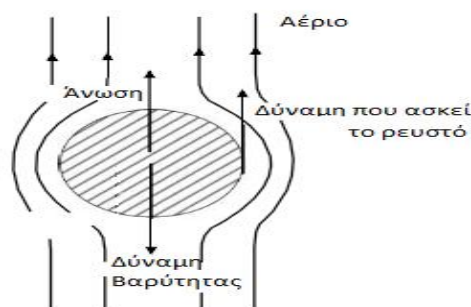
$$U_t = \sqrt{\frac{4 d_p (p_p - p_f) g}{3 p_f C_D}} \quad [\text{Εξ. 3.4}]$$

Είναι σημαντική γιατί καθορίζει την ελάχιστη ταχύτητα κατά την οποία παρατηρείται έξοδος σωματιδίων από την κλίση.

Η τιμή της προέκυψε από ισορροπία δυνάμεων στο στοιχειώδες σωματίδιο μάζας m_p :

$$m_p g = m_p \frac{\rho_g g}{\rho_p} + C_D \frac{\pi (U - U_s)^2 \rho_g}{8} d_p^2 \quad [\text{Εξ. 3.5}]$$

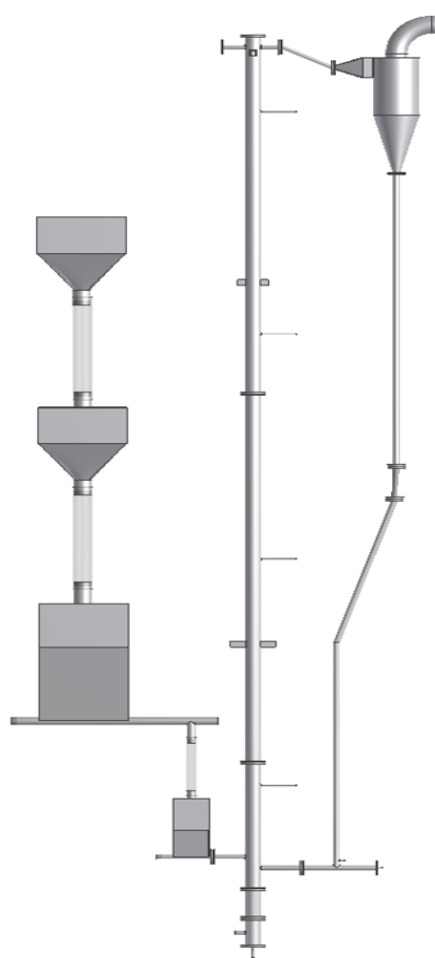
όπου η διαφορά $U - U_s$ ισούται με τη U_t .



Εικόνα 3-5: Δυνάμεις που ακούονται στο σωματίδιο

4 Περιγραφή πειραματικής εγκατάστασης

Η πειραματική εγκατάσταση αποτελείται από μια ρευστοποιημένη κλίνη ανακυκλοφορίας (circulating fluidized bed) ισχύος 100 kW_{th}. Το οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιείται είναι ο αέρας, ενώ ο αεριοποιητής λειτουργεί υπό ατμοσφαιρική πίεση. Το έργο χρηματοδοτήθηκε μέσω του προγράμματος Eurobioref από την Ευρωπαϊκή Ένωση, ενώ για την κατασκευή και λειτουργία του συνεργάστηκαν το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ-NTUA) και το Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ-CERTH).



Εικόνα 4-1: Σχέδιο ρευστοποιημένης κλίνης ανακυκλοφορίας σε Autodesk Inventor 2008

4.1 Τμήμα ανόδου (Riser)

Πρόκειται για το τμήμα του αεριοποιητή στο οποίο πραγματοποιείται η αεριοποίηση και ως εκ τούτου, η σωστή σχεδίασή του είναι ιδιαίτερα σημαντική. Το συνολικό του ύψος είναι 5.85 m, η εσωτερική διάμετρος του 78 mm και το πάχος των τοιχωμάτων

του 5.49 mm. Είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα AISI 316L και αποτελείται από τρία διαφορετικά τμήματα μήκους 850 mm, 2500 mm και 2500 mm που ενώνονται μέσω φλατζών οκτώ οπών. Προτιμήθηκε η κατασκευή αυτή για να είναι ευκολότερη η εγκατάσταση του σωλήνα ανόδου και επιπλέον, να μην απαιτείται η αντικατάσταση ολόκληρου του σωλήνα σε περίπτωση αστοχίας του υλικού σε μια συγκεκριμένη θέση. Για την επίτευξη στεγανότητας μεταξύ των τμημάτων τοποθετήθηκαν παρεμβύσματα KLINGER, κατάλληλα για τις συνθήκες λειτουργίας του αεριοποιητή. Στο επάνω μέρος του ο σωλήνας ανόδου στεγανοποιείται μέσω τυφλης φλάτζας, ενώ στο κάτω μέρος του συνδέεται ο διασκορπιστής, ο οποίος εισάγει τον αέρα στον αντιδραστήρα. Επιπλέον στη βάση είναι ενωμένος με την τροφοδοσία της βιομάζας, ενώ συνδέεται και με τον καθοδικό σωλήνα. Κατά μήκος του υπάρχουν μετρητικά όργανα καταγραφής πίεσης και θερμοκρασίας (καθ' ύψος του αντιδραστήρα), όπως και στον κυκλώνα της εγκατάστασης. Τέλος, μια βάνα στην κορυφή του riser εξυπηρετεί στην εισαγωγή του αδρανούς υλικού.

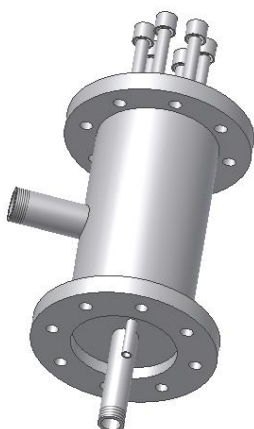
Ο ανοδικός σωλήνας στηρίχθηκε στο ικρίωμα της εγκατάστασης με δύο ντίζες που τοποθετούνται σε προεξοχές που έχουν προβλεφθεί κατά την κατασκευή του, ενώ το κάτω άκρο του "κρέμεται" ελεύθερο. Πάκτωση στο κάτω τμήμα του θα απέτρεπε αυξομειώσεις του μήκους του λόγω συστολής και διαστολής κατά την ψύξη ή θέρμανσή του, με αποτέλεσμα λυγισμό και αστοχία. Τέλος όσον αφορά στη σχεδίαση του ανοδικού σωλήνα, επιλέχθηκε μεγάλος λόγος ύψους προς διάμετρο ώστε να εξασφαλίζονται οι συνθήκες γρήγορης ρευστοποίησης, αλλά και επαρκής χρόνος παραμονής του παραγόμενου αερίου σε αυτόν [65].



Εικόνα 4-2: Κάτω τμήμα ανοδικού σωλήνα

4.2 Διασκορπιστής (Distributor)

Η λειτουργία του διασκορπιστή στην εγκατάσταση είναι πολύ σημαντική, καθώς εισάγει τον αέρα στην κλίνη, καθορίζοντας έτσι τα χαρακτηριστικά της ρευστοποίησης και της αεριοποίησης. Ο αέρας εισάγεται από την παράπλευρη επιφάνεια του εσωτερικού του διασκορπιστή, μέσω ειδικής εξοχής. Αφού οδηγηθεί προς τα πάνω, εξάγεται από τα κάτω μέρος της κεφαλής έξι ειδικών κυλινδρικών διαμορφώσεων (bubble caps). Οι βασικότεροι λόγοι της σχεδίασης αυτής είναι η αποφυγή φραγής των κεφαλών από σωματίδια σε περίπτωση που η είσοδος γινόταν από το πάνω μέρος και επιπλέον, η μείωση της μηχανικής φθοράς των σωματιδίων του αδρανούς υλικού (attrition). Για την καταγραφή της θερμοκρασίας και της πίεσης στο κάτω μέρος του ανοδικού σωλήνα (πριν το διασκορπιστή), υπάρχουν ειδικές υποδοχές για τη σύνδεση μετρητικών οργάνων. Τέλος, υπάρχει χειροκίνητη βάνα για την εξαγωγή της τέφρας μέσω εσωτερικού σωλήνα, διαμέτρου 30 mm.



Εικόνα 4-3: Διασκορπιστής εγκατάστασης

4.3 Ηλεκτρικές αντιστάσεις

Η χρήση αντιστάσεων για την πρόσδοση θερμότητας δεν είναι απαραίτητη για τη λειτουργία αυτόθερμων αεριοποιητών, όπως ο συγκεκριμένος. Η απαιτούμενη θερμότητα για την πραγματοποίηση των ενδόθερμων αντιδράσεων παρέχεται από τις αντιδράσεις οξειδωσης. Ωστόσο, επειδή μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας στο φαινόμενο, η μεταβλητή αυτή θα πρέπει να καθορίζεται ανεξάρτητα από άλλες παραμέτρους, όπως η παροχή μάζας και ο λόγος αέρα καύσης.

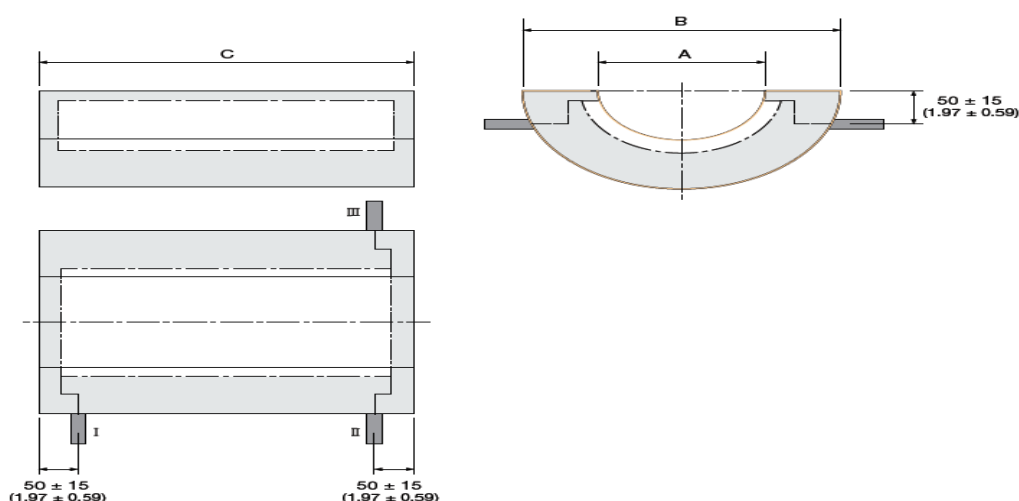
Για την θέρμανση του ανοδικού σωλήνα χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρικοί αντιστάτες ακτινοβολίας KANTHAL FIBROTHAL κατά μήκος του. Μεταλλικά στοιχεία που ενσωματώνονται σε κεραμική μόνωση αποτελούν το βασικό τμήμα του αντιστάτη αυτού. Οι αντιστάτες στηρίζονται στον αντιδραστήρα μέσω μεταλλικού ελάσματος, ενώ η προσθήκη κεραμοβάμβακα στο κάτω μέρος του μεταλλικού τμήματος

βελτιώνει τη στήριξη και μόνωσή του. Η τοποθέτησή τους κατά ζώνες επιτρέπει τον καλύτερο έλεγχο της θερμοκρασίας καθ' ύψος του σωλήνα. Οι αντιστάτες τροφοδοτούνται και ελέγχονται από τον κεντρικό ηλεκτρολογικό πίνακα, ενώ μπορούν να λειτουργήσουν ως και τους 1150 °C. Για μόνωση χρησιμοποιήθηκαν εύκαμπτα φύλλα κεραμοβάμβακα με πάχος 10 cm, τα οποία έχουν κατασκευαστεί από πυρίμαχες κεραμικές ίνες και μπορούν να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες έως και 1250 °C, ενώ η θερμοκρασία τήξης τους είναι 1760 °C. Επιπλέον, στο εξωτερικό των φύλλων κεραμοβάμβακα τοποθετήθηκε πετροβάμβακας με επίστρωση αλουμινίου. Το αλουμίνιο υφίσταται για την ασφαλή επαφή των πειραματιστών με την πειραματική μονάδα.

Χρησιμοποιήθηκαν 3 διαφορετικές διαστάσεις ύψους αντιστατών KANTHAL, τα χαρακτηριστικά των οποίων φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά και διαστάσεις αντιστατών

Όνομασία	Κωδικός	A(mm)	B(mm)	C(mm)	Ισχύς (W)	Volt (V)
HAS 150/250/57,5	DF830280	150	300	250	950	57.5
HAS 150/300/57,5	DF830284	150	300	300	1150	57.5
HAS 150/500/115	DF830288	150	300	500	1900	115



Εικόνα 4.4: Σχέδιο αντιστάτη KANTHAL

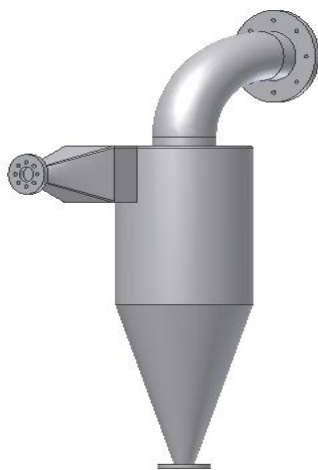
Αρχικά, εκτός των αντιστατών KANTHAL, χρησιμοποιήθηκαν και αντιστάτες επαφής HORST σε σημεία με μικρή επιφάνεια είτε με σχήμα διαφορετικό του

κυλινδρικού. Πρόκειται για νηματοειδείς αντιστάσεις που μεταφέρουν θερμότητα δια αγωγής. Όπως και οι πρώτοι, τροφοδοτούνται και ελέγχονται από τον πίνακα ελέγχου. Ωστόσο, καταργήθηκαν εξαιτίας της αλλοίωσης της κεραμικής μόνωσης με αποτέλεσμα την εμφάνιση ηλεκτρικού τόξου που αποδείχθηκε ικανό να τρυπήσει τον αντιδραστήρα.

4.4 Κυκλώνας (Cyclone)

Στους αντιδραστήρες που λειτουργούν σε κατάσταση ανακυκλοφορίας, υπάρχει η ανάγκη διαχωρισμού των σωματιδίων (εξανθρακώματος, αδρανούς υλικού) από το αέριο προϊόν [65]. Ο κυκλώνας επιτελεί αυτή τη λειτουργία. Τα σωματίδια που συλλέγονται επιστρέφουν στον σωλήνα ανόδου μέσω του καθοδικού σωλήνα.

Το αέριο σύνθεσης εισέρχεται στον κυκλώνα μέσω ειδικής διαμόρφωσης στο πάνω μέρος του κυκλώνα και κινείται σε ελικοειδή τροχιά προς τα κάτω. Λόγω της περιστροφικής κίνησης, φυγόκεντρες δυνάμεις ενεργούν πάνω στα σωματίδια και τα κατευθύνουν μέχρι να προσκρούσουν στα τοιχώματα του κυκλώνα. Τέλος, συλλέγονται σε χοάνη συλλογής ή εισέρχονται στον καθοδικό σωλήνα, όπως στην περίπτωση μας.



Εικόνα 4-5: Κυκλώνας

Παράγοντες που καθορίζουν το ποσοστό διαχωρισμού είναι η κοκκομετρία των σωματιδίων, το μήκος του κυρίως σώματος, το μήκος του κωνικού τμήματος, η διάμετρος εισόδου και η διάμετρος εξόδου του κυκλώνα [68]. Η επιλογή της συγκεκριμένης τεχνολογίας έχει επικρατήσει λόγω της απλής κατασκευής, της μη ύπαρξης κινούμενων μερών, αλλά και του επαρκούς διαχωρισμού που πετυχαίνει.

4.5 Καθοδικός σωλήνας (Downcomer), οριζόντιο τμήμα και L-valve

Ο καθοδικός σωλήνας χρησιμοποιείται για την επιστροφή των σωματιδίων που έχουν συλλεχθεί από τον κυκλώνα πίσω στον αντιδραστήρα. Το ύψος του σωλήνα που χρησιμοποιήθηκε είναι 4.3 m και αποτελείται από 4 διαφορετικά τμήματα. Για την προσαρμογή του στο επιθυμητό μήκος του οριζοντίου τμήματος που συνδέει τη βαλβίδα L με τον ανοδικό σωλήνα, επιλέχθηκε ένα από τα τμήματα αυτά να είναι υπό κλίση. Η χρήση διαστολικού στον καθοδικό σωλήνα κρίθηκε απαραίτητη ώστε να ακολουθηθεί τις διαστολές του ανοδικού, οι οποίες δεν είναι όμοιες εξαιτίας των διαφορετικών θερμοκρασιών που επικρατούν αλλά και των διαφορετικών χαρακτηριστικών των σωληνώσεων.

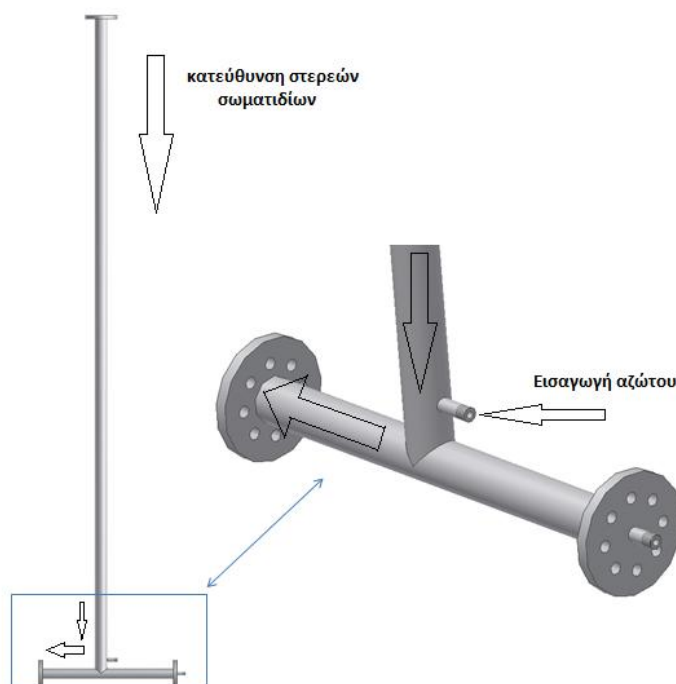
Η ένωση του ανοδικού και του καθοδικού σωλήνα επιτυγχάνεται μέσω βαλβίδας τύπου L. Επιλέχθηκε έναντι της χρήσης βρόγχου (Loop-seal) εξαιτίας της απλούστερης και οικονομικότερης κατασκευής της. Κατά κανόνα ο βρόγχος είναι συμβατός με περισσότερους τύπους σωματιδίων, ωστόσο η συμπεριφορά της βαλβίδας τύπου L για σωματίδια κατηγορίας Geldart B (που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα) είναι ικανοποιητική. Καμία από τις δύο δεν περιλαμβάνει κινούμενα μέρη και έτσι δεν απαιτείται τακτική συντήρηση του τμήματος αυτού. Κατά την λειτουργία της ρευστοποιημένης κλίνης ανακυκλοφορίας, παρατηρείται ο σχηματισμός σταθερής κλίνης καθ' ύψος της βαλβίδας τύπου L, αλλά και στο οριζόντιο τμήμα που τη συνδέει με τον ανοδικό σωλήνα.

Ακόμη, επιβάλλονται περιορισμοί σχετικά με την κατασκευή του οριζόντιου σωλήνα. Αν D_L είναι η διάμετρος του, τότε το μήκος του δίνεται από την ακόλουθη σχέση

$$L_{hor} = 1.5D_L - 8D_L$$

Μέσω ειδικού ακροφυσίου στην βαλβίδα τύπου L εισάγεται ροή αζώτου για την αποφυγή στόμωσης εξαιτίας της συσσώρευσης σωματιδίων. Η ταχύτητα εισόδου του αζώτου πρέπει να μην υπερβαίνει κατά πολύ την ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης. Η επιφανειακή αυτή ταχύτητα που υπολογίζεται βάσει της διαμέτρου D_L κυμαίνεται στο εύρος $u_{mf} < u < 3u_{mf}$, ενώ η παροχή που προκύπτει είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με την παροχή αέρα στον ανοδικό σωλήνα. Για την καλύτερη εποπτεία της ανακυκλοφορίας, έχει τοποθετηθεί στη βαλβίδα ένας μετρητής πίεσης αλλά και ένα θερμοστοιχείο. Ο μετρητής πίεσης καταγράφει τις αυξομειώσεις στην πίεση της L-valve και σε συνδυασμό με τις μετρήσεις στη βάση του riser μπορούμε να συμπεράνουμε αν ο αντιδραστήρας λειτουργεί σωστά. Μείωση της πίεσης στην πρώτη και αύξηση στη δεύτερη περίπτωση σημαίνει πως μάζα μεταφέρθηκε από το κάτω μέρος του καθοδικού σωλήνα προς τον ανοδικό. Αντίστοιχα, η μέτρηση της θερμοκρασίας επιβεβαιώνει πως θερμά σωματίδια επιστρέφουν μέσω της βαλβίδας ή υποδηλώνει πως η ανακυκλοφορία έχει σταματήσει (απότομη πτώση της

θερμοκρασίας). Για την αντιμετώπιση τέτοιων φαινομένων εφαρμόζονται μέτρα όπως η ακαριαία αύξηση της παροχής αζώτου ή το χτύπημα του καθοδικού σωλήνα και του κυκλώνα της εγκατάστασης.



Εικόνα 4-6: Καθοδικός σωλήνας και L-valve

4.6 Εναλλάκτης, flare και καμινάδα

Το παραγόμενο αέριο καθαρίζεται από σωματίδια στον κυκλώνα και οδηγείται στον εναλλάκτη, στον οποίο ψύχεται κάτω από τους 400 °C. Το στάδιο αυτό κρίνεται ιδιαίτερα απαραίτητο όταν επιθυμούμε να αποθηκεύσουμε το αέριο σύνθεσης, να το εισάγουμε σε Μ.Ε.Κ (μεγάλη μάζα σε συγκεκριμένο όγκο εμβολισμού) ή να εφαρμόσουμε τεχνικές ψυχρού καθαρισμού. Ο εναλλάκτης θερμότητας που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από 19 αγωγούς διαμέτρου 65 mm, εσωτερικά των οποίων διέρχεται το αέριο και εξωτερικά αυτών νερό. Συνέπεια της πτώσης της θερμοκρασίας του αερίου είναι η παραγωγή συμπυκνώματος που αποτελείται κατά κύριο λόγο από νερό και υγροποιημένες πίτσες. Το συμπύκνωμα απομακρύνεται μέσω βάνας αφού πρώτα συγκεντρωθεί στο, κωνικού σχήματος, κάτω μέρος του εναλλάκτη. Η απομάκρυνση του συμπυκνώματος βελτιώνει τη ροή του αερίου προς τα μετρητικά όργανα, αλλά και προς την έξοδο, αφού η κατακάλιση πισσών μπορεί να προκαλέσει στόμωση.

Εφόσον το αέριο σύνθεσης προς το παρόν δεν αξιοποιείται, απαιτείται η καύση του CH_4 και του CO πριν απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα. Για το σκοπό αυτό το αέριο οδηγείται μέσω σωληνώσεων σε φλόγα προπανίου που συντηρείται στη βάση

καμινάδας. Μετά την καύση τους, τα καυσαέρια εξέρχονται στο περιβάλλον από την κορυφή της καμινάδας.



Εικόνα 4-7: Τρισδιάστατη τομή του εναλλάκτη της εγκατάστασης

4.7 Τροφοδοσία καυσίμου

Το σύστημα τροφοδοσίας της βιομάζας αποτελείται από 4 σιλό που έχουν τοποθετηθεί καθ' ύψος, δίπλα στο σωλήνα ανόδου. Τα σιλό έχουν κωνικό σχήμα στο κάτω μέρος τους και οι χωρητικότητές τους είναι 30 L, 110 L, 90 L και 90 L για το 1^ο, 2^ο, 3^ο και 4^ο σιλό αντίστοιχα. Η βιομάζα εισάγεται χειρωνακτικά στην κορυφή του συστήματος (σιλό 4) και κατευθύνεται προς το σιλό 1 πριν οδηγηθεί εντός του αντιδραστήρα. Τα σιλό συνδέονται μεταξύ τους με εύκαμπτο, πλαστικό σωλήνα που φέρει συρμάτινη ενίσχυση, με πλεονέκτημα την καλύτερη εμποτεία της μεταφοράς της βιομάζας μεταξύ των διαφορετικών επιπέδων.

Η βιομάζα εισάγεται χειρωνακτικά στο 4^ο σιλό και λόγω βαρύτητας καταλήγει στο 3^ο και εν συνεχεία στο 2^ο σιλό. Για να εξασφαλιστεί η στεγανότητα του συστήματος, το 4^ο και το 3^ο σιλό φέρουν χειροκίνητες βάνες στο κάτω μέρος τους, οι οποίες ανοίγουν διαδοχικά κατά την εισαγωγή του καυσίμου. Το 3^ο σιλό φέρει σωλήνα ειδικής διαμόρφωσης εντός του οποίου λειτουργεί κοχλίας τροφοδοσίας. Ο συγκεκριμένος κοχλίας καθορίζει το ρυθμό τροφοδοσίας της βιομάζας και έτσι πριν από κάθε πείραμα, η παροχή καυσίμου βαθμονομείται με βάση τις στροφές του. Τέλος, η βιομάζα καταλήγει στο 4^ο σιλό, το οποίο φέρει κοχλία εκφόρτισης για την προώθηση του καυσίμου μέσα στο σύστημα. Ο κοχλίας εκφόρτισης λειτουργεί καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος (στις 50 rev/min και άνω), με ταχύτητα περιστροφής

Για τον καθορισμό των παροχών αυτών χρησιμοποιήθηκαν 3 παροχόμετρα της εταιρίας AALBORG. Το πρώτο παροχόμετρο ρυθμίζει την πρωτεύουσα παροχή αέρα στο διασκορπιστή, το δεύτερο την παροχή αζώτου στην L-valve και το τρίτο, την παροχή αέρα στο πρώτο σιλό. Ο πίνακας που ακολουθεί παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά των συγκεκριμένων παροχομέτρων.

Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικά παροχομέτρων

Τύπος	Αέριο	Θέση παροχής	Εύρος λειτουργίας (L/min)
AALBORG GFC67	Αέρας	Διασκορπιστής	0-500
AALBORG GFC47	Άζωτο	L-valve	0-100
AALBORG GFC67	Αέρας	1 ^ο σιλό	0-300

4.9 Μετρητές θερμοκρασίας και πίεσης

Για τη μέτρηση της θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκαν θερμοστοιχεία τύπου K με δυνατότητα μέτρησης στο εύρος -200 έως 1250 °C με ακρίβεια $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Τα θερμοστοιχεία αυτά παρουσιάζουν ευαισθησία 41 $\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ και αποτελούνται από δύο διαφορετικά υλικά που εφάπτονται στο εσωτερικό του τοιχώματος του αντιδραστήρα: κράμα νικελίου Ni και κράμα νικελίου-χρωμίου Ni-Cr. Η αρχή λειτουργίας τους περιγράφεται από τον T.J. Seebeck. Όταν δύο μεταλλικοί αγωγοί διαφορετικών υλικών βρίσκονται σε επαφή και παρατηρείται διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας στο μπροστινό σημείο ένωσης και στο πίσω τμήμα τους, αναπτύσσεται τάση στα άκρα τους που μπορεί να μετρηθεί με βολτόμετρο. Η μετατροπή του σήματος αυτού μέσω αναλογιοψηφιακού μετατροπέα δίνει την τιμή της θερμοκρασίας.

Για τη μέτρηση της πίεσης χρησιμοποιήθηκαν 9 πιεσόμετρα WIKA S-10 με δυνατότητα μέτρησης εύρους 0-1600 mbar. Το αναλογικό σήμα που παρέχουν είναι ρεύμα έντασης 4-20 mA. Τα πιεσόμετρα στηρίχθηκαν σε βάσεις στο ικρίωμα της εγκατάστασης και συνδέθηκαν με ανοξειδωτους σωλήνες οι οποίοι εισήχθηκαν στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Οι σωλήνες κόπηκαν ώστε να έχουν το ελάχιστο δυνατό μήκος με σκοπό την ελαχιστοποίηση των απωλειών πίεσης. Η μέτρηση της πίεσης βασίζεται στην κίνηση ενός διαφράγματος στο εσωτερικό του μετρητή. Η μεταβολή στην πίεση στο εσωτερικό του οργάνου καθορίζει το σήμα εξόδου και αποστέλλεται έτσι το αντίστοιχο σήμα.



α. Θερμοστοιχείο τύπου K

β. Μετρητές πίεσης WIKA S-10

Εικόνα 4-9: Μετρητές θερμοκρασίας και πίεσης

4.10 Αναλυτής αερίου

Τα κυριότερα αέρια που συνθέτουν το παραγόμενο προϊόν καταγράφονται μέσω ενός πολυτμηματικού αναλυτή αερίων ABB AO2000. Ο αναλυτής έχει τη δυνατότητα μέτρησης της κατ'όγκον σύστασης σε CO (0-3000 ppm), CO₂ (0-25 %v/v) και CH₄ (0-15 %v/v) μέσω ενός αισθητήρα υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR detector). Η σύσταση σε H₂ μετρήθηκε μέσω αισθητήρα θερμικής αγωγιμότητας σε εύρος 0-15 %v/v, ενώ το O₂ μετράται χρησιμοποιώντας παραμαγνητικό αισθητήρα με δυνατότητα προσδιορισμού της σύστασής του στο εύρος 0-25 %v/v. Τέλος, υπάρχει η δυνατότητα μέτρησης του H₂S στο αέριο σύνθεσης. Η αρχή μέτρησής του στηρίζεται στην αντίδρασή του με ένα χαρτόνι εμποτισμένο με δείκτη που μεταβάλλει το χρώμα του, όταν εναποτίθεται σε αυτό υδρόθειο.

Το σύστημα ανάλυσης περιλαμβάνει ακόμη μια αντλία για την προσρόφηση του αερίου, μία μονάδα ψύξης και 2 παροχόμετρα. Επιπλέον, ένα θερμαινόμενο κεραμικό φίλτρο πριν την μονάδα ψύξης και ένα φίλτρο τεφλόν μετά από αυτήν, χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό του αερίου.

4.11 Καταγραφή δεδομένων και έλεγχος συστήματος

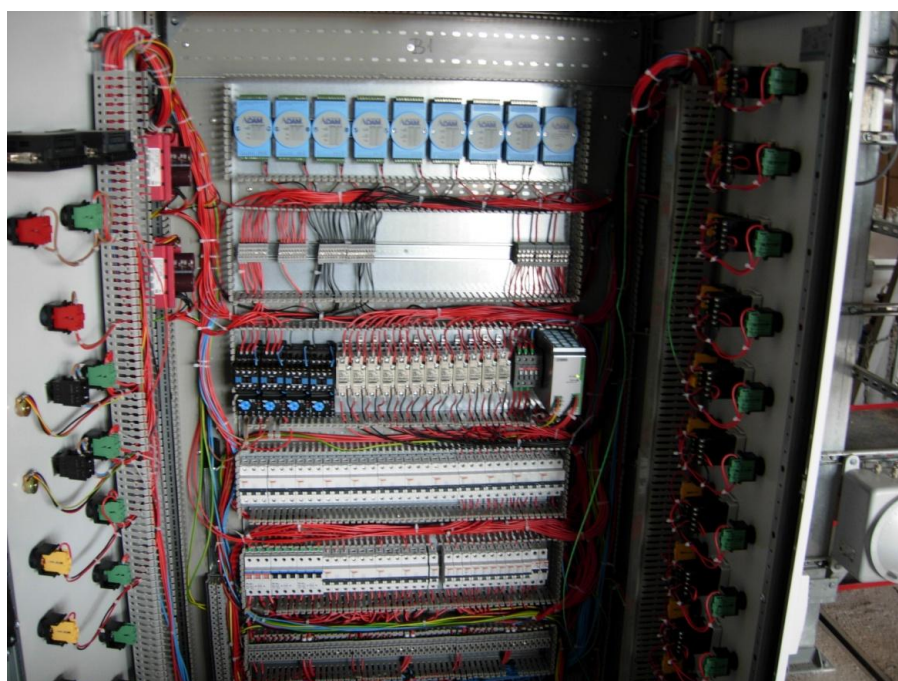
Η καταγραφή δεδομένων απαιτεί τα ακόλουθα στάδια

- Μετατροπή των φυσικών μεγεθών σε ηλεκτρικό σήμα
- Κατάλληλο υλικό για τη μετατροπή αυτού του ηλεκτρικού σήματος σε ψηφιακό
- Λογισμικό που αντλεί το ψηφιακό σήμα, το αποθηκεύει και το επεξεργάζεται

Για τη μετατροπή των φυσικών μεγεθών σε ηλεκτρικό σήμα χρησιμοποιούνται οι μετρητικές συσκευές, τα χαρακτηριστικά των οποίων έχουν αναλυθεί. Για παράδειγμα, στην περίπτωση των θερμοστοιχείων K, η διαφορά θερμοκρασίας προκαλεί τάση στους ακροδέκτες των μεταλλικών αγωγών. Εκτός της θερμοκρασίας, καταγράφονται οι τιμές των πιέσεων, των παροχών αέρα και αζώτου, καθώς και η σύσταση του αερίου σύνθεσης (συγκεκριμένα των CO,CO₂, CH₄, H₂ και H₂).

Για τη μετατροπή του ηλεκτρικού σήματος σε ψηφιακό, χρησιμοποιήθηκαν αναλογοψηφιακοί μετατροπείς. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν 7 μετατροπείς ADAM 4019+ και ένας ADAM 4520 για τη μετατροπή του πρωτοκόλλου επικοινωνίας RS-485 σε RS-232 (μεταφορά στον ηλεκτρονικό υπολογιστή).

Οι μετατροπείς επικοινωνούν με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του λογισμικού ADAM Utility 4000-5000, το οποίο καθορίζει τα χαρακτηριστικά της λειτουργίας τους και διαχειρίζεται τα δεδομένα που λαμβάνονται ή αποστέλλονται από και προς αυτά. Για την παρακολούθηση των τιμών των παραμέτρων, αλλά και την ευκολότερη διαχείριση του συστήματος καταγραφής από το χρήστη, χρησιμοποιείται το λογισμικό DASyLab 11.0. Μέσω του προγράμματος αυτού δίνεται η δυνατότητα δημιουργίας διαγραμμάτων σε πραγματικό χρόνο και η καταγραφή των δεδομένων σε αρχεία με κώδικα ASCII.



Εικόνα 4-10: Πίνακας ελέγχου εγκατάστασης

Ο έλεγχος του συστήματος αφορά σε παραμέτρους :

1. Καθορισμός της θερμοκρασίας καθ' ύψος του ανοδικού σωλήνα: Προκειμένου να καθοριστεί η θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, ορίζονται οι θερμοκρασίες στις 7 ζώνες ηλεκτρικών αντιστάσεων. Η ρύθμιση γίνεται ηλεκτρονικά στον πίνακα ελέγχου της εγκατάστασης.
2. Καθορισμός των παροχών αέρα και αζώτου: Οι παροχές αέρα και αζώτου καθορίζονται από το χρήστη μέσω του προγράμματος DASYLab. Η μετατροπή του ψηφιακού σήματος σε αναλογικό επιτυγχάνεται μέσω ψηφιοαναλογικού μετατροπέα ADAM 4024.
3. Καθορισμός των στροφών των ηλεκτροκινητήρων που κινούν τους κοχλίες τροφοδοσίας και εκφόρτισης: Οι στροφές ορίζονται από το χρήστη με βάση τη βαθμονόμηση του κοχλία τροφοδοσίας πριν την αεριοποίηση κάθε καυσίμου.

4.12 Σύστημα δειγματοληψίας και μέτρησης πισσών

Η δειγματοληψία των πισσών έγινε σύμφωνα με το Tar protocol (διαδεδομένη μεθοδολογία είναι και η SPA). Το συγκεκριμένο πρωτόκολλο χαρακτηρίζεται από την απλότητα του προκειμένου να μπορεί να εφαρμοστεί σε διαφορετικές συνθήκες μέτρησης, ακόμα και όταν αυτές είναι ιδιαίτερα δύσκολες (περιορισμένος χώρος, ακραίες θερμοκρασίες περιβάλλοντος κ.α.). Ο προσδιορισμός των πισσών είναι σημαντικός, αφού η απρόσκοπτη λειτουργία της εγκατάστασης και η μετέπειτα χρήση του αερίου σύνθεσης επιβάλλουν ανεκτά όρια στην ποσότητά τους.

Το σύστημα δειγματοληψίας πισσών βρίσκεται πριν τον εναλλάκτη. Η δειγματοληψία είναι ασυνεχής και η ανάλυση των πισσών χαρακτηρίζεται ως εκτός γραμμής (off-line), αφού πραγματοποιείται στο εργαστήριο, όπως θα περιγραφεί στη συνέχεια.

Η διαδικασία που προβλέπεται από το πρωτόκολλο αποτελείται από 4 στάδια [69]. Κατά το πρώτο στάδιο της προετοιμασίας του αερίου (gas preconditioning), το αέριο προσροφάται μέσω θερμαινόμενου λήπτη που διατηρείται σε κατάλληλη θερμοκρασία μέσω ηλεκτρικού αντιστάτη συνδεδεμένου σε σύστημα ελέγχου. Για την ομοιόμορφη θέρμανση του λήπτη, περιβάλλεται από θερμομανδύα στον οποίο συνδέεται ο αντιστάτης. Γενικά, επιλέγεται η θερμοκρασία να είναι μεγαλύτερη από 350 °C, αφού σε αυτό το σημείο συμπυκνώνονται οι περισσότερες πίσσες, και μικρότερη από 400 °C, ώστε να αποφευχθεί η διάσπαση υδρογονανθράκων [69]. Ακόμη, για την ασφάλεια των χρηστών, ο λήπτης φέρει περιστροφική βάννα που κλείνει μετά το πέρας της δειγματοληψίας. Αποτελείται από αποσπώμενα κομμάτια τα οποία ενώνονται μεταξύ τους με σπειρώματα και η στεγανότητα επιτυγχάνεται μέσω παρεμβυσμάτων. Τα παρεμβύσματα αυτά κατασκευάζονται από γραφίτη μετά το τέλος κάθε δειγματοληψίας αντικαθίστανται για λόγους ασφαλείας και αξιοπιστίας της μέτρησης. Το γεγονός ότι ο λήπτης αποτελείται από διαφορετικά κομμάτια διευκολύνει την τοποθέτηση και αφαίρεση φίλτρου διοξειδίου του άνθρακα για την

κατακράτηση σωματιδίων. Επίσης, αυτός ο σχεδιασμός διευκολύνει τον καθαρισμό του λήπτη μετά από κάθε χρήση του.

Το δεύτερο στάδιο της συλλογής των σωματιδίων (particle collection) προβλέπει την απομάκρυνση των σωματιδίων μέσω φίλτρου που βρίσκεται στην ίδια θερμοκρασία με τον λήπτη. Εκτός του φίλτρου, ένας μικρός κυκλώνας χρησιμοποιείται για την συλλογή σωματιδίων εξανθρακώματος και τέφρας ή αδρανούς υλικού που δεν απομακρύνθηκαν στους δύο κύριους κυκλώνες. Ο κυκλώνας διατηρείται θερμός μέσω πιστολιού θερμού αέρα που ρυθμίζεται στους 350 °C.

Στο επόμενο, τρίτο, στάδιο συλλέγονται οι πίσσες (tar collection). Το αέριο διέρχεται από 6 πλυντηρίδες συνδεδεμένες σε σειρά. Οι πλυντηρίδες περιέχουν διαλύτη στους -20 °C, που στην περίπτωσή μας είναι ισοπροπανόλη. Οι 5 πρώτες πλυντηρίδες περιέχουν διαλύτη ποσότητας 60 mL η κάθε μία, ενώ η τελευταία παραμένει κενή. Για την επίτευξη της χαμηλής θερμοκρασίας, χρησιμοποιείται λουτρό πάγου με αλάτι σε αναλογία όγκων 3:1, στο οποίο βυθίζονται οι 3 τελευταίες πλυντηρίδες της διάταξης. Η ισοπροπανόλη δεσμεύει τις πίσσες και τις πτητικές ενώσεις (VOC's), ενώ μια πρόσθετη παγίδα χρησιμοποιείται για τη δέσμευση των πτητικών που πέρασαν το πεδίο των πλυντηρίδων. Μια αντλία με ρυθμιζόμενη παροχή χρησιμοποιείται για την προσρόφηση του αερίου σύνθεσης. Η μέγιστη δυνατή παροχή δειγματοληψίας φτάνει τα $\frac{0.6 \text{ m}^3}{h}$. Η χρήση αφυγραντήρα με σφαιρίδια πυριτίου προστατεύει την αντλία από την υγρασία που περιέχει το αέριο.

Κατά το τέταρτο στάδιο γίνεται μέτρηση του όγκου του αερίου που αντλήθηκε. Ως επί το πλείστον, επιθυμούμε σταθερή παροχή άντλησης και σταθερή πτώση πίεσης που καταγράφεται. Το αέριο, τέλος, καταλήγει στην καμινάδα μέσω γραμμής παράκαμψης, όπου καίγεται.

Το συνολικό διάλυμα που περιέχεται στις πλυντηρίδες μεταγγίζεται σε φιάλη χωρητικότητας 500 mL, ασφαρίζεται καλά και αποθηκεύεται σε θερμοκρασία -15 °C. Στη συνέχεια μεταφέρεται στο εργαστήριο για την περαιτέρω ανάλυσή του.

Βαρυμετρικός προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε πίσσες

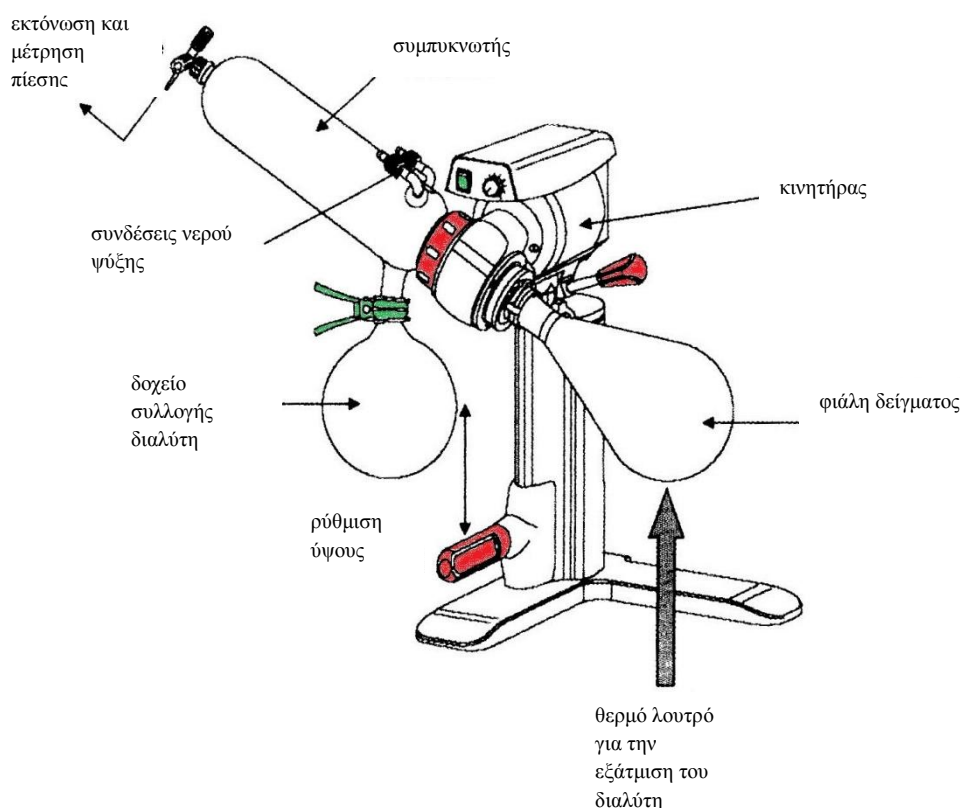
Για τον βαρυμετρικό υπολογισμό των πισσών απαιτούνται μία γυάλινη φιάλη, ένας ογκομετρικός κύλινδρος, ένας απαγωγέας soxhlet, ένας περιστροφικός εξατμιστής, ένας αφυγραντής και ένας ζυγός ακριβείας (σφάλμα 0.1 mg).

Αρχικά, μια άδεια γυάλινη φιάλη τοποθετείται στον αφυγραντή για την απομάκρυνση της υγρασίας που περιέχει. Στη συνέχεια η φιάλη ζυγίζεται στο ζυγό ακριβείας και σημειώνεται το βάρος της. Με έναν ογκομετρικό κύλινδρο, μετράμε μια ποσότητα διαλύματος ισοπροπανόλης που συλλέχθηκε κατά τη δειγματοληψία ίση με 50 mL. Εν συνεχεία μεταγγίζουμε την ποσότητα αυτή στη γυάλινη φιάλη. Η φιάλη τοποθετείται στον περιστροφικό εξατμιστή υπό κλίση και το στόμιό της

ασφαλίζεται με ειδικό μανταλάκι στο κάτω μέρος του απαγωγέα soxhlet. Ο εξατμιστήρας περιέχει νερό στο οποίο βυθίζεται η φιάλη και μέσω του οποίου μεταφέρεται η απαραίτητη θερμότητα για την εξάτμιση. Επιπλέον, διαθέτει τη δυνατότητα ρύθμισης της θερμοκρασίας (ρυθμίστηκε στους 37 °C) και των στροφών περιστροφής του (ρυθμίστηκαν στις 90 rpm). Η συγκεκριμένη θερμοκρασία προκαλεί εξάτμιση των ενώσεων με σημείο ζέσεως μεγαλύτερο της συγκεκριμένης θερμοκρασίας. Έτσι, λόγω του γεγονότος αυτού, προκαλείται διαχωρισμός του διαλύτη και μερικών ενώσεων με χαμηλό σημείο ζέσης από τις υπόλοιπες ενώσεις που παραμένουν στη φιάλη. Η περιστροφική κίνηση ευνοεί την απομάκρυνση του διαλύτη από τη φιάλη. Αφού οδηγηθεί στο δίκτυο σωληνώσεων που ακολουθεί (soxhlet), ψύχεται μέσω εναλλάκτη νερού και υγροποιείται. Η ποσότητα του διαλύτη που εξατμίστηκε από το διάλυμα συλλέγεται σε άδεια φιάλη.

Όταν ολοκληρωθεί η εξάτμιση και η συλλογή του διαλύτη, η φιάλη με το αρχικό δείγμα αφαιρείται από τη συσκευή, σκουπίζεται εξωτερικά, σφραγίζεται το στόμιο για αποφυγή περαιτέρω απομάκρυνσης υδρογονανθράκων και τοποθετείται στον αφυγραντή για την απομάκρυνση της υπόλοιπης υγρασίας. Εν συνεχεία ζυγίζεται και σημειώνεται το βάρος της. Η τιμή του βάρους της άδειας φιάλης και της φιάλης μετά την εξάτμιση χρησιμοποιούνται ως δεδομένα για τον υπολογισμό του περιεχομένου σε πίσσες.

Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνονται τα βασικά μέρη ενός περιστροφικού εξατμιστήρα.



Εικόνα 4-11: Τμήματα βαρυμετρικού αναλυτή

5 Πειραματική διαδικασία

Πριν την έναρξη του πειράματος απαιτείται ο καθορισμός ορισμένων παραμέτρων που καθορίζουν τα χαρακτηριστικά της διεργασίας.

5.1 Αναλύσεις καυσίμων

Τρία διαφορετικά καύσιμα χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα αεριοποίησης (ιτιά, γιατρόφα, ηλίανθος). Αποτελέσματα της αεριοποίησης με ηλίανθο έχουν ήδη παρουσιαστεί για διάφορα αδρανή υλικά, ωστόσο θα αναλυθούν κι εδώ για την αντιπαραβολή της αεριοποίησης των δύο ειδών βιομάζας που προήλθαν από τους καρπούς μετά την αφαίρεση του ελαίου που περιέχουν (γιατρόφα, ηλίανθος), σε σχέση με την ιτιά. Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται στοιχεία από τις αναλύσεις των καυσίμων (proximate, ultimate) και από τις αναλύσεις που σχετίζονται με την τέφρα τους. Πρόκειται για αναλύσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας και αφορούν τα συγκεκριμένα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 5.1: Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση καυσίμων

Καύσιμο	Ηλίανθος	Γιατρόφα	Ιτιά
Υγρασία (wt.% a.r.)	8.1	6.1	8.2
Προσεγγιστική Ανάλυση (wt.%, dry)			
Πτητικές ενώσεις	78.95	78.95	83.31
Μόνιμος άνθρακας	11.42	12.26	14.3
Τέφρα	9.63	8.79	2.39
Στοιχειακή Ανάλυση (wt.%, dry)			
C	46	47.4	48.6
H	6	7.08	6.63
O	37.31	30.74	39.32
N	0.87	5.68	3
S	0	0.11	0
Cl	0.19	0.2	0.06
LHV (MJ/kg)	17	18.19	18.88

Πίνακας 5.2: Ανάλυση της τέφρας των καυσίμων

Στοιχειακή ανάλυση τέφρας (wt.% τέφρα στους 550°C)			
	Ηλιάνθος	Γιατρόφα	Ιτιά
Al₂O₃	8.6	9.5	2.3
CaO	14.3	8	40.8
K₂O	17.6	31.6	13.7
P₂O₅	22	17.9	6.7
MgO	20.5	21	6.9
SiO₂	8.6	4.5	21.8
Fe₂O₃	0.45	0.81	2.25
Na₂O	1.85	1.62	0.36
MnO	0.017	0.05	0.6
SO₃	6	4.86	4.5

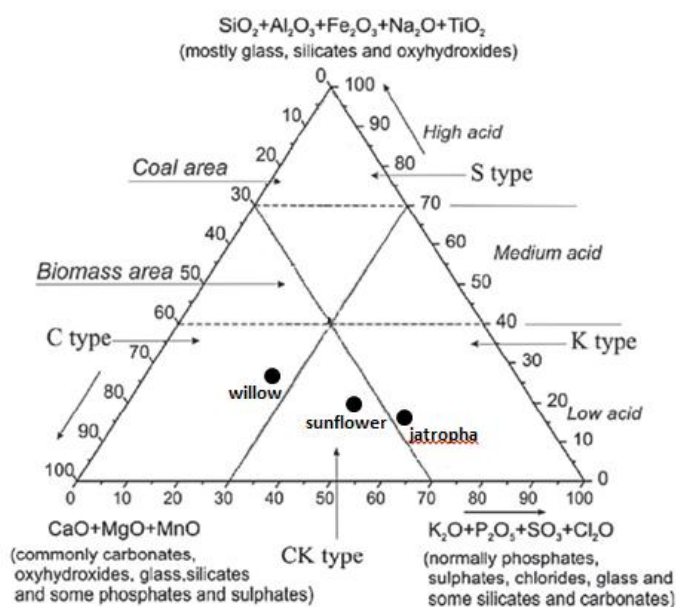
Ο παραπάνω πίνακας παρουσιάζει την στοιχειακή ανάλυση της τέφρας, η οποία προσδιορίζει τα βασικά οξείδια που περιέχονται σε αυτή. Ποσότητα καυσίμου ίση με 100 g τοποθετείται σε πυριαντήριο και η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 550 °C. Το καύσιμο παραμένει στο πυριαντήριο για 3 ώρες, μέχρι την πλήρη καύση του οργανικού κλάσματος. Η τέφρα που παραμένει υπόκειται σε ανάλυση XRF (X-Ray Fluorescence).

Για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας τήξης της τέφρας έγιναν αναλύσεις AFT (Ash Fusion Temperature) σε συνεργασία με το ΚΑΠΕ. Μόνο στην περίπτωση της ιτιάς έγινε εντοπισμός των θερμοκρασιών παραμόρφωσης, ημισφαιρίου και ροής. Η παραμόρφωση για την συγκεκριμένη τέφρα ξεκίνησε στους 1244 °C.

Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα AFT

Καύσιμο	Θερμοκρασία παραμορφ. [°C]	Θερμοκρασία ημισφ. [°C]	Θερμοκρασία ροής [°C]
Ιτιά	1244	1266	1290
Ηλιάνθος	Δεν εντοπίστηκε	Δεν εντοπίστηκε	Δεν Εντοπίστηκε
Γιατρόφα	Δεν εντοπίστηκε	Δεν εντοπίστηκε	Δεν εντοπίστηκε

Ακόμη, κάθε τέφρα κατηγοριοποιήθηκε βάσει ενός συστήματος κατάταξης τεφρών που λαμβάνει υπόψην του τις περιεκτικότητες σε διάφορα οξείδια, όπως SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , P_2O_5 κ.α [70, 71]. Τέσσερις είναι οι βασικές κατηγορίες στο σύστημα αυτό, οι S, C, CK και K, εκ των οποίων οι 3 πρώτες θεωρούνται οι πλέον προβληματικές. Αυτές οι τέφρες μπορεί να είναι υπεύθυνες για ενισχυμένη συμπεριφορά ως προς την έκπλυση, μετασχηματισμούς σε χαμηλές θερμοκρασίες, φαινόμενα διχοτομήσεων και διασπάσεων, υψηλές εκπομπές πτητικών και επικίνδυνων χημικών ενώσεων, διάβρωση, σχηματισμό συσσωματωμάτων και επικαθίσεων, απορευστοποίηση και σύνθεση υπολειμμάτων κατά τη διάρκεια της καύσης/αεριοποίησης της βιομάζας [70, 71].



Εικόνα 5-1: Κατηγοριοποίηση τεφρών στο σύστημα S, C, CK, K

5.2 Βαθμονόμηση κοχλία τροφοσίας καυσίμου

Η ταχύτητα περιστροφής του κοχλία τροφοδοσίας καθορίζει το ρυθμό παροχής του καυσίμου στον αντιδραστήρα. Γι' αυτόν τον λόγο είναι απαραίτητη η βαθμονόμηση του πριν τις δοκιμές αεριοποίησης. Ωστόσο, δεν αρκεί η βαθμονόμηση του για μόνο ένα καύσιμο, αφού οι πελλέτες έχουν διαφορετικές ιδιότητες, όπως διάμετρο, μήκος, πυκνότητα, ψαθυρότητα και σκληρότητα. Αποτέλεσμα του γεγονότος αυτού είναι η ίδια ρύθμιση του κοχλία τροφοδοσίας να μην αντιστοιχεί στην ίδια ποσότητα μάζας ανά μονάδα χρόνου. Έτσι, πριν την αεριοποίηση κάθε καυσίμου υπολογίστηκε η επιθυμητή παροχή μάζας και η αντίστοιχη ένδειξη του ροοστάτη.

Για την αντιστοίχιση των ενδείξεων του ροοστάτη με την παροχή μάζας ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

Πληρώνεται το σύστημα τροφοδοσίας με καύσιμο (περίπου 15-20 kg) και αφαιρείται ο διασκορπιστής από το κάτω μέρος του ανοδικού σωλήνα. Κάτω από αυτόν, τοποθετείται ζυγός που φέρει προσαρτημένο δοχείο για τη ζύγιση της βιομάζας. Ορίζεται σταθερή τιμή του ροοστάτη και εκκινείται ο κοχλίας τροφοδοσίας. Η μέτρηση διαρκεί 6 λεπτά (τα οποία στο τέλος ανάγονται σε 60 λεπτά ή 1 ώρα) και σημειώνεται η ένδειξη του ζυγού στο τέλος κάθε λεπτού.

Εξαιτίας του γεγονότος ότι υπήρχαν ήδη καταγεγραμμένες βαθμονομήσεις των συγκεκριμένων καυσίμων, επιλέχθηκε ο προσδιορισμός της παροχής μάζας για συγκεκριμένες ταχύτητες κατά περίπτωση. Η επιλογή αυτή ήταν συνάρτηση της συμπεριφοράς του αντιδραστήρα κατά την εκτέλεση δοκιμαστικών πειραμάτων. Με βάση αυτά τα αποτελέσματα έγινε ο υπολογισμός της ένδειξης του ροοστάτη για τη γιατρόφα και την ιτιά. Η βαθμονόμηση για τον ηλιάνθο είναι γνωστή από προηγούμενα πειράματα και συγκεκριμένα επιλέχθηκαν ενδείξεις 1.3/6.0 για τους ροοστάτες με μέση παροχή μάζας 6.8 kg/h.

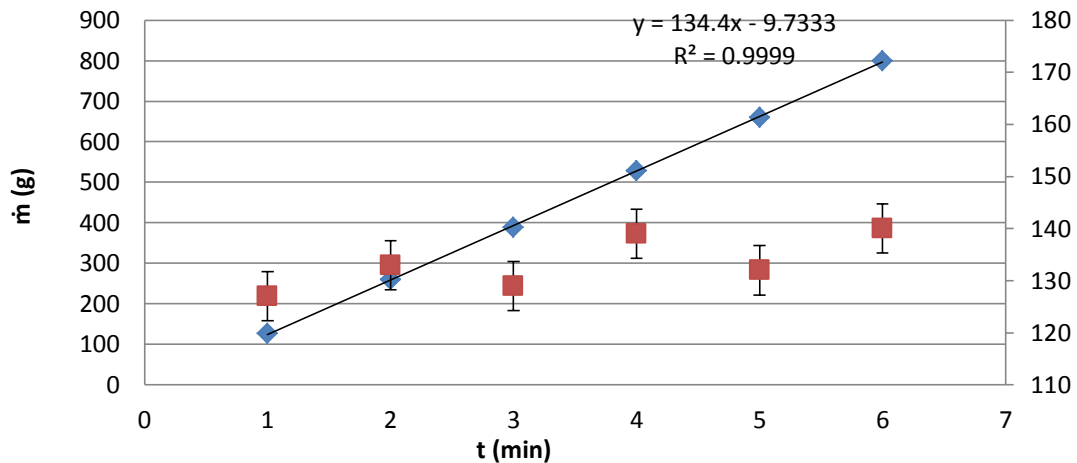
Γιατρόφα

Από παλαιότερες βαθμονομήσεις, επιλέχθηκε ένδειξη ροοστατών 1.3/6.0. Για τον υπολογισμό της μέσης παροχής μάζας έγιναν 5 σειρές μετρήσεων με διάρκεια 6 λεπτά η κάθε μία. Στο τέλος κάθε λεπτού, σημειώνεται η ένδειξη του βάρους του δοχείου που βρίσκεται πάνω στο ζυγό. Ενδεικτικά παρουσιάζεται η 3^η σειρά μετρήσεων στην συγκεκριμένη ταχύτητα περιστροφής.

Πίνακας 5.4: Μέτρηση παροχής μάζας για τη γιατρόφα (1.3/6.0)

Χρόνος (min)	m (g)	dm (g)	Απόκλιση από μ.ο (g)
1	127	127	7.6
2	260	133	1.6
3	389	129	5.6
4	528	139	4.4
5	660	132	2.6
6	800	140	5.4
	g/min (μ.ο)	134.60	4.72

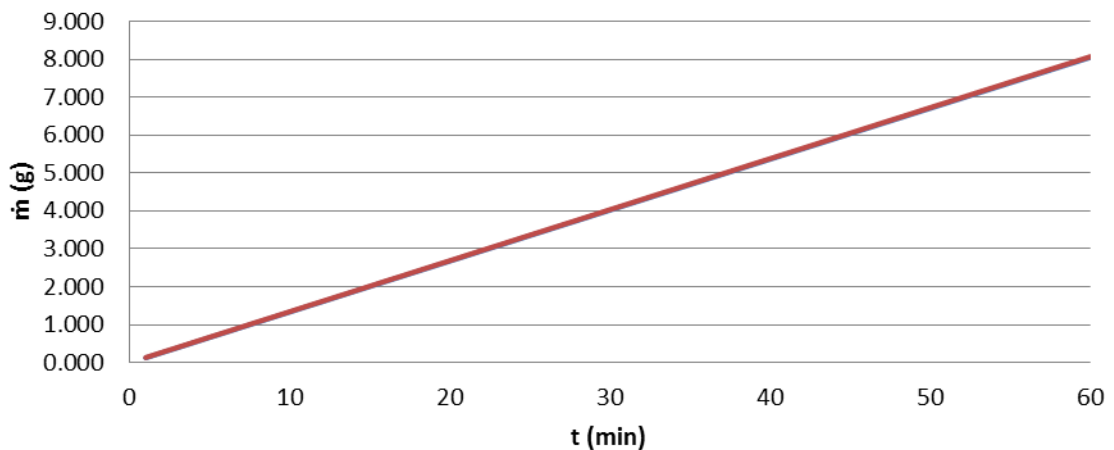
Γιατρόφα (1.3 / 6)



Εικόνα 5-2: Διάγραμμα παροχής μάζας για τη γιατρόφα (ενδείξεις 1.3/6.0)

Με αναγωγή των αποτελεσμάτων σε μία ώρα λειτουργίας του κοχλία προκύπτει το επόμενο διάγραμμα:

Γιατρόφα (1.3 / 6.0)



Εικόνα 5-3: Διάγραμμα ωριαίας παροχής μάζας για τη γιατρόφα (ενδείξεις 1.3/6.0)

Τα αποτελέσματα όλων των μετρήσεων σχηματίζουν τον πίνακα που ακολουθεί και από τον οποίο υπολογίζεται η μέση τιμή της παροχής μάζας για τη γιατρόφα για ενδείξεις ροοστατών 1.3/6.0. Παρουσιάζεται ο μέσος όρος της παροχής σε g/min και η τυπική απόκλιση σε g/min, καθώς και η ωριαία παροχή σε kg/h με την αντίστοιχη τυπική απόκλιση επίσης σε kg/h.

Πίνακας 5.5: Συγκεντρωτικός πίνακας παροχών μάζας της γιατρόφα για ένδειξη ροοστατών 1.3/6.0

Άνω feeder	Κάτω feeder	Μέση παροχή μάζας (g/min)	Τυπική απόκλιση (g/min)	Ωριαία παροχή μάζας (kg/h)	Τυπική απόκλιση (kg/h)
1.30	6.0	127.4	6.1	7.64	0.37
1.30	6.0	134.4	4.7	8.06	0.28
1.30	6.0	134.6	4.7	8.08	0.28
1.30	6.0	125.0	1.7	7.50	0.10
1.30	6.0	131.4	4.9	7.88	0.30
Μέσος όρος		130.6	4.4	7.83	0.27

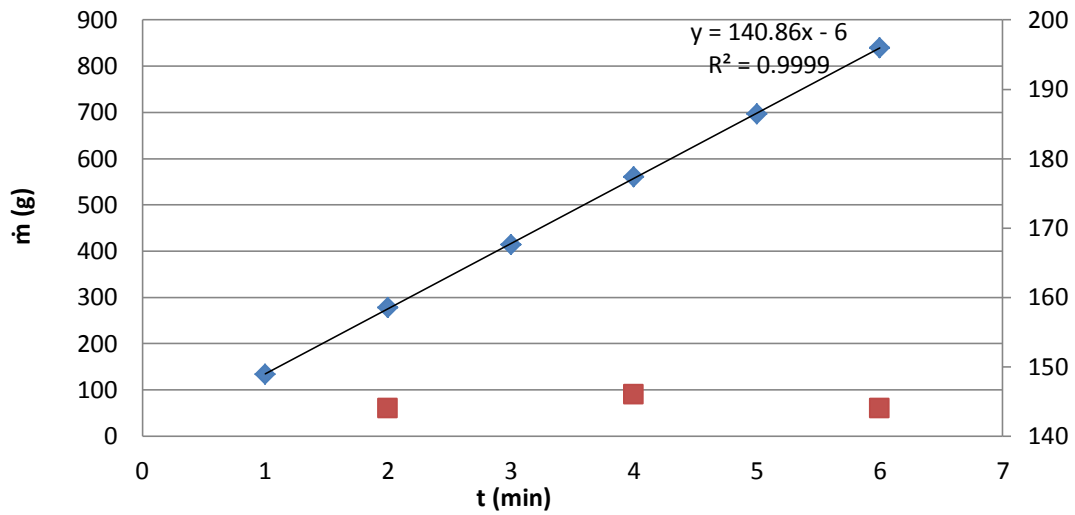
Ιτιά

Ομοίως, για την ιτιά επιλέχθηκαν ενδείξεις ροοστατών 1.5/6.0. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 4 σειρές μετρήσεων με διάρκεια 6 λεπτά η κάθε μία. Ο πίνακας 5.6 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της 4^{ης} σειράς μετρήσεων:

Πίνακας 5.6: Μέτρηση παροχής μάζας για την ιτιά (1.5/6.0)

Χρόνος (min)	m (g)	dm (g)	Απόκλιση από μ.ο (g)
1	134	134	7.2
2	278	144	2.8
3	414	136	5.2
4	560	146	4.8
5	696	136	5.2
6	840	144	2.8
	g/min (μ.ο)	141.2	4.82

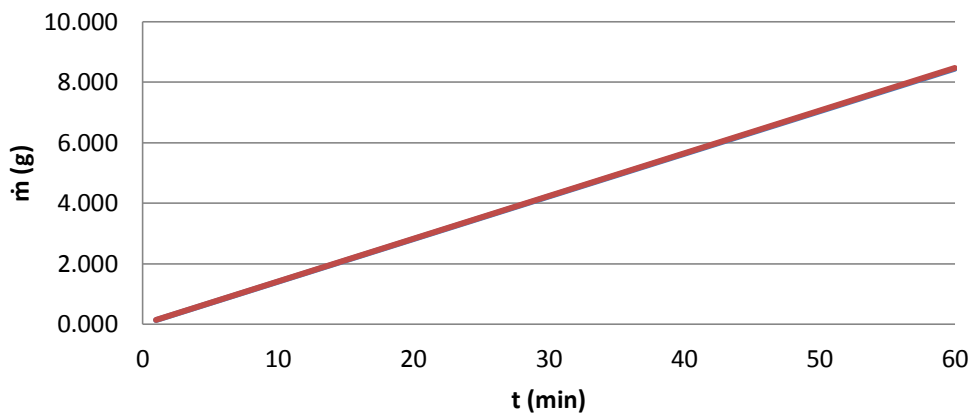
Ιτιά (1.5/6)



Εικόνα 5-4: Διάγραμμα παροχής μάζας για την ιτιά (ενδείξεις 1.5/6.0)

Με αναγωγή των αποτελεσμάτων σε μία ώρα λειτουργίας προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα:

Ιτιά (1.5 /6)



Εικόνα 5-5: Διάγραμμα ωριαίας παροχής μάζας για την ιτιά (ενδείξεις 1.5/6.0)

Το σύνολο των μετρήσεων για την ιτιά παρατίθεται στον πίνακα 5.7.

Πίνακας 5.7: Συγκεντρωτικός πίνακας παροχών μάζας της ιτιάς για ένδειξη ροοστατών 1.5/6.0

Άνω feeder	Κάτω feeder	Μέση παροχή μάζας (g/min)	Τυπική απόκλιση (g/min)	Ωριαία παροχή μάζας (kg/h)	Τυπική απόκλιση (kg/h)
1.50	6.0	135.0	3.2	8.10	0.19
1.50	6.0	140.4	2.2	8.42	0.13
1.50	6.0	139.4	4.3	8.36	0.26
1.50	6.0	141.2	4.8	8.47	0.29
Μέσος όρος		139.0	3.6	8.34	0.22

5.3 Υπολογισμός απαιτούμενης παροχής αέρα

Για όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε λόγος αέρα καύσης $\lambda=0.3$. Ο λόγος εκφράζει την ποσότητα του αέρα που εισάγεται στην κλίνη προς την απαιτούμενη για στοιχειομετρική καύση και καθορίζει την ποσότητα του εισερχόμενου άνθρακα που θα οξειδωθεί. Καθ'όλη την διάρκεια των πειραμάτων διατηρήθηκε σταθερός (σταθερή παροχή καυσίμου και σταθερή παροχή αέρα στον αντιδραστήρα).

Η παροχή αέρα που απαιτείται για τη στοιχειομετρική καύση της εισερχόμενης βιομάζας δίνεται από τη σχέση

$$Q_{\text{στοιχ.αέρα}} = \left[\frac{C_{a,r}}{12} + \frac{H_{a,r}}{4} + \frac{N_{a,r}}{28} + \frac{S_{a,r}}{32} - \frac{O_{a,r}}{32} \right] * \frac{100}{21} * m_f * 22.4 * \frac{1000}{60} \quad [\text{Εξ. 5.1}]$$

Τα ποσοστά του άνθρακα C, του υδρογόνου H, του αζώτου N, του θείου S και του οξυγόνου O (as received basis, a.r.) είναι γνωστά από τη στοιχειακή ανάλυση του καυσίμου, ενώ η παροχή μάζας προσδιορίστηκε κατά την βαθμονόμηση του κοχλία τροφοδοσίας. Οι μονάδες με τις οποίες εισάγεται η παροχή μάζας είναι kg/h και η ζητούμενη παροχή προκύπτει σε NL/min.

Η παροχή αέρα για λόγο αέρα καύσης $\lambda=0.3$ δίνεται από τη σχέση

$$Q_{\text{αέρα}} = \lambda * Q_{\text{στοιχ.αέρα}} \quad [\text{Εξ. 5.2}]$$

και οι μονάδες της παροχής αέρα είναι NL/min.

Στους παρακάτω πίνακες φαίνεται η παροχή αέρα για τη γιατρόφα και την ιτιά, για τους ρυθμούς τροφοδοσίας που υπολογίστηκαν στην παράγραφο 5.2 και για λόγο αέρα καύσης 0.3. Επιπλέον, έχει υπολογιστεί η διακύμανση της παροχής και οι

επιπτώσεις στην πραγματική τιμή του λόγου αέρα καύσης, που οφείλεται στην μέγιστη και ελάχιστη απόκλιση της πραγματικής παροχής μάζας από το μέσο όρο κατά τη διάρκεια της τροφοδοσίας. Στην τελευταία γραμμή του πίνακα, παρουσιάζεται ο μέσος όρος όλων των μεγεθών.

Πίνακας 5.8: Παροχή αέρα στον αντιδραστήρα για την αεριοποίηση της γιατρώφας

Ωριαία παροχή μάζας (kg/h)	Τυπική απόκλιση (kg/h)	Στοιχειομ. Παροχή αέρα (NL/min)	Παροχή αέρα στην κλίνη (NL/min)	Μέγιστη Στοιχειομ. παροχή αέρα (NL/min)	λ (m+st.dev)	Ελάχιστη Στοιχειομ. παροχή αέρα (NL/min)	λ (m-st.dev)
7.64	0.37	632.728	189.818	663.073	0.286	602.383	0.315
8.06	0.28	667.493	200.248	690.935	0.290	644.051	0.311
8.08	0.28	668.486	200.546	691.928	0.290	645.045	0.311
7.50	0.10	620.808	186.242	629.400	0.296	612.216	0.304
7.88	0.30	652.594	195.778	677.078	0.289	628.109	0.312
7.83	0.27	648.422	194.527	670.483	0.290	626.361	0.311

Πίνακας 5.9: Παροχή αέρα στον αντιδραστήρα για την αεριοποίηση της ιτιάς

Ωριαία παροχή μάζας(kg/h)	Τυπική απόκλιση (kg/h)	Στοιχειομ. Παροχή αέρα (NL/min)	Παροχή αέρα στην κλίνη (NL/min)	Μέγιστη Στοιχειομ. παροχή αέρα (NL/min)	λ (m+st.dev)	Ελάχιστη Στοιχειομ. παροχή αέρα (NL/min)	λ (m-st.dev)
8.10	0.19	605.624	181.687	619.800	0.293	591.448	0.307
8.42	0.13	629.849	188.955	639.674	0.295	620.024	0.305
8.36	0.26	625.363	187.609	644.563	0.291	606.162	0.310
8.47	0.29	633.438	190.031	655.061	0.290	611.815	0.311
8.34	0.22	623.568	187.071	639.774	0.292	607.362	0.308

5.4 Υπολογισμοί ρευστοποίησης σε συνθήκες ανακυκλοφορίας

Η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης και η τερματική ταχύτητα των σωματιδίων υπολογίζεται από τις εξισώσεις 3.2 και 3.4, αντίστοιχα. Τρία αδρανή υλικά χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση των πειραμάτων: ολιβίνης, πυρωμένος (calcined) ολιβίνης και χαλαζιακή άμμος.

Υποθέτουμε πως ο υπολογισμός της u_{mf} γίνεται σε θερμοκρασία 25 °C για μια τυπική διάμετρο και για τα δύο αδρανή υλικά της τάξης των 400 μm . Η πυκνότητα για τον ολιβίνη είναι 3200 kg/m^3 , για τον πυρωμένο ολιβίνη 2900 kg/m^3 και για τη χαλαζιακή άμμο 2600 kg/m^3 . Η τιμή του πορώδους εκτιμάται σε 0.5 και με βάση τις υποθέσεις αυτές προκύπτουν οι τιμές του πίνακα 5.10.

Πίνακας 5.10: Ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης για κάθε αδρανές υλικό

Αδρανές υλικό	u_{mf} στους 25 °C (m/s)
Ολιβίνης	0.21
Πυρωμένος ολιβίνης	0.19
Χαλαζιακή άμμος	0.18

Η οριακή (τερματική) ταχύτητα καθορίζει τα όρια των περιοχών ρευστοποίησης. Για την επίτευξη ανακυκλοφορίας απαιτείται ταχύτητα μεγαλύτερη της οριακής και κάνοντας παρόμοιες υποθέσεις όπως κατά τον υπολογισμό της u_{mf} υπολογίζονται οι τιμές του πίνακα 5.11.

Πίνακας 5.11: Οριακή ταχύτητα για κάθε αδρανές υλικό

Αδρανές υλικό	u_t (m/s)
Ολιβίνης	1.10
Πυρωμένος ολιβίνης	1.05
Χαλαζιακή άμμος	0.99

Για την επίτευξη ανακυκλοφορίας πρέπει η ταχύτητα ρευστοποίησης να είναι 2-3 φορές μεγαλύτερη της οριακής, πρέπει να ισχύει δηλαδή η συνθήκη

$$u_s > 2u_t$$

Η επιφανειακή ταχύτητα υπολογίζεται από την καταστατική εξίσωση

$$PV = nRT \quad [\text{Εξ. 5.3}]$$

Ο όγκος στην εξίσωση δίνεται από τη σχέση

$$V = u_s A = u_s \pi \frac{D^2}{4} \quad [\text{Εξ. 5.4}]$$

όπου D η διάμετρος του ανοδικού σωλήνα.

Οι πίνακες 5.12, 5.13 δείχνουν τις τιμές του λόγου u_s/u_t κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης του ηλιάνθου, της γιατρόφας και της ιτιάς για τις τιμές των παροχών αέρα που υπολογίστηκαν στην παράγραφο 5.3.

Πίνακας 5.12: Λόγος u_s/u_t κατά την αεριοποίηση στους 750 °C

(750 °C)	u_s/u_t για ολιβίνη	u_s/u_t για πυρ. ολιβίνη	u_s/u_t για χαλ. άμμο
Καύσιμο			
Ηλιάνθος	2.91	3.14	3.03
Γιατρόφα	3.27	-	3.74
Ιτιά	3.64	3.52	3.84

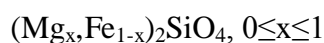
Πίνακας 5.13: Λόγος u_s/u_t κατά την αεριοποίηση στους 800 °C

(800 °C)	u_s/u_t για ολιβίνη	u_s/u_t για πυρ. ολιβίνη	u_s/u_t για χαλ. άμμο
Καύσιμο			
Ηλιάνθος	3.18	3.62	3.23
Γιατρόφα	3.91	-	4.04
Ιτιά	4.18	4.19	4.34

5.5 Αδρανή υλικά και επιλογή κοκκομετρίας

Σε κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 7 kg αρχικού αδρανούς υλικού.

Ο ολιβίνης που χρησιμοποιήθηκε προήλθε από την Τουρκία (Eryas Mining GmbH). Είναι πυριτούχο ορυκτό που περιέχει άτομα οξυγόνου σε εξαγωνική δομή. Κατιόντα μαγνησίου (Mg) και σιδήρου (Fe) βρίσκονται ενσωματωμένα στο πυριτούχο τετράεδρο. Οι ενώσεις ονομάζονται φορστερίτης και φαγιαλίτης αντίστοιχα. Ο χημικός του τύπος είναι



Το εμβαδόν επιφάνειας του ολιβίνης είναι σχετικά μικρό και η σκληρότητά του είναι μεγάλη, γεγονός που τον καθιστά κατάλληλο για εφαρμογές ρευστοποιημένης κλίνης.

Ο πυρωμένος ολιβίνης προέκυψε από τον μη επεξεργασμένο μετά τη θέρμανσή του σε πυριαντήριο. Αρχικά, εξετάστηκε ο αναγκαίος χρόνος παραμονής σε αυτό. Ποσότητα 100 g ολιβίνη τοποθετήθηκε σε ειδική κάψα και παρέμεινε στους 1200 °C για 3 h. Μετά από αυτό το χρονικό διάστημα, το δείγμα αφαιρέθηκε από το πυριαντήριο, ψύχθηκε, αφήθηκε στον αφυγραντή και ζυγίστηκε. Παρατηρήθηκε μείωση της μάζας σε σχέση με την αρχική ποσότητα. Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε για 6 και 9 h. Ο πίνακας 5.14 παρουσιάζει την μείωση του βάρους για κάθε χρονική διάρκεια. Όπως φαίνεται, μετά τις 6 h, η περαιτέρω παραμονή της κάψας στο πυριαντήριο κρίνεται ασύμφορη. Γι'αυτόν τον λόγο επιλέχθηκε θέρμανση διάρκειας 6 ωρών για την μετατροπή του φρέσκου ολιβίνης σε πυρωμένο. Δεδομένης της απώλειας βάρους, για κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 7.9 kg πριν τη θέρμανση, έτσι ώστε να προκύψουν 7 kg τελικού προϊόντος.

Πίνακας 5.14: Μείωση βάρους του ολιβίνης κατά τη θέρμανσή του στους 1200 °C

Χρόνος παραμονής στους 1200 °C [h]	Μείωση βάρους[%]
3	10.5
6	11.1
9	11.3

Η χαλαζιακή άμμος ανήκει και αυτή στην κατηγορία των πυριτούχων αδρανών υλικών. Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) είναι το βασικό συστατικό της και εμφανίζεται με τη μορφή του χαλαζία, από τον οποίο παίρνει και το όνομά της. Ο χαλαζίας αποτελεί την σταθερή μορφή του SiO_2 σε συνθήκες ατμοσφαιρικής θερμοκρασίας και πίεσης, ενώ αποτελείται από τετράεδρα SiO_4 με κοινές γωνίες όπου κάθε άτομο οξυγόνου (O) ενώνεται με δύο άτομα πυριτίου (Si), ενώ κάθε άτομο πυριτίου περιβάλλεται από 4 άτομα οξυγόνου. Εξαιτίας της διαθεσιμότητάς του είναι ιδιαίτερα φθηνό υλικό. Άλλες εφαρμογές του χαλαζία συναντώνται στον κατασκευαστικό τομέα, στην υαλοποιία, στα ηλεκτρονικά και στην ωρολογοποιία.

Για τον προσδιορισμό της κατάστασης ρευστοποίησης της κλίνης των σωματιδίων, της ταχύτητας ελάχιστης ρευστοποίησης αλλά και της οριακής ταχύτητας, είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε την κοκκομετρία του αδρανούς υλικού, καθώς και ιδιότητες όπως η πυκνότητα κ.α.

Με βάση δοκιμαστικά πειράματα, επιλέχθηκε το μέγεθος των κόκκων του αδρανούς υλικού να βρίσκεται στο εύρος 350-500 μm. Η επιλογή αυτή όπως θα φανεί και στη συνέχεια εξασφαλίζει σταθερό ρυθμό ανακυκλοφορίας και όλα τα πλεονεκτήματα της κατηγορίας σωματιδίων Geldart B, βάσει και των πυκνοτήτων των αδρανών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν.

Για την απομόνωση της συγκεκριμένης κοκκομετρίας χρησιμοποιήθηκε μια κατακόρυφη στήλη με πιστοποιημένα κόσκινα που φέρουν πιάτο συλλογής στο κάτω μέρος. Ένα ηλεκτρικό τάρακτρο με ρυθμιζόμενη ένταση δόνησης και ρυθμιζόμενο χρόνο λειτουργίας χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των σωματιδίων ανάλογα με τη διάμετρό τους. Τα κόσκινα συγκρατούνται στο τάρακτρο μέσω ιμάντων με κοχλίες σύσφιξης που βιδώνουν σε ένα καπάκι στην κορυφή της στήλης. Κάθε κόσκινο κατακρατεί όσα σωματίδια έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από την ονομαστική διάμετρο των διακένων του και μικρότερη από τη διάμετρο των διακένων του προηγούμενου του. Περισσότερα κόσκινα πετυχαίνουν τον προσδιορισμό της κοκκομετρίας με μεγαλύτερη ακρίβεια, εφόσον το εύρος μεταξύ των διαμέτρων μειώνεται. Συνολικά 4 κόσκινα με διαμέτρους 125, 280, 350 και 500 μm χρησιμοποιήθηκαν. Κάθε κοσκίνισμα διήρκησε 5 λεπτά, ενώ το τάρακτρο ρυθμίστηκε σε δόνηση μέσης κλίμακας. Μετά το πέρας των 5 λεπτών, οι κοχλίες ξεβιδώνονται και η ποσότητα που έχει παραμείνει στο κόσκινο των 350 μm μεταγγίζεται σε δοχείο.

5.6 Αναλύσεις αδρανών υλικών

Για τον χαρακτηρισμό των διαφόρων αδρανών υλικών πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις που ακολουθούν.

Δοκιμή μηχανικής φθοράς (Attrition test)

Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό πως η μηχανική αντοχή του ολιβίνη βελτιώνεται μετά τη θέρμανσή του στους 1200 °C [72]. Προκειμένου να ελεγχθεί η πρόταση αυτή, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές μηχανικής φθοράς σε ειδική συσκευή, η οποία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της αντίστασης των σωματιδίων στην τριβή. Αποτελείται από ένα στρεφόμενο πλαίσιο που στηρίζει δύο χαλύβδινους κυλίνδρους που φέρουν καλύμματα και μια επιπλέον συσκευή για κλείδωμα. Οι κύλινδροι έχουν τοποθετηθεί σε έναν άξονα υπό γωνία 360 ° με τον άξονα περιστροφής του. Ο άξονας περιστρέφεται στις 30-33 rpm μέσω ενός μειωτήρα στροφών που τροφοδοτείται με ισχύ μέσω ενός ηλεκτροκινητήρα. Ποσότητες 100 g ολιβίνη και πυρωμένου ολιβίνη υπέστησαν ανάλυση μεγέθους κοκκομετρίας. Η ίδια ανάλυση πραγματοποιήθηκε και μετά την 30λεπτη δοκιμή φθοράς.

Ανάλυση XRD (X-Ray Diffraction)

Η συγκεκριμένη ανάλυση πραγματοποιήθηκε για να συλλέξουμε πληροφορίες σχετικά με τις διαφοροποιήσεις στη δομή μεταξύ του ολιβίνη και του πυρωμένου ολιβίνη. Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε συσκευή Bruker D8 Advance

εφοδιασμένη με αισθητήρα θέσης Braun. Το φάσμα συγκεντρώθηκε μεταξύ 20 και 908 2-Q χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu K-α1 (1.5406 nm) στα 40 kV και 50 mA. Το εύρος σάρωσης ήταν 3-120° με βήμα 0.0161°.

Ανάλυση Προγραμματιζόμενης Θερμοκρασιακής Αναγωγής (Temperature Programmed Reduction, TPR)

Η ανάλυση Προγραμματιζόμενης Θερμοκρασιακής Αναγωγής (TPR) διεκπεραιώθηκε χρησιμοποιώντας το Altamira Instruments AMI-390. Ποσότητα 100 g δείγματος τοποθετήθηκε σε γυάλινο σωλήνα μορφής U με προσθήκες υαλοβάμβακα στο τέλος κάθε επιφάνειας της κλίνης των σωματιδίων. Για τη διαδικασία της μείωσης, 5 % H₂ σε ροή He διαπέρασε το δείγμα με παροχή 35 cc/min. Η θερμοκρασία ρυθμίστηκε κατά την έναρξη στους 50 °C και ανήλθε ως τους 900 °C αυξανόμενη με ρυθμό 10 °C/min, ενώ παρέμεινε στη θερμοκρασία αυτή για 30 λεπτά. Το εισερχόμενο και εξερχόμενο αναλύθηκαν μέσω ενός αισθητήρα θερμικής αγωγιμότητας (TCD) που ρυθμίστηκε στα 75 mA με κέρδος 10. Αναλύσεις TPR πραγματοποιήθηκαν τόσο σε φρέσκο όσο και σε πυρωμένο ολιβίνη, ενώ πριν ξεκινήσουν προηγήθηκε η προετοιμασία των δειγμάτων. Η προετοιμασία περιελάμβανε προθέρμανση στους 600 °C με ρυθμό αύξησης 5 °C/min και τελικά παραμονή στη θερμοκρασία αυτή για 1 ώρα. Επιπλέον κατά την προετοιμασία, ροή O₂ σε ποσοστό 5 % σε He διαπέρασε το δείγμα με παροχή 35 cc/min.

Ανάλυση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου (SEM/EDS)

Αλλαγές στη μικροδομή του αδρανούς υλικού εξετάστηκαν μέσω αναλύσεων SEM (Scanning Electron Microscopy, 6300 JEOL). Η χημική σύνθεση επιλεγμένων περιοχών των σωματιδίων προσδιορίστηκε μέσω αναλύσεων EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), χρησιμοποιώντας ένα αυτοματοποιημένο σύστημα ανάλυσης εγκατεστημένο στη συσκευή SEM.

5.7 Υπολογισμοί αεριοποίησης

Πριν την είσοδο της βιομάζας στον αντιδραστήρα, ο όρος n στην καταστατική εξίσωση αναφέρεται στον εισερχόμενο αέρα

$$n = n_{air}$$

Αφότου ξεκινήσει η τροφοδοσία καυσίμου, παράγονται επιπλέον πτητικές ενώσεις και κυρίως τα τέσσερα βασικά αέρια της συγκεκριμένης θερμοχημικής διεργασίας με συνέπεια την αύξηση του όγκου των αερίων στον ανοδικό σωλήνα. Ισχύει επομένως

$$n = n_{air} + n_{syngas}$$

Ο όρος n_{syngas} μπορεί να υπολογιστεί μέσω του αζώτου που εισέρχεται και εξέρχεται στο σύστημα

$$n_{syngas} = \frac{n_{N_2,in}}{X_{N_2,out}} \quad [\text{Εξ. 5.5}]$$

όπου

$$X_{N_2,out} = 100 - (X_{CO} + X_{H_2} + X_{CO_2} + X_{CH_4})$$

Ως κατώτερη θερμογόνο δύναμη (Lower heating value, LHV) ορίζουμε το ποσό θερμότητας που εκλύεται κατά την πλήρη καύση μια ποσότητας καυσίμου, αν αφαιρεθεί από αυτό η απαιτούμενη θερμότητα για την εξάτμιση του νερού από τα προϊόντα [3]. Η κατώτερη (LHV) και η ανώτερη θερμογόνος δύναμη (HHV) συνδέονται μέσω της σχέσης 5.6 [3].

$$LHV = HHV - h_g \left(\frac{9H}{100} + \frac{M}{100} \right) \quad [\text{Εξ. 5.6}]$$

όπου H, M είναι τα ποσοστά του υδρογόνου και της υγρασίας υπολογισμένα ως a.r. και h_g είναι η λανθάνουσα θερμότητα του ατμού στις ίδιες μονάδες με την HHV.

Προκειμένου να υπολογίσουμε την προσδιδόμενη θερμότητα (Q_{in}) στον αεριοποιητή, η κατώτερη θερμογόνος δύναμης της βιομάζας πρέπει να πολλαπλασιαστεί με την παροχή καυσίμου

$$Q_{in} = LHV \dot{m}_{fuel} \quad [\text{Εξ. 5.7}]$$

Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη του αερίου σύνθεσης που παράγεται συμβολίζεται με LHV_s . Η συνεισφορά κάθε συστατικού στην LHV_s είναι το γινόμενο της κατώτερης θερμογόνου ικανότητάς (LHV_i) του επί το ποσοστό μάζας (X_i) που καταλαμβάνει στο παραγόμενο αέριο. Το συνολικό άθροισμα των γινομένων για όλα τα προϊόντα είναι η LHV_s . Θεωρώντας ως κύρια προϊόντα της αεριοποίησης τα CO, H₂, CH₄ και CO₂, εκ των οποίων μόνο τα 3 πρώτα έχουν θερμογόνο δύναμη σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, η εξίσωση υπολογισμού της LHV_s δίνεται με καλή προσέγγιση από τη σχέση

$$LHV_s = LHV_{CH_4} X_{CH_4} + LHV_{CO} X_{CO} + LHV_{H_2} X_{H_2} \quad [\text{Εξ. 5.8}]$$

Επιπλέον, ως βαθμός μετατροπής άνθρακα (Carbon Conversion Efficiency, CCE%) ορίζεται ο λόγος του άνθρακα που μετατράπηκε από το εισερχόμενο καύσιμο σε αέρια προϊόντα προς τον άνθρακα στο εισερχόμενο καύσιμο [3]

$$CCE\% = \frac{C_{CO_2} + C_{CO} + C_{CH_4} + C_{tar}}{C_{in}} 100\% \quad [\text{Εξ. 5.9}]$$

όπου με C_{CO_2} , C_{CO} , C_{CH_4} , C_{tar} συμβολίζεται η ποσότητα του άνθρακα στα αντίστοιχα αέρια (και τις πίσσες) και με C_{in} συμβολίζεται η ποσότητα του άνθρακα που εισέρχεται μέσω του καυσίμου.

Για την καλύτερη δυνατή εκτίμηση του ισοζυγίου του άνθρακα υπολογίζεται και το ποσοστό που περιέχεται στην ιπτάμενη τέφρα που συλλέγεται μέσω του δεύτερου κυκλώνα της εγκατάστασης. Τα δείγματα που συλλέχθηκαν ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα (2 ώρες), στάλθηκαν για ανάλυση της σύνθεσής τους και προσδιορισμό των ποσοστών άνθρακα και τέφρας. Ο προσδιορισμός έγινε μέσω της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (Thermo-Gravimetric Analysis, TGA).

Ο δείκτης CGE% είναι ο λόγος της παραγόμενης προς την εισερχόμενη ενέργεια στο σύστημα. Αν συμβολίσουμε με LHV την κατώτερη θερμογόνο δύναμη της βιομάζας και με M_g τη μάζα του παραγόμενου αερίου, ισχύει η ακόλουθη σχέση 5.10 [3].

$$CGE\% = \left(\frac{LHV_s M_g}{LHV \dot{m}_{fuel}} \right) * 100\% = \frac{LHV_s M_g}{Q_{in}} 100\% \quad [Εξ. 5.10]$$

5.8 Εκτέλεση πειράματος

Πριν από κάθε πείραμα εκτελούνται κάποιες ενέργειες που διασφαλίζουν την ασφάλεια των χρηστών. Μία από τις βασικότερες είναι ο έλεγχος στεγανότητας του συστήματος (leak test). Η στεγανοποίηση του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται μέσω παρεμβυσμάτων ανάμεσα στις φλάτζες. Ο έλεγχος διαρροών γίνεται με ψεκασμό ειδικού υγρού στις φλάτζες. Σε περίπτωση απωλειών αερίων από την πειραματική μονάδα προς τα έξω, τότε στις ενώσεις των σωληνώσεων δημιουργείται αφρός. Επιπλέον, ελέγχεται η λειτουργία των κοχλιών τροφοδοσίας, οι συνδέσεις των ηλεκτρικών αντιστάσεων και των μετρητικών οργάνων και προστίθεται μόνωση περιμετρικά του αντιδραστήρα όπου κρίνεται αναγκαίο. Συνεχής έλεγχος της εγκατάστασης πρέπει να διενεργείται και κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Κατά την έναρξη του πειράματος, εκκινείται ο κοχλίας εκφόρτισης στο κάτω μέρος του πρώτου σιλό. Η ενέργεια αυτή είναι αναγκαία για την αποφυγή εισόδου αδρανούς υλικού στο σύστημα τροφοδοσίας, όπως αναλύθηκε κατά την περιγραφή της εγκατάστασης. Ακολουθεί η πλήρωση του ανοδικού σωλήνα με το αδρανές υλικό, η οποία μπορεί να γίνει με δύο τρόπους: είτε από την κορυφή του riser ανοίγωντας την χειροκίνητη βάνα, είτε μέσω βάνας στο μέσο του καθοδικού σωλήνα. Στη δεύτερη περίπτωση, η ροή αζώτου πρέπει να είναι ανοικτή και ρυθμισμένη σε χαμηλή παροχή ώστε να επιτευχθεί ομαλή μεταφορά του αδρανούς υλικού από τη βαλβίδα τύπου L στη βάση του ανοδικού σωλήνα. Το αδρανές υλικό έχει αναλυθεί σε κόσκινα και η διάμετρός του είναι γνωστή κατά προσέγγιση.

Στο επόμενο στάδιο, ορίζονται οι θερμοκρασίες των αντιστατών (set points) στους 100-200 °C. Αυτό γίνεται για να θερμανθεί σταδιακά η εγκατάσταση και να αποφευχθούν απότομες διαστολές του μετάλλου και φθορά των μονώσεων. Η υγρασία απομακρύνεται σταδιακά κατά τη φάση αυτή και δεν εντοπίζονται σημεία υψηλής συγκέντρωσης ατμού, γεγονός που μπορεί να ευνοήσει τη δημιουργία ηλεκτρικού τόξου.

Μετά την προθέρμανση του αντιδραστήρα, οι θερμοκρασίες των αντιστατών αυξάνονται ως τα επιθυμητά επίπεδα. Και σε αυτήν την περίπτωση η αύξηση δεν γίνεται ακαριαία, αλλά σε περισσότερα στάδια. Ακόμη, ξεκινά η παροχή αέρα στην κλίνη και παρατηρείται πτώση πίεσης (αυξάνοντας τη θερμοκρασία με σταθερή παροχή όγκου αέρα στην είσοδο) και ομοιόμορφο θερμοκρασιακό προφίλ εξαιτίας του αδρανούς υλικού καθ' ύψος του ανοδικού σωλήνα.

Στη συνέχεια, εκκινείται ο κοχλίας τροφοδοσίας και ρυθμίζεται ανάλογα με τις δοκιμές βαθμονόμησης. Το σημείο αυτό ορίζει την έναρξη της αεριοποίησης και την έναρξη της καταγραφής της σύστασης του αερίου σύνθεσης από τα μετρητικά όργανα. Καθ' όλη τη διάρκεια της θέρμανσης ελέγχεται το ύψος του γρύλου που στηρίζει τον κοχλία εκφόρτισης και προσαρμόζεται έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η καταπόνηση του άξονα.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων συλλέγονται δείγματα από το μικρό κυκλώνα, τα οποία ζυγίζονται, ενώ επιπλέον απομακρύνονται τα συμπυκνώματα από το κάτω μέρος του εναλλάκτη. Οι ενέργειες αυτές επαναλαμβάνονται περιοδικά περίπου κάθε 2 ώρες. Ο ρυθμός πλήρωσης του συστήματος τροφοδοσίας με καύσιμο καθορίζεται από το ρυθμό παροχής της βιομάζας στον αντιδραστήρα. Ακόμη, δρομολογούνται οι μετρήσεις των πισών σε κάθε θερμοκρασιακή κατάσταση.

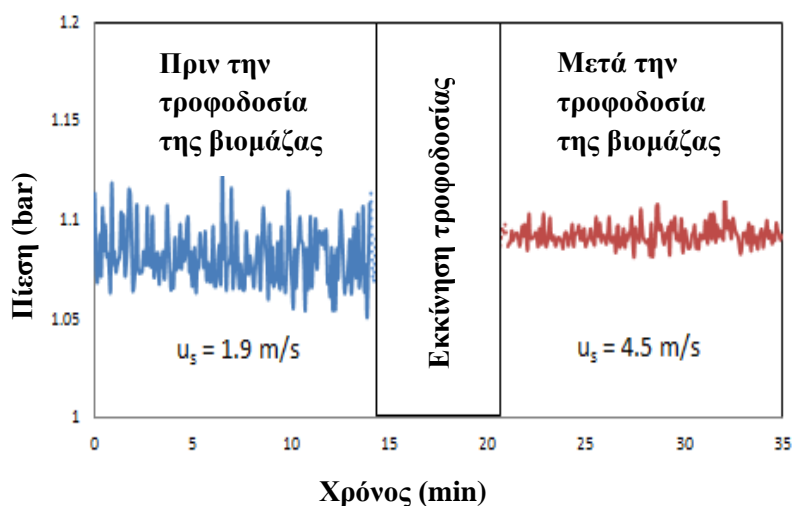
Προϋπόθεση για τη λήξη του πειράματος είναι ο τερματισμός της τροφοδοσίας του καυσίμου και των ηλεκτρικών αντιστάσεων. Για την ταχύτερη ψύξη της μονάδας, σταθερή ροή αζώτου συνδέεται στις θέσεις εισαγωγής του αέρα. Όπως και κατά τη θέρμανση, το ύψος του γρύλου επαναπροσαρμόζεται κατά τη διάρκεια της ψύξης της μονάδας. Πριν συμβεί αυτό, παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας εντός του αντιδραστήρα, αφού η βιομάζα που έχει ήδη τροφοδοτηθεί αντιδρά με περίσσεια αέρα και καίγεται. Αφότου η εγκατάσταση ψυχθεί, συλλέγονται δείγματα από τη βάση του ανοδικού και του καθοδικού σωλήνα. Η ανάλυση των δειγμάτων παρέχει συμπεράσματα για τα χαρακτηριστικά της διεργασίας.

5.9 Πίεση και θερμοκρασία

Η έναρξη της τροφοδοσίας της βιομάζας επιφέρει μείωση της διακύμανσης της πίεσης. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στη μεταφορά από την κατάσταση ταραχώδους ρευστοποίησης με φυσαλίδες (μόνο το αδρανές υλικό) στην κατάσταση ανακυκλοφορίας (αδρανές υλικό και καύσιμο). Το διάγραμμα της εικόνας 5-6 παρουσιάζει τη διακύμανση της πίεσης πάνω από το διασκορπιστή πριν και μετά την έναρξη της τροφοδοσίας καυσίμου. Ακόμη, φαίνεται η αύξηση στην επιφανειακή ταχύτητα ρευστοποίησης u_s .

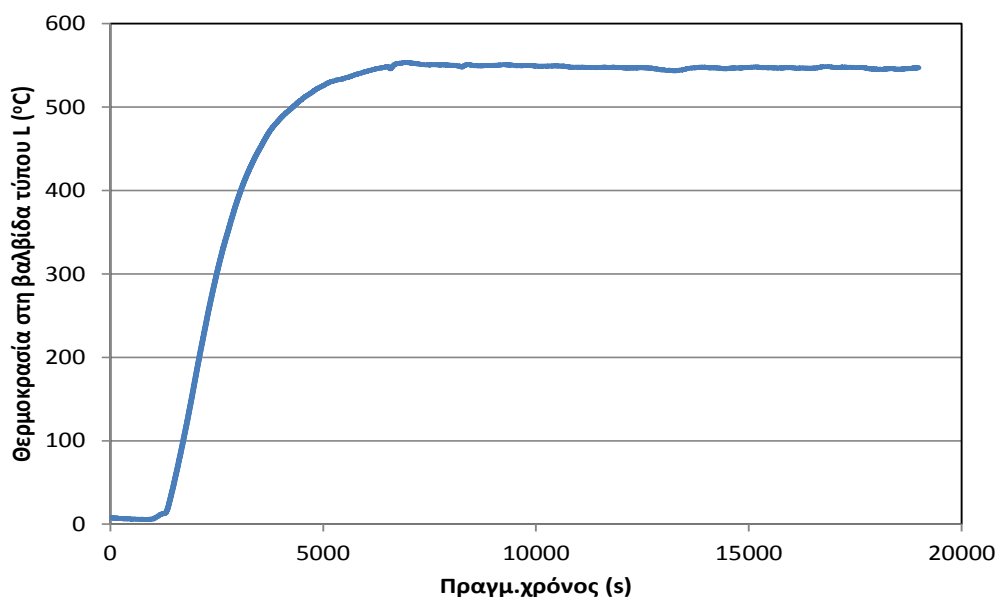
Αυξομείωση της μετρούμενης πίεσης σε μια συγκεκριμένη θέση υποδεικνύει την μετακίνηση υλικού. Αύξηση της πίεσης στη βάση του ανοδικού σωλήνα με παράλληλη μείωση της πίεσης στη βαλβίδα τύπου L δείχνει τη μεταφορά αδρανούς

υλικού και εξανθρακώματος από τον καθοδικό στον ανοδικό σωλήνα. Χαμηλά ποσοστά μετατροπής του άνθρακα και υψηλή συγκέντρωση σε πίσσες μπορεί να είναι υπεύθυνα για την αύξηση της πίεσης εντός του συστήματος.



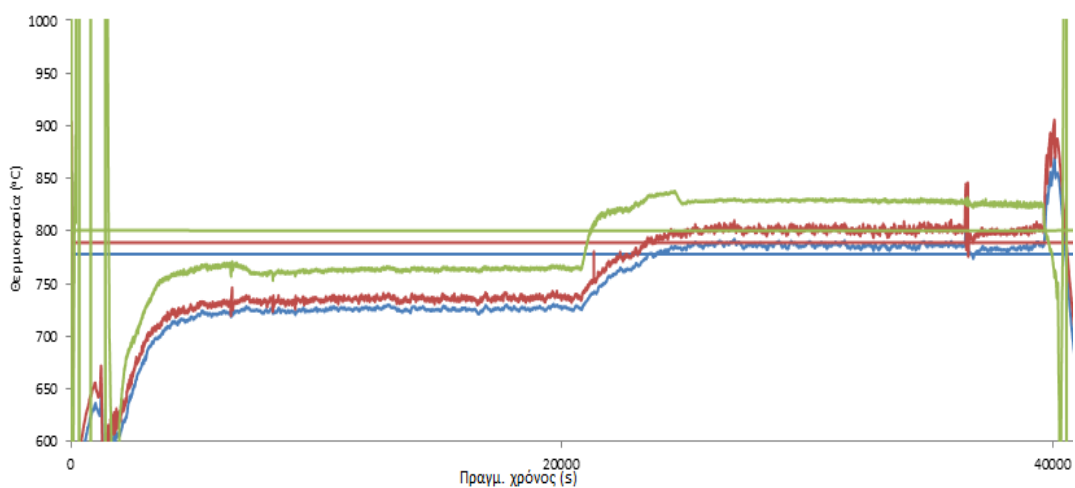
Εικόνα 5-6: Πίεση στο διασκορπιστή πριν και μετά την έναρξη της τροφοδοσίας της βιομάζας

Η ανακυκλοφορία εξανθρακώματος και αδρανούς υλικού επιβεβαιώνεται και από την αύξηση της θερμοκρασίας του θερμοστοιχείου στο κάτω μέρος του καθοδικού σωλήνα. Ο καθοδικός σωλήνας δεν θερμαίνεται με αντιστάσεις και κατά συνέπεια η θερμοκρασία του καθορίζεται αποκλειστικά από τη μεταφορά υλικού διαμέσου αυτού. Απότομη μείωσή της κατά τη διάρκεια του πειράματος σημαίνει πως η ανακυκλοφορία έχει διακοπεί εξαιτίας φραγής σε κάποια θέση ή σε αλλαγή των παραμέτρων της ρευστοποίησης. Στην εικόνα 5-7 φαίνεται η αύξηση της θερμοκρασίας σε $^{\circ}\text{C}$ στην βαλβίδα τύπου L συναρτήσει του χρόνου σε πείραμα με καύσιμο το ξύλο ιτιάς. Παρατηρούμε πως η τιμή της σταθεροποιείται μετά από τη διέλευση ενός χρονικού διαστήματος περίπου στους $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ και για σταθερό ρυθμό ανακυκλοφορίας παραμένει στα επίπεδα αυτά.

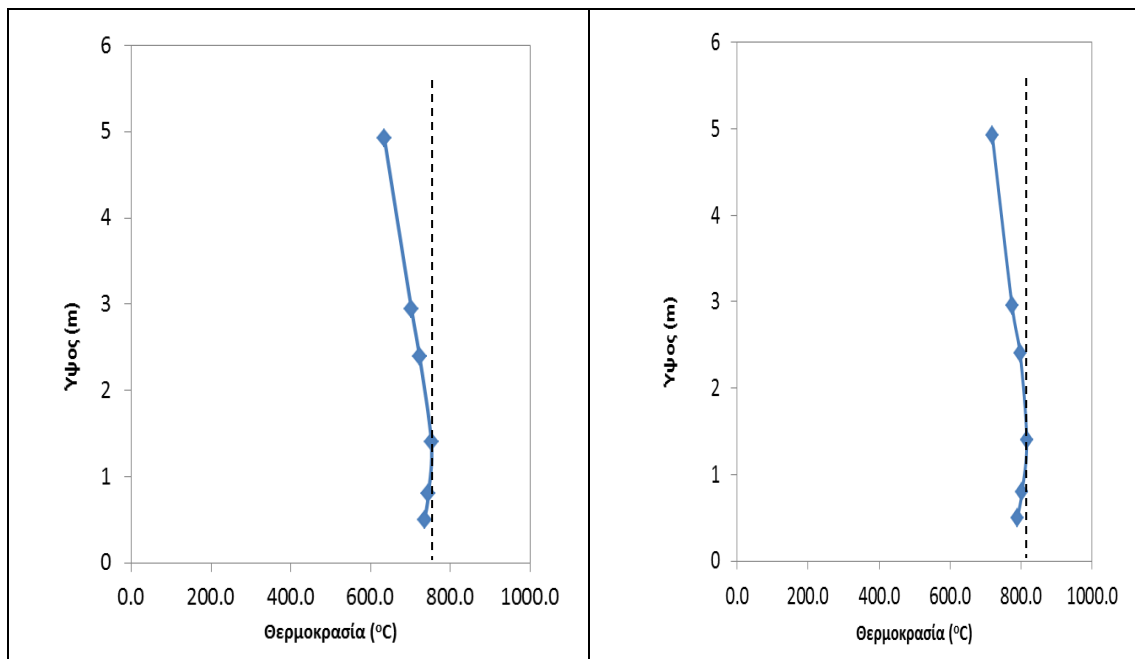


Εικόνα 5-7: Θερμοκρασία στη βαλβίδα τύπου L συναρτήσεϊ του χρόνου

Η εξασφάλιση της ομοιόμορφης θέρμανσης του αντιδραστήρα είναι απαραίτητη για την αξιοπιστία των πειραμάτων και των μετρήσεων. Η καταγραφή των θερμοκρασιών καθ' ύψος του ανοδικού σωλήνα σε γνωστές θέσεις μας επιτρέπει τη σχεδίαση του θερμοκρασιακού προφίλ του αντιδραστήρα για διαφορετικές καταστάσεις αεριοποίησης. Στις εικόνες 5-8 και 5-9 φαίνονται τα διαγράμματα τριών θερμοκρασιών συναρτήσεϊ του χρόνου για πείραμα ιτιάς με αδρανές υλικό ολιβίνη (μπλε, κόκκινο: βάση ανοδικού σωλήνα, πράσινο: κορυφή ανοδικού σωλήνα) και της θερμοκρασίας συναρτήσεϊ του ύψους από τη βάση του ανοδικού σωλήνα για πείραμα ιτιάς με αδρανές υλικό χαλαζιακή άμμο, αντίστοιχα.



Εικόνα 5-8: Σταθερές θερμοκρασιακές καταστάσεις στους 750 και 800 °C



α. T_{gasif}=750 °C

β. T_{gasif}=800 °C

Εικόνα 5-9: Θερμοκρασιακό προφίλ καθ' ύψος του ανοδικού σωλήνα για τις θερμοκρασίες αεριοποίησης που εξετάστηκαν (πείραμα ιτιάς)

6 Πειραματικά αποτελέσματα

Τα πειράματα που εκτελέστηκαν μπορούν να χωριστούν σε δύο κύριες ομάδες. Η πρώτη ομάδα πειραμάτων αφορά στη σύγκριση της αεριοποίησης (ποιότητα αερίου σύνθεσης, πίσσεις) των υπολειμμάτων, μετά την εξαγωγή του ελαίου, της γιατρόφα και του ηλιάνθου σε σχέση με την ιτιά για δύο διαφορετικά αδρανή υλικά. Η δεύτερη ομάδα πειραμάτων εστιάζει στην επίδοση του επεξεργασμένου, πυρωμένου ολιβίνης κατά την αεριοποίηση των παραπάνω καυσίμων, σε σχέση με τα δύο αδρανή υλικά της πρώτης σειράς πειραμάτων. Πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις των αδρανών υλικών και της τέφρας των καυσίμων πριν και μετά τη διεργασία της αεριοποίησης βάσει των δειγμάτων που συλλέχθηκαν από διαφορετικά τμήματα του αντιδραστήρα.

6.1 Πρώτη σειρά πειραμάτων: Σύγκριση αεριοποίησης των cakes ηλιάνθου και γιατρόφας (μετά την εξαγωγή του ελαίου) σε σχέση με την ιτιά σε ρευστοποιημένη κλίση ανακυκλοφορίας

Πίνακας 6.1: Χαρακτηριστικά πρώτης σειράς πειραμάτων

Αεριοποιητής	Ρευστοποιημένη κλίση ανακυκλοφορίας
Ισχύς (kW_{th})	100
Καύσιμα (βιομάζα)	Ηλιάνθος, Γιατρόφα, Ιτιά
Αδρανή υλικά	Ολιβίνης, Χαλαζιακή άμμος
Μέσο αεριοποίησης	Αέρας
Λόγος αέρα καύσης	0.3
Πίεση διεργασίας (atm)	1
Θερμοκρασία αεριοποίησης (°C)	750, 800

Κάθε πείραμα διήρκεσε κατά περίπτωση 12-15 ώρες και κάθε σταθερή θερμοκρασιακή κατάσταση 6-8 ώρες.

Πίνακας 6.2: Παροχές αέρα και αζώτου για κάθε καύσιμο

Παροχή (NL/min)	Ηλιάνθος	Γιατρόφα	Ιτιά
Αέρας στον ανοδικό σωλήνα (V_{riser})	90	130	137
Αέρας στο πρώτο σιλό (V _{feeder})	40	60	50
Αζώτου στην L-Valve (V_{L-VALVE})	50	40	45

Ο πίνακας 6.3 παρουσιάζει συγκεκρωτικά όλα τα αποτελέσματα των 6 πειραμάτων και των 12, συνολικά, καταστάσεων σταθερής θερμοκρασίας (steady states).

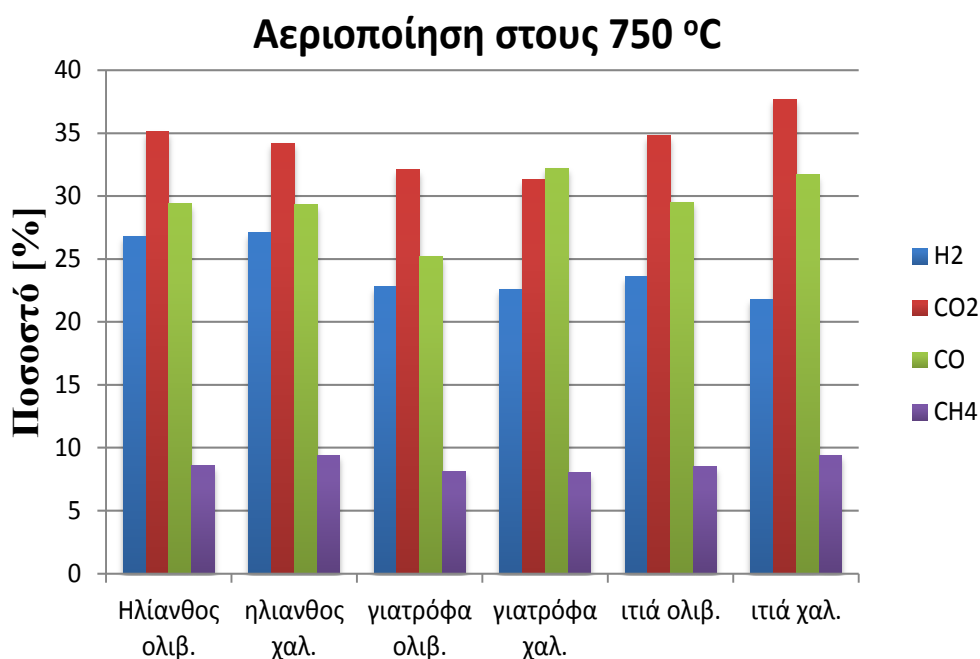
Πίνακας 6.3: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πρώτης σειράς πειραμάτων

Δοκιμή	A		B		C		D		E		F	
Κατάσταση	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Καύσιμο	ηλίανθος		ηλίανθος		γιατρόφα		γιατρόφα		ιτιά		ιτιά	
Αδρανές υλικό	ολιβίνης		Χαλ. άμμος		ολιβίνης		Χαλ. άμμος		ολιβίνης		Χαλ. άμμος	
Παροχή μάζας [kg/h]	6.8		6.8		7.8		7.8		8.0		8.0	
Εισερ. τέφρα [kg]	0.63		0.63		0.65		0.65		0.19		0.19	
Σταθ. κατάσταση [h]	8	7	4	7	6	6	7	7	7	7	6	8
Θερμοκρασία αεριοπ. [°C]	750	800	750	800	750	800	750	800	750	800	750	800
Μέσο αεριοπ.	αέρας		αέρας		αέρας		αέρας		αέρας		αέρας	
Παροχή αέρα [m _N ³ /h]	7.8	7.8	7.8	7.8	11.4	11.4	11.4	11.4	11.22	11.22	11.22	11.22
u _s πριν την τροφ. βιομ (m/s).	1.1	1.5	1.1	1.5	1.6	2.1	1.6	2.1	1.64	2.15	1.64	2.15
u _s μετά την τροφ. βιομ. (m/s)	3.2	3.5	3	3.2	3.6	4.3	3.7	4.0	4.0	4.6	3.8	4.3
Λόγος αέρα καύσης [λ]	0.3		0.3		0.3		0.3		0.3		0.3	
Σύσταση αερίου[vol.%_{a,b}]							Χωρίς άζωτο					
H ₂	26.8	28.6	27.1	28.4	22.8	26.5	22.6	25.2	23.6	25.5	21.8	22.4
CO ₂	35.1	29.9	34.2	29.8	32.1	30.2	31.3	28.7	34.8	30.3	37.7	35.2
CO	29.4	33.1	29.3	36	25.2	34.2	32.2	36.9	29.5	35.1	31.7	33.7
CH ₄	8.6	8.2	9.4	8.4	8.1	6.8	8.0	8.4	8.5	7.8	9.4	8.7
Πίσεις[g/m_N³]	9.5	2.6	10.8	4.8	4.5	3.5	7.6	4.8	5.3	2.2	6.8	3
Υγρασία[kg/h]	1.7	1.4	2.1	1.8	3.4	3.2	3.3	3	1.6	1.5	2.2	1.6
H ₂ στην υγρασία της βιομ. [kg/h]	0.07	0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.07	0.07	0.07
H ₂ σαν συστατικό βιομ. (d.b) [kg/h]	0.32	0.32	0.32	0.32	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.36	0.36	0.36
H ₂ στις πίσεις/εισερχ. H ₂ [%]	2.7	0.6	2.9	1.3	1.05	0.9	1.7	1.4	1.6	0.75	1.7	0.85
C στις πίσεις/ εισερχ. C [%]	4.8	1.1	5.1	2.2	1.9	1.7	3.1	2.5	2.4	1.08	2.53	1.3
C στην ιπτ. τέφρα/εισερχ. C [%]	14.7	10.3	15	8.7	17.8	11.6	14.2	8.8	14.3	8.5	3.3	2.5
Ιπτ. τέφρα από το 2 ^ο κυκλώνα [kg]	1.65		2.53		3.2		3.45		1.35		1.82	
CCE [%]	80.1	88.5	67.2	72.3	75	78.1	75	77.5	78	83	78	84
LHV [MJ/m _N ³]	3.65	4.2	3.4	3.5	2.6	3.0	2.46	2.6	3.3	3.7	3.2	3.7
CGE [%]	70	86	50	60	65	74	63	72	74.6	86.5	62	69
Παραγ. αέριο [m _N ³ /h]	14.87	15.61	13.86	14.34	16.83	18.31	17.49	18.04	18.57	19.28	16.59	16.74

6.1.1 Επίδραση της θερμοκρασίας και του αδρανούς υλικού στη σύνθεση του παραγόμενου αερίου

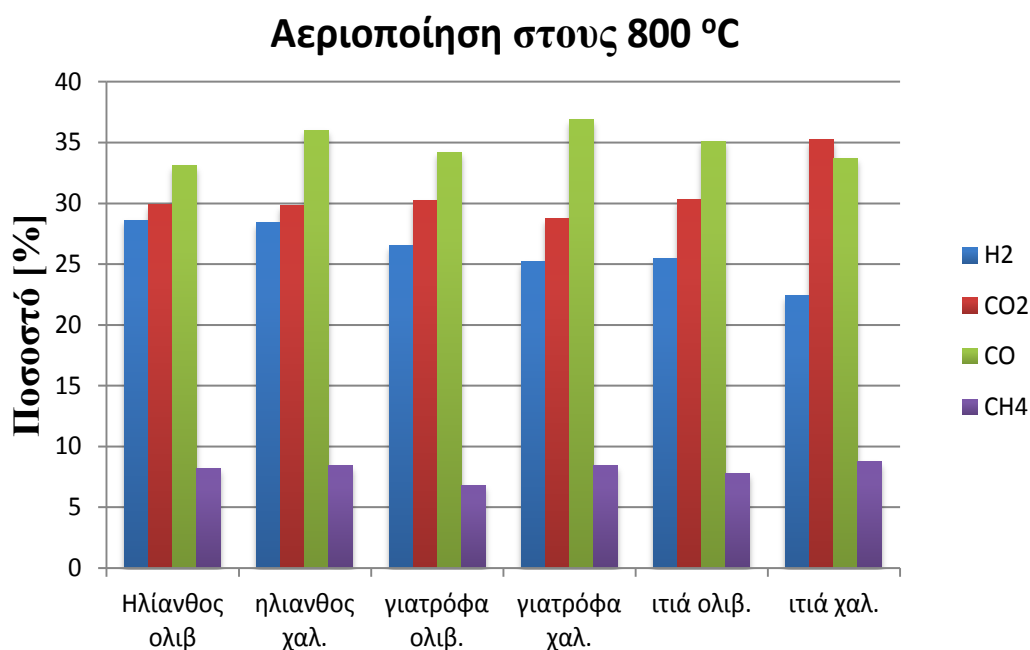
Προκειμένου να παρουσιαστούν συγκρίσιμα αποτελέσματα, η σύνθεση του αερίου υπολογίστηκε απαλείφοντας το ποσοστό του αζώτου από όλες τις τιμές (nitrogen free basis). Παρατηρήθηκε σχετική διακύμανση στα αποτελέσματα μεταξύ των διαφορετικών καυσίμων. Όπως φαίνεται και στο συγκεντρωτικό πίνακα, η μέση παραγωγή υδρογόνου είναι υψηλότερη στους 800 °C σε σχέση με τους 750 °C σε όλες τις περιπτώσεις. Η μέγιστη παραγωγή H₂ παρατηρείται όταν ο ηλίανθος χρησιμοποιείται ως καύσιμο και ο ολιβίνης σαν αδρανές υλικό. Το ποσοστό του υδρογόνου στην περίπτωση αυτή είναι 28.6 %, ενώ για τη γιατρόφα 26.5 %. Και οι δύο τιμές είναι μεγαλύτερες σε σχέση με την αντίστοιχη της ιτιάς (25.5 %) για τις ίδιες συνθήκες όσον αφορά τόσο το αδρανές υλικό όσο και τη μέση θερμοκρασία αεριοποίησης. Στις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκε χαλαζιακή άμμος, χαμηλότερες συγκεντρώσεις H₂ μετρήθηκαν. Συγκεκριμένα, το ποσοστό του H₂ για τον ηλίανθο και τη γιατρόφα στους 800 °C είναι 28.4 % και 25.2 %, αντίστοιχα. Στους 750 °C, η καλύτερη παραγωγή H₂ παρατηρήθηκε από τον ηλίανθο με χαλαζιακή άμμο σαν αδρανές υλικό και η χειρότερη από την ιτιά (21.8 %) για το ίδιο αδρανές υλικό. Το ποσοστό για τη γιατρόφα με ολιβίνη ήταν 22.8 % και με χαλαζιακή άμμο 22.6 %.

Σε όλες τις δοκιμές, υπήρχε παραγωγή νερού (H₂O), όπως αναμένεται σύμφωνα με τις αντιδράσεις της αεριοποίησης. Η παροχή του νερού στην έξοδο ισούται με 3-6 φορές το άθροισμα των παροχών εισόδου του H₂ μέσω του καυσίμου (καθαρή σύσταση σε υδρογόνο και υγρασία) και της υγρασίας του αέρα. Η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 750 στους 800 °C συνετέλεσε στη μείωση της παραγόμενης υγρασίας.



Εικόνα 6-1: Σύσταση αερίου σύνθεσης στους 750 °C

Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) είναι ένα ακόμη κύριο προϊόν της αεριοποίησης και ειδικά όταν το αέριο σύνθεσης αξιοποιείται για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Ο λόγος H₂/CO χρησιμοποιείται για να δείξει τη συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας των δύο αερίων. Στους 750 °C, η μέση τιμή του λόγου για τον ηλιάνθο, τη γιατρόφα και την ιτιά είναι 0.91, 0.80 και 0.74 αντίστοιχα, ενώ στους 800 °C μειώνεται σε 0.83, 0.73 και 0.71. Η παραγωγή CO της γιατρόφας ήταν αξιοσημείωτη, αφού η συγκέντρωση στους 800 °C με ολιβίνη ήταν 34.2 % και με χαλαζιακή άμμο 36.9 %. Παρατηρήθηκε ότι σε κάθε ένα από τα δύο θερμοκρασιακά επίπεδα, ο λόγος H₂/CO είναι μεγαλύτερος όταν ο ολιβίνης είναι το αδρανές υλικό. Οι επιδόσεις των καυσίμων θα μπορούσαν να είναι καλύτερες σε πολλές περιπτώσεις που η ιπτάμενη τέφρα είχε υψηλό ποσοστό άνθρακα και ως αποτέλεσμα, το εξανθράκωμα που παρέμενε εντός του αντιδραστήρα υπέστη αεριοποίηση με μεγαλύτερο πραγματικό λόγο αέρα καύσης. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η αεριοποίηση της γιατρόφας με ολιβίνη.



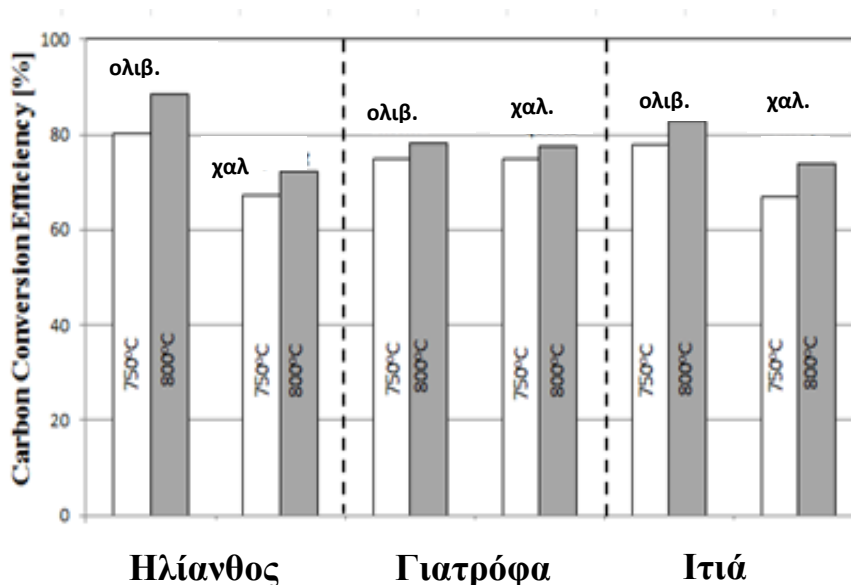
Εικόνα 6-2: Σύσταση αερίου σύνθεσης στους 800 °C

Σχετικά με τις περιεκτικότητες του μεθανίου (CH₄) και του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), αυτές τείνουν να μειώνονται με αύξηση της θερμοκρασίας. Όπως παρατηρήθηκε, στις χαμηλές θερμοκρασίες, η παραγωγή CO₂ ευνοείται σε σχέση με τις υψηλότερες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ένα σημαντικό ποσοστό του άνθρακα δεν περνάει στην αέρια φάση. Σαν αποτέλεσμα, το εξανθράκωμα παρασύρεται έξω από τη ρευστοποιημένη κλίνη. Στο συγκεντρωτικό πίνακα φαίνεται η ποσότητα του εξανθρακώματος που παρασύρθηκε έξω από τον αντιδραστήρα με την ιπτάμενη τέφρα. Οι χαμηλότερες εκπομπές CO₂ σημειώθηκαν με ολιβίνη σαν αδρανές υλικό κατά την αεριοποίηση του ηλιάνθου στους 800 °C (29.9 %), ποσοστό πολύ κοντινό σε σύγκριση με αυτό της γιατρόφας, κάτω από τις ίδιες συνθήκες (30.2 %). Οι εκπομπές CO₂ με γιατρόφα και χαλαζιακή άμμο είναι επίσης οι χαμηλότερες ανάμεσα σε όλα τα καύσιμα, τόσο στους 750 όσο και στους 800 °C, με ποσοστά 31.3

και 28.7 %, αντίστοιχα. Αυτή η αλλαγή στη σύνθεση του αερίου μεταξύ ολιβίνη και χαλαζιακής άμμου οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην αντίδραση μετατόπισης (CO shift reaction). Από τη βιβλιογραφία προκύπτει ότι ο σίδηρος (Fe) δρα σαν καταλύτης για τη συγκεκριμένη αντίδραση [73, 74]. Η διαφορετική συμπεριφορά των αερίων που παρήχθησαν στις χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να αποδοθεί στη διακύμανση του ρυθμού αντίδρασης του εξανθρακώματος, ενώ στις υψηλότερες θερμοκρασίες, στην αποσύνθεση βαρύτερων μοριακών ενώσεων [75].

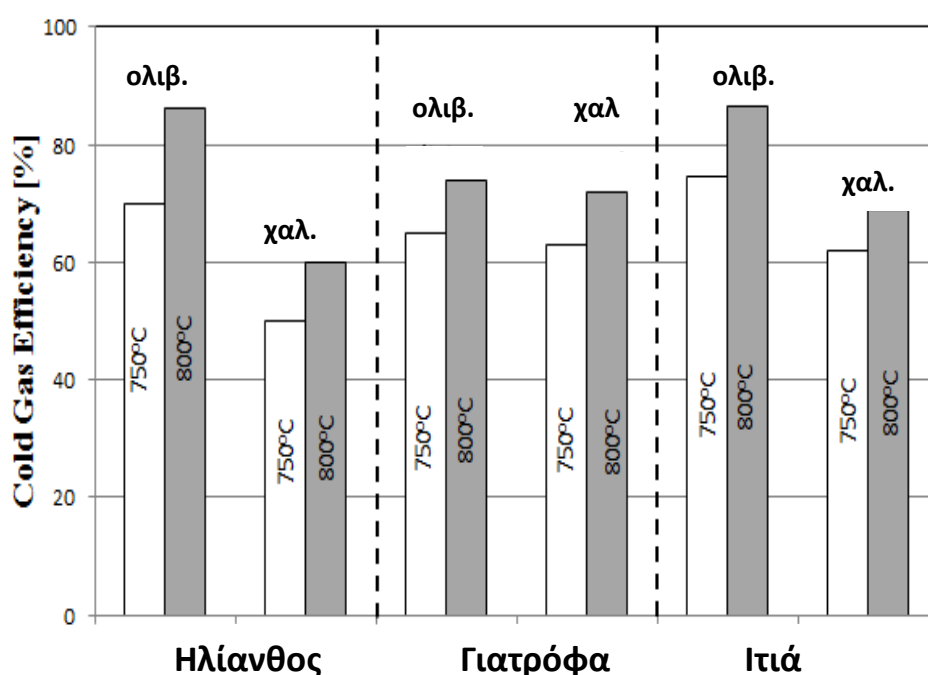
6.1.2 CCE%, CGE% και θερμογόνος δύναμη (LHV) του παραγόμενου αερίου

Οι συνθήκες λειτουργίας επίσης επηρεάζουν σημαντικά τους δείκτες CCE%, CGE% και τη θερμογόνο δύναμη του αερίου σύνθεσης. Γενικότερα αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της παραγόμενης ποσότητας αερίου προϊόντος. Τα αποτελέσματα των παραμέτρων λειτουργίας στα CCE%, CGE% και LHV για τον ηλιάνθο, τη γιατρόφα και την ιτιά φαίνονται στο συγκεντρωτικό πίνακα. Στα διαγράμματα των εικόνων 6-3 και 6-4 παρουσιάζονται οι δείκτες CCE% και CGE% για όλες τις σταθερές καταστάσεις των 6 πειραμάτων. Από το συγκεντρωτικό πίνακα είναι ορατό πως αύξηση της θερμοκρασίας επέφερε βελτίωση και των τριών μεγεθών. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία και με άλλες ερευνητικές εργασίες [62, 64, 76, 77]. Επίσης, παρατηρείται πως τα καλύτερα αποτελέσματα για όλα τα μεγέθη αυτά προήλθαν κατά την αεριοποίηση του ηλιάνθου. Για παράδειγμα, υπό τις ίδιες συνθήκες ($\lambda=0.3$, $T_{\text{gasif}}=800\text{ }^{\circ}\text{C}$, αδρανές υλικό: ολιβίνης), οι τιμές της LHV για ηλιάνθο, γιατρόφα και ιτιά είναι 4.2, 3.0 και 3.7 MJ/m_N^3 , αντίστοιχα. Μεταξύ των αδρανών υλικών φαίνεται πως ο ολιβίνης υπερτερεί της χαλαζιακής άμμου όσον αφορά στην κατανομή των συστατικών του αερίου σύνθεσης, κάτι που οφείλεται στις καταλυτικές του ιδιότητες, οι οποίες εκτός των άλλων συντελούν και στη μείωση των πιεσών (βλέπε και επόμενη ενότητα).



Εικόνα 6-3: Διάγραμμα CCE% για όλες τις καταστάσεις αεριοποίησης

Φυσικά, οι διαφορετικές επιφανειακές ταχύτητες κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης παίζουν σημαντικό ρόλο στη μετατροπή του άνθρακα (CCE%) και ως αποτέλεσμα στον CGE%. Έτσι, χαμηλότερη ταχύτητα u_s στα πειράματα της γιατρόφας και της ιτιάς θα οδηγούσε σε λιγότερες διακυμάνσεις των αποτελεσμάτων μεταξύ των διαφορετικών καυσίμων. Από το συγκεντρωτικό πίνακα συμπεραίνεται πως χαμηλότερη τιμή του λόγου της επιφανειακής ταχύτητας μετά την είσοδο της βιομάζας προς την επιφανειακή ταχύτητα πριν την εκκίνηση του κοχλίου τροφοδοσίας ($u_{s,after}/u_{s,before}$) συνετέλεσε σε μικρότερη παραγόμενη ποσότητα αερίου. Η επιφανειακή ταχύτητα εξαρτάται σημαντικά από την παροχή βιομάζας στον αντιδραστήρα. Από τα δοκιμαστικά πειράματα αεριοποίησης προέκυψε το συμπέρασμα πως για να επιτευχθεί μεγαλύτερος βαθμός μετατροπής του άνθρακα, θα πρέπει ο αεριοποιητής να λειτουργεί με μια παροχή βιομάζας στο εύρος 7-9 kg/h. Σε όλα τα πειράματα αεριοποίησης, ο κοχλίας τροφοδοσίας ρυθμίστηκε στις ελάχιστες δυνατές στροφές ανά λεπτό στις οποίες μπορούσε να διασφαλιστεί σταθερός ρυθμός παροχής μάζας.



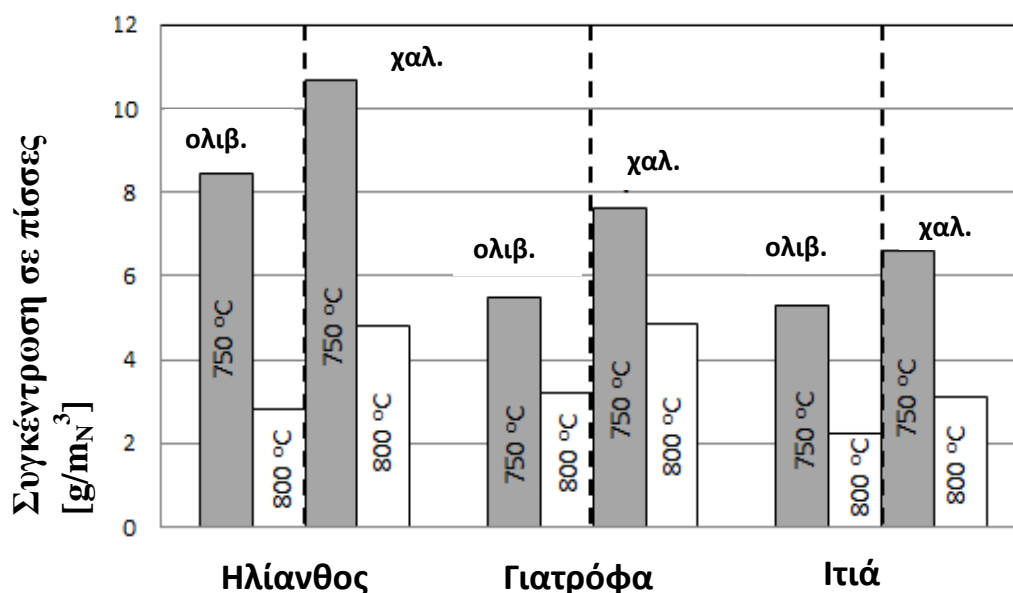
Εικόνα 6-4: Διάγραμμα CGE% για όλες τις καταστάσεις αεριοποίησης

6.1.3 Παράμετροι αεριοποίησης στο σχηματισμό/μείωση των πισσών

Οι δειγματοληψίες των πισσών πραγματοποιήθηκαν κάθε 2 ώρες σύμφωνα με το πρωτόκολλο CEN BT/TF 143 (Tar protocol), με την προϋπόθεση ότι επικρατούσαν σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και παραγωγής αερίου κατά τη διάρκειά τους. Η συγκέντρωση σε πίσσες για τον ηλίανθο, τη γιατρόφα και την ιτιά φαίνονται στο διάγραμμα της εικόνας 6-5. Η συνολική ποσότητα πισσών που παράχθηκε μειώθηκε με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 750 στους 800 °C σε όλες τις περιπτώσεις. Εξαιτίας των διαφορετικών ιδιοτήτων των καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν (π.χ. σύσταση τέφρας, πτητικών κ.α), η συνολική ποσότητα πισσών που μετρήθηκε κατά

την αεριοποίηση της ιτιάς ήταν χαμηλότερη σε σχέση με τη γιατρόφα και τον ηλίανθο. Το χαμηλότερο και υψηλότερο περιεχόμενο σε πίσσες για την ιτιά ήταν 2.2 και 6.8 g/m_N³ και μετρήθηκαν σε θερμοκρασίες 800 °C με ολιβίνη και 750 °C με χαλαζία, αντίστοιχα.

Η υψηλότερη συγκέντρωση σε πίσσες στο αέριο σύνθεσης μετρήθηκε για τον ηλίανθο με χαλαζιακή άμμο σαν αδρανές υλικό (10.8 g/m_N³). Η καλύτερη επίδοση του ηλίανθου ήταν με ολιβίνη σαν αδρανές υλικό στους 800 °C (2.6 g/m_N³). Για τη γιατρόφα, υπό τις ίδιες συνθήκες, μετρήθηκε μέγιστη και ελάχιστη περιεκτικότητα 7.6 και 3.5 g/m_N³.



Εικόνα 6-5: Συγκέντρωση πισσών στο αέριο σύνθεσης

Αν κάνουμε την υπόθεση πως ο χημικός τύπος που προσεγγίζει επαρκώς τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες είναι C_nH_n, τα ποσοστά του υδρογόνου και του άνθρακα που κατέληξαν σε αυτούς φαίνονται στο συγκεντρωτικό πίνακα. Προκύπτει το συμπέρασμα ότι η περιεκτικότητα σε πίσσες όταν χρησιμοποιείται ολιβίνης σαν αδρανές υλικό είναι μικρότερη σε σχέση με τη χαλαζιακή άμμο. Αν θέσουμε σαν επίπεδο αναφοράς τη συγκέντρωση της ιτιάς σε πίσσες, ο πίνακας που ακολουθεί συγκρίνει όλες τις διαφορετικές μετρήσεις.

Πίνακας 6.4: Ποσοστία διαφορά της συγκέντρωσης πισσών ηλίανθου και γιατρόφας σε σχέση με την ιτιά

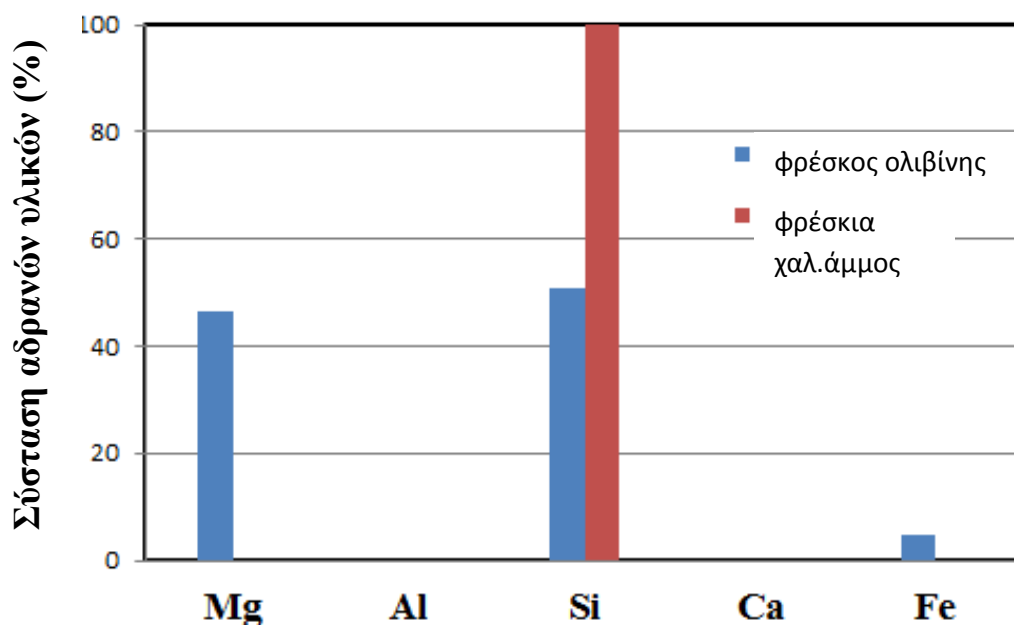
	Ηλίανθος (συγκριτικά με την ιτιά)	Γιατρόφα (συγκριτικά με την ιτιά)
Ολιβίνης/750°C	+44%	-18%
Ολιβίνης/800°C	+18%	+37%
Χαλ.άμμος/750°C	+37%	+10%
Χαλ.άμμος/800°C	+37.5%	+37%

Εκτός της έρευνας που διεξάγεται για την επίδραση σιδηρούχων ενώσεων στη μείωση των πισσών, εξετάζονται και άλλες μέθοδοι επεξεργασίας των αδρανών υλικών με σκοπό τη βελτίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων τους (calcination, impregnation) [78-81].

6.1.4 Ανόργανα συστατικά

Τα ανόργανα συστατικά (τέφρα) εισέρχονται στον αντιδραστήρα μαζί με την οργανική ύλη. Παρά το γεγονός ότι δεν συμμετέχουν άμεσα στην παραγωγή του αερίου σύνθεσης κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων αεριοποίησης, διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη διεργασία αφού οριοθετούν τη θερμοκρασία λειτουργίας ώστε να αποτραπεί η δημιουργία συσσωματωμάτων και τελικά, η απορευστοποίηση της κλίνης σωματιδίων.

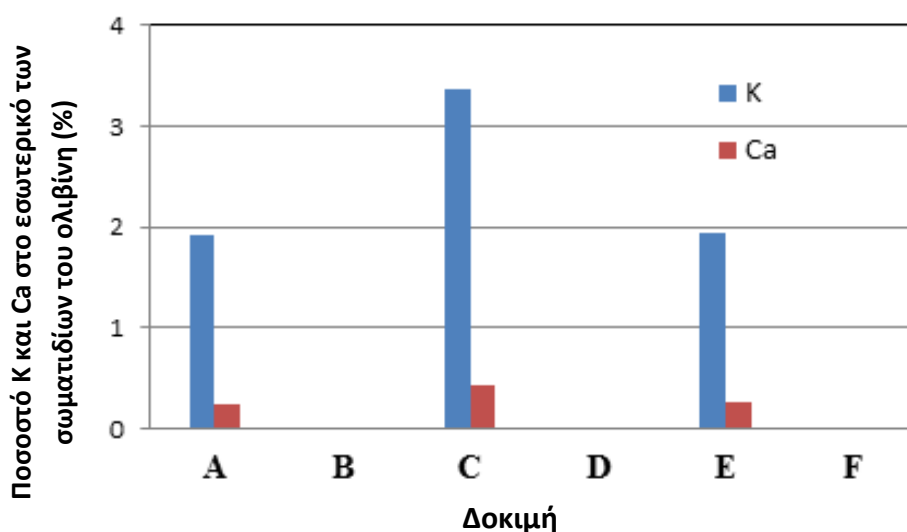
Η ανάλυση της τέφρας μπορεί να προσδιορίσει το ποσοστό κάθε ανόργανου συστατικού στο καύσιμο. Στον πίνακα 5.2 φαίνεται η συγκέντρωση όλων των ανόργανων συστατικών. Μετά το τέλος των πειραμάτων και αφότου η εγκατάσταση είχε ψυχθεί με άζωτο, συλλέχθηκε αδρανές υλικό από το κάτω μέρος του ανοδικού σωλήνα.. Τα δείγματα αναλύθηκαν μέσω SEM/EDS. Κάποια από τα πιο αντιπροσωπευτικά και επεξηγηματικά SEMs αναλύονται στις επόμενες παραγράφους. Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις SEM/EDS σε φρέσκο αδρανές υλικό (πριν χρησιμοποιηθεί στον αντιδραστήρα) έτσι ώστε να υπολογιστεί η σύστασή του σε ανόργανα συστατικά. Στο διάγραμμα της εικόνας 6-6 παρουσιάζεται η σύσταση του ολιβίνης και της χαλαζιακής άμμου σε ανόργανα συστατικά.



Εικόνα 6-6: Σύσταση αδρανών υλικών

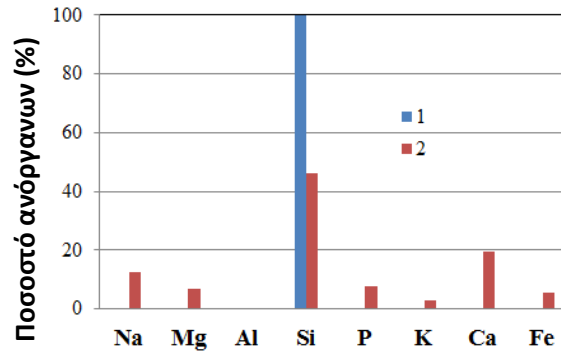
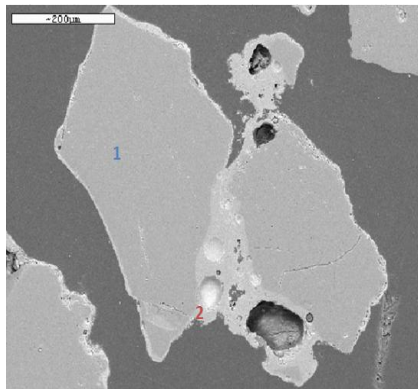
Το συμπέρασμα που προέκυψε από τις αναλύσεις ήταν ότι η σύσταση στο κέντρο των σωματιδίων της χαλαζιακής άμμου παρέμεινε αναλλοίωτη μετά από 15 ώρες πειραμάτων. Αντίθετα, παρατηρήθηκε ότι η σύσταση στο κέντρο των σωματιδίων του

ολιβίνη άλλαξε, καθώς κάλιο (K) εντοπίστηκε στο εσωτερικό τους. Ρωγμές στην επιφάνεια των σωματιδίων συνετέλεσαν στη μεταφορά αυτή. Οι αναλύσεις SEM υποδεικνύουν επίσης το σχηματισμό μικρών συσσωματωμάτων μεταξύ κόκκων χαλαζιακής άμμου και ασβεστίου (Ca) που περιέχεται στην τέφρα. Όπως φαίνεται, ένα στρώμα ασβεστίου σχηματίστηκε στην εξωτερική επιφάνεια των κόκκων. Ο σχηματισμός των στρωμάτων ασβεστίου ήταν πολύ πιο εμφανής στην περίπτωση του ηλιάνθου, κάτι που μπορεί να αποδοθεί στο μεγαλύτερο περιεχόμενο του καυσίμου σε ασβέστιο. Τα μικρά αυτά συσσωματώματα ευνοήθηκαν και εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων πυριτίου, καλίου και ασβεστίου στην τέφρα του ηλιάνθου, καθώς γενικότερα η πυριτούχα και αλκαλική τέφρα μπορεί να λιώσει σε υψηλές θερμοκρασίες, εγκλωβίζοντας κόκκους αδρανούς υλικού [59]. Έτσι, για να αποφεύγονται εκτεταμένα προβλήματα δημιουργίας συσσωματωμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιούνται ειδικά προσθετικά [82]. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων EDS που δείχνουν τη μεταφορά καλίου και ασβεστίου στο κέντρο των σωματιδίων του ολιβίνη παρουσιάζονται στο διάγραμμα της εικόνας 6-7.



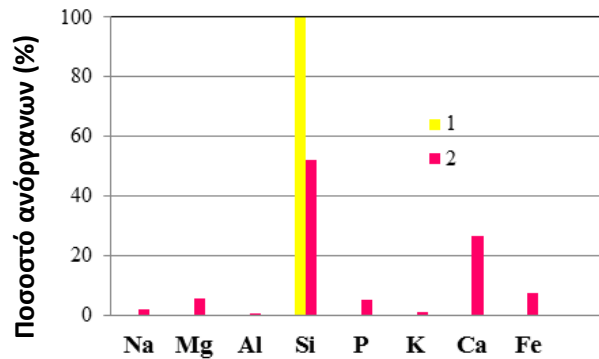
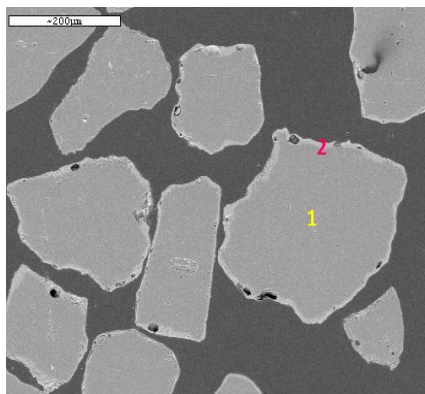
Εικόνα 6-7: Ποσοστό των K και Ca στο εσωτερικό των σωματιδίων του ολιβίνη

Στην εικόνα 6-8 φαίνονται συσσωματώματα που δημιουργήθηκαν κατά την αεριοποίηση του ηλιάνθου με χαλαζιακή άμμο. Η τάση του συγκεκριμένου αδρανούς υλικού προς το φαινόμενο αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα άλλων ερευνητών. Οι Fryda et al [59] ανέφεραν την εμφάνιση συσσωματωμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες κατά την αεριοποίηση του γιγαντιαίου καλαμιού (Giant Reed) και του υπολείμματος σόργου (Sorghum bagasse) σε ατμοσφαιρική, αναβράζουσα ρευστοποιημένη κλίνη, στους 790 και 810 °C, αντίστοιχα. Οι Ergudenler et al [83] ανέφεραν ότι η ρευστοποιημένη κλίνη από χαλαζιακή άμμο εμφάνισε συνενωμένα σωματίδια με την παρουσία τέφρας από υπόλειμμα σιταριού. Το φαινόμενο του σχηματισμού στρώσης πλούσιας σε ασβέστιο στην περιφέρεια των σωματιδίων του χαλαζία παρατηρήθηκε σε όλα τα πειράματα. Στην εικόνα 6-9 φαίνεται μια φωτογραφία SEM των σωματιδίων της χαλαζιακής άμμου ύστερα από 12 ώρες αεριοποίησης με καύσιμο τη γιαιτρόφα.

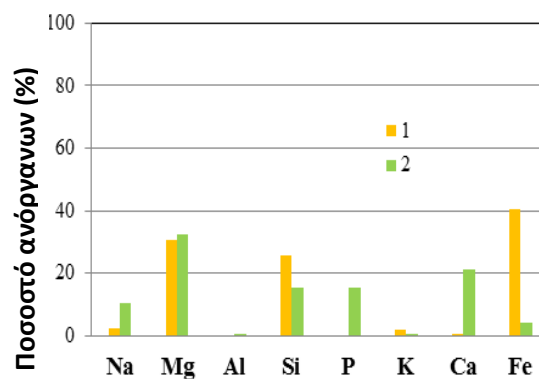
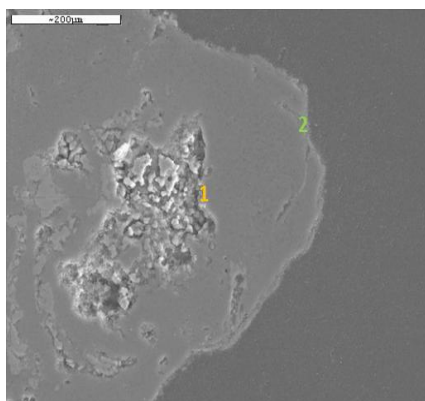


Εικόνα 6-8: SEM/EDS σωματιδίων χαλ. άμμου μετά την αεριοποίηση ηλιανθου

Στα διαγράμματα που έχουν επισυναφθεί φαίνεται η ανάλυση EDS στα σημειωμένα σημεία και γίνεται ορατή η μεταφορά του καλίου στο εσωτερικό των σωματιδίων του ολιβίνη. Όπως δείχνει και το γράφημα της εικόνας 6-10 το φαινόμενο αυτό επαναλήφθηκε στο σύνολο των πειραμάτων με ολιβίνη.



Εικόνα 6-9: SEM/EDS σωματιδίων χαλ. άμμου μετά την αεριοποίηση γιατρόφας



Εικόνα 6-10: SEM/EDS σωματιδίων ολιβίνη μετά την αεριοποίηση ηλιανθου

Πίνακας 6.5: Συγκέντρωση ανόργανων συστατικών στη συλλεχθείσα τέφρα

Δοκιμή	A	B	C	D	E	F
Καύσιμο	Ηλιάνθος	Ηλιάνθος	Γιατρόφα	Γιατρόφα	Ιτιά	Ιτιά
Αδρανές υλικό	Ολιβίνης	Χαλ. άμμος	Ολιβίνης	Χαλ. άμμος	Ολιβίνης	Χαλ. άμμος
% στην ιπτ. τέφρα						
Al	1.2	2.14	1.27	1.36	1.05	1.3
Ca	10.1	11.67	7.83	6.31	13.4	14.62
Fe	2.06	0.63	2.51	0.62	1.95	0.52
P	3.59	4.57	6.35	5.84	0.03	0.04
K	6.61	7.85	13.3	14.88	3.2	4.6
Mg	16.03	12.76	16.93	12.83	16.42	12.34
Na	0.18	0.35	0.17	0.18	0.06	0.08
Si	7.85	5.69	5.43	7.58	7.21	6.35
S	2.02	2.98	1.56	1.71	0.03	0.05

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης από το δεύτερο κυκλώνα ζυγίστηκαν και αναλύθηκαν μέσω των μεθόδων XRF και TGA ώστε να εκτιμηθεί η κατάληξη των ανόργανων συστατικών που εισήλθαν στον αντιδραστήρα και περιέχονται στα σωματίδια που απομακρύνθηκαν από αυτόν, αλλά και το συνολικό ποσοστό της τέφρας σε αυτά. Για όλα τα πειράματα υπήρχε οργανωμένος σχεδιασμός της δειγματοληψίας της ιπτάμενης τέφρας προκειμένου τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα, τουλάχιστον όσον αφορά στις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα. Ο πίνακας 6.5 παρουσιάζει την συγκέντρωση των βασικών ανόργανων συστατικών στην ιπτάμενη τέφρα, ενώ ο πίνακας 6.6 τον % λόγο της μάζας κάθε ανόργανου συστατικού σ' αυτή προς την συνολική του εισερχόμενη μάζα. Εξαιτίας του γεγονότος ότι η δειγματοληψία μετά το δεύτερο κυκλώνα είναι αδύνατη, ο υπολογισμός του ισοζυγίου των συστατικών της τέφρας στο σύστημα θα είναι ανακριβής.

Παρ' όλα αυτά, ο πίνακας 6.6 δείχνει πως ένα μεγάλο ποσοστό των εισερχόμενων K, Ca, P, Al, Na και S συγκεντρώνεται μέσα στον αντιδραστήρα, επιπρόσθετα στην αρχική ποσότητα αδρανούς υλικού. Οι αναλύσεις SEM/EDS επιβεβαιώνουν πως ένα ποσοστό των K και Ca δεσμεύθηκε από το υλικό της κλίνης, αν και το μεγαλύτερο ποσοστό της τέφρας ήταν ελεύθερο εντός του αντιδραστήρα, σε ανάμιξη με αυτό. Το ποσοστό των Al και S στην ιπτάμενη τέφρα συγκρινόμενο ως προς την είσοδο των συγκεκριμένων συστατικών είναι γενικά υψηλότερο σε σχέση με τα K, Ca, P και Na. Το μέσο ποσοστό των 4 αυτών ανόργανων είναι 25.9 %, 33.4 %, 46.3 % και 30.6 %, αντίστοιχα. Σχετικά με τα ποσοστά των Fe, Mg και Si στην ιπτάμενη τέφρα προς το συνολικό τους ποσοστό, αποτελέσματα μεγαλύτερα του 100 % υπολογίστηκαν. Κάτι τέτοιο είναι απόλυτα δικαιολογημένο αν αναλογιστούμε πως κόκκοι αδρανούς υλικού παρασύρονται εκτός του αντιδραστήρα. Ο ολιβίνης αποτελείται από Fe, Mg και Si,

ενώ το τελευταίο είναι το μοναδικό, σχεδόν, συστατικό της χαλαζιακής άμμου (σε ποσοστό >99% κ.β.).

Πίνακας 6.6: Ποσοστό κάθε ανόργανου που εισήλθε στον αντιδραστήρα στην τέφρα που συλλέχθηκε από το 2^ο κυκλώνα

Δοκιμή	A	B	C	D	E	F
Καύσιμο	Ηλίανθος	Ηλίανθος	Γιατρόφα	Γιατρόφα	Ιτιά	Ιτιά
Αδρανές υλικό	Ολιβίνης	Χαλ. άμμος	Ολιβίνης	Χαλ. άμμος	Ολιβίνης	Χαλ. άμμος
% του εισερχ. στοιχείου στην υπτ. τέφρα						
Al	41.4	57.1	46.4	32.1	51.1	50.0
Ca	18.3	33.3	37.1	25.2	53.1	33.2
Fe ⁱ	123.5	11.3	226.7	33.3	105.1	33.5
P	15.6	24.8	82.8	62.1	0.0	0.0
K	28.5	30.3	30.1	27.1	21.1	18.1
Na	22.2	42.9	28.6	28.9	0.0	0.0
Si ⁱⁱ	130.0	170.0	162.5	183.3	102.7	118.5
S	48.4	78.3	68.2	47.8	42.0	37.5

6.2 Δεύτερη σειρά πειραμάτων: Μελέτη της συμπεριφοράς του πυρωμένου ολιβίνης ως προς την μείωση του περιεχομένου του αερίου σύνθεσης σε πίεσες

Κύριος σκοπός των πειραμάτων της σειράς αυτής είναι ο προσδιορισμός της επίδοσης του πυρωμένου ολιβίνης ως αδρανούς υλικού κατά την αεριοποίηση βιομάζας σε ρευστοποιημένη κλίση ανακυκλοφορίας. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τα αντίστοιχα του ολιβίνης και της χαλαζιακής άμμου. Εκτός από τη σύγκριση των αδρανών υλικών (σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες αεριοποίησης) ως προς την ποιότητα του παραγόμενου αερίου (σύσταση αερίων, περιεκτικότητα σε πίεσες), έγιναν αναλύσεις για το χαρακτηρισμό των αδρανών υλικών και τον προσδιορισμό των αλλαγών στη δομή του ολιβίνης μετά τη θέρμανσή του, όπως περιγράφηκε στο 5^ο κεφάλαιο της διπλωματικής εργασίας.

Πίνακας 6.7: Χαρακτηριστικά δεύτερης σειράς πειραμάτων

Αεριοποιητής	Ρευστοποιημένη κλίση ανακυκλοφορίας
Ισχύς (kW_{th})	100
Καύσιμα (βιομάζα)	Ηλίανθος, Ιτιά
Αδρανή υλικά	Πυρωμένος Ολιβίνης, Ολιβίνης, Χαλαζιακή άμμος
Μέσο αεριοποίησης	Αέρας
Λόγος αέρα καύσης	0.3
Πίεση διεργασίας (atm)	1
Θερμοκρασία αεριοποίησης (°C)	750, 800

Συνοπτικά οι αναλύσεις που έγιναν για τον χαρακτηρισμό του πυρωμένου ολιβίνης είναι:

- Δοκιμή φθοράς (attrition test)
- XRD
- TPR
- SEM/EDS

Κάθε πείραμα διήρκεσε 15-17 ώρες και τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τις παραπάνω αναλύσεις συλλέχθηκαν μετά το τέλος της αεριοποίησης από τον αντιδραστήρα. Ακόμη, για λόγους σύγκρισης, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα των αδρανών υλικών πριν αυτά εισαχθούν στον ανοδικό σωλήνα.

Ο πίνακας 6.8 παρουσιάζει τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τα πειράματα του πυρωμένου ολιβίνης συγκριτικά με τα πειράματα των άλλων δύο αδρανών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν και κατά την 1^η σειρά πειραμάτων.

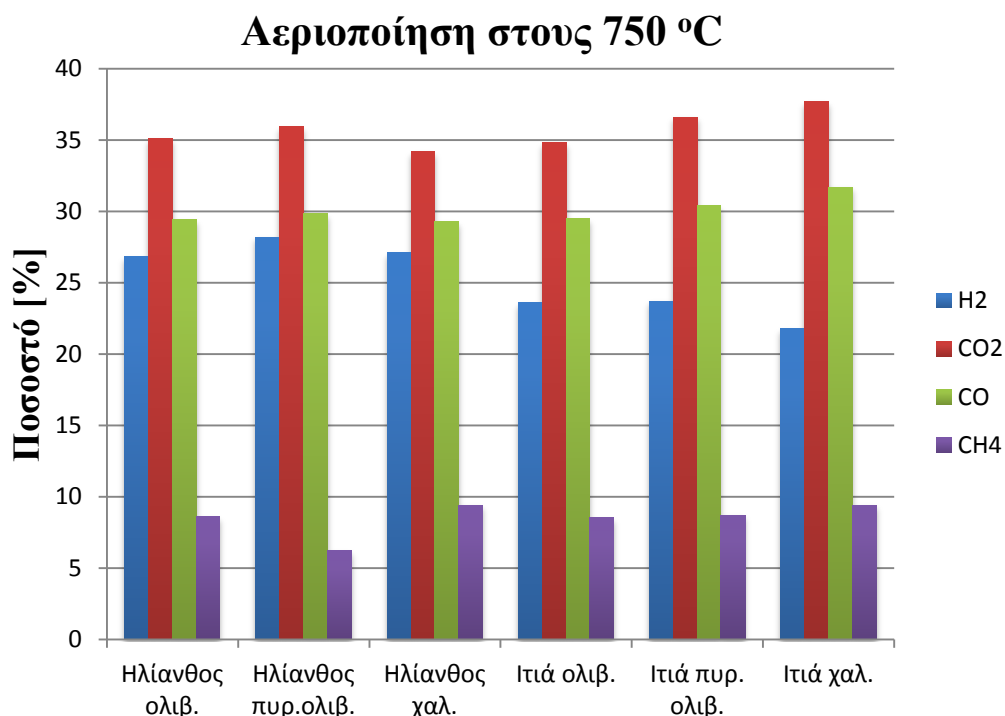
Πίνακας 6.8: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα δεύτερης σειράς πειραμάτων

Δοκιμή	A		B		C		D		E		F	
Κατάσταση	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Καύσιμο	Ηλιανθος		Ηλιανθος		Ηλιανθος		Ιτιά		Ιτιά		Ιτιά	
Αδρανές υλικό	Ολιβίνης		Πυρ. ολιβίνης		Χαλ. άμμος		Ολιβίνης		Πυρ. ολιβίνης		Χαλ. άμμος	
Παροχή μάζας [kg/h]	6.8		6.8		6.8		8.0		8.0		8.0	
Εισερχόμενη τέφρα [kg]	0.63		0.63		0.63		0.19		0.19		0.19	
Σταθερή κατάσταση [h]	8	7	6	6	6	6	7	7	7	7	6	8
Θερμοκρασία αεριοποίησης [°C]	750	800	750	800	750	800	750	800	750	800	750	800
Μέσο αεριοποίησης	αέρας		αέρας		αέρας		αέρας		αέρας		αέρας	
Παροχή αέρα [m _N ³ /h]	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	11.22	11.22	11.22	11.22	11.22	11.22
u _s πριν την έναρξη του καυσίμου	1.1	1.5	1.1	1.5	1.1	1.5	1.64	2.15	1.64	2.15	1.64	2.15
u _s μετά την έναρξη του καυσίμου	3.2	3.5	3.3	3.8	3.6	4.3	4.0	4.6	3.7	4.4	3.8	4.3
Λόγος αέρα καύσης [λ]	0.3		0.3		0.3		0.3		0.3		0.3	
Σύσταση αερίου σύνθεσης [vol.%_{d.b}]	Χωρίς άζωτο											
H ₂	26.8	28.6	28.2	29.2	25.0	27.1	23.6	25.5	23.7	27.1	21.8	23.4
CO ₂	35.1	29.9	35.9	31.5	34.2	29.8	34.8	30.3	36.6	31.4	36.0	35.2
CO	29.4	33.1	29.8	33.2	31.4	34.0	29.5	35.1	30.4	33.7	31.7	33.7
CH ₄	8.6	8.2	6.2	6.2	9.4	8.4	8.5	7.8	8.7	7.7	7.8	7.7
Πίσεις [g/m_N³]	9.5	2.6	5.7	1.9	10.8	4.7	5.3	2.2	3.3	1.75	6.8	3
Νερό [kg/h]	1.7	1.4	1.5	1.4	2.14	1.83	1.6	1.5	1.5	0.9	2.2	1.6

H ₂ στην υγρασία του καυσίμου [kg/h]	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
H ₂ σαν συστατικό του καυσίμου(d.b) [kg/h]	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
H ₂ στις πίστες/εισερχόμενο H ₂ [%]	2.7	0.6	1.6	0.39	2.9	1.3	1.6	0.75	0.93	0.59	1.7	0.85
C στις πίστες/εισερχόμενο C [%]	4.8	1.1	2.9	0.7	5.1	2.2	2.4	1.08	1.3	0.79	2.53	1.3
C στην ιπτ. τέφρα/εισερχόμενο C [%]	14.7	10.3	10.1	8.3	15	8.7	14.3	8.5	12.3	6.9	3.3	2.5
Ιπτ. τέφρα από το 2 ^ο κυκλώνα [kg]	1.65		1.45		2.53		1.35		0.92		1.82	
CCE [%]	80.1	88.5	81.5	88.2	67.2	72.3	78	83	79	86	78	84
LHV [MJ/m _N ³]	3.65	4.2	3.8	4.3	3.4	3.5	3.3	3.7	3.4	3.9	3.2	3.7
CGE [%]	70	86	76.5	87.1	50	60	74.6	86.5	75.2	87.3	62	69
Παραγόμενο αέριο [m _N ³ /h]	14.87	15.61	15.98	14.34	13.86	14.34	18.57	19.28	18.72	19.6	16.59	16.74

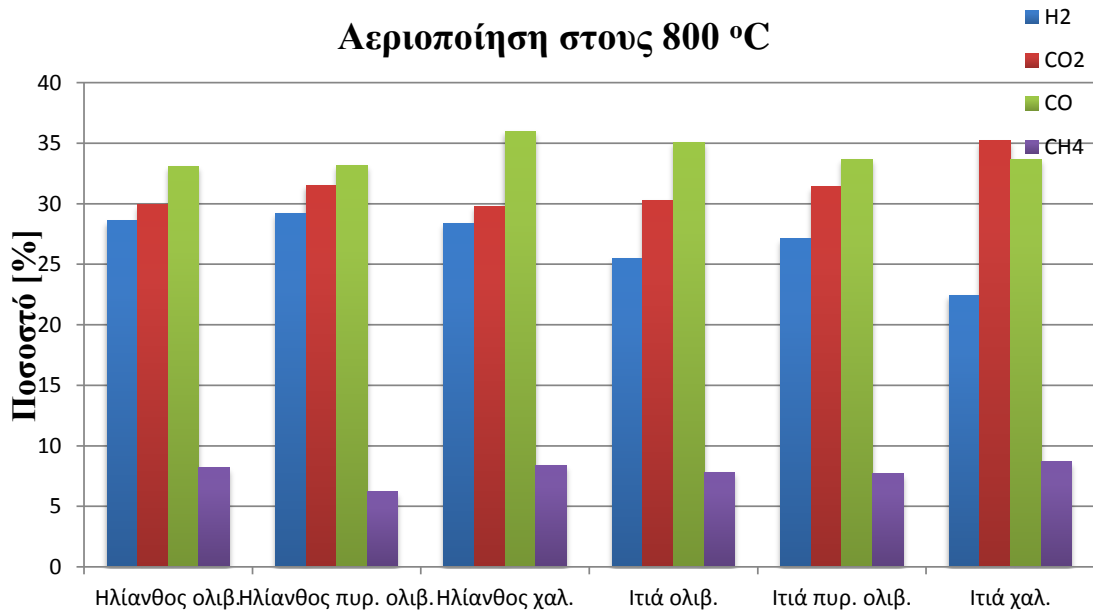
6.2.1 Επίδραση σε αέριο σύνθεσης και πίεσης

Η σύγκριση για τα τρία αδρανή υλικά έγινε χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικά καύσιμα (ηλίανθος, ιτιά) και δύο θερμοκρασίες αεριοποίησης (750, 800 °C). Η σύσταση του αερίου σύνθεσης στο συγκεντρωτικό πίνακα υπολογίστηκε ως nitrogen free. Και στα πειράματα της σειράς αυτής η μέση παραγωγή υδρογόνου είναι υψηλότερη στους 800 °C σε σχέση με τους 750 °C.



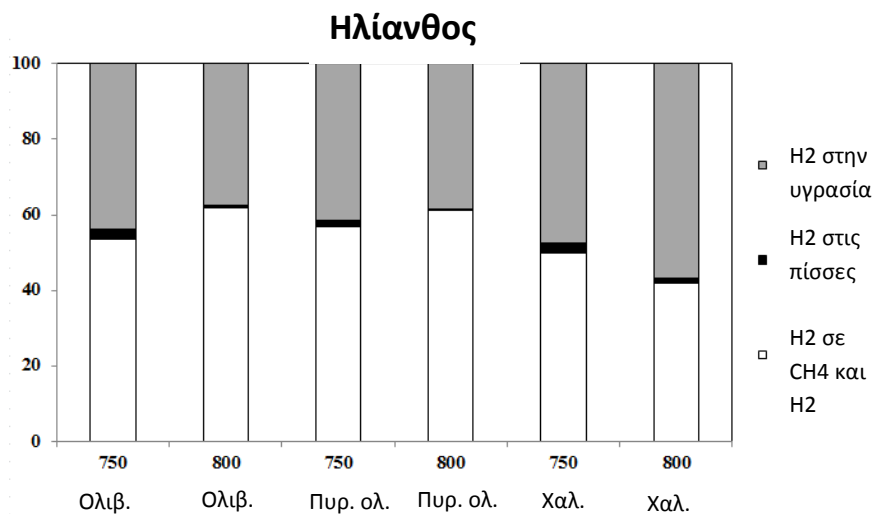
Εικόνα 6-11: Σύσταση αερίου σύνθεσης στους 750 °C

Το υψηλότερο ποσοστό σε H₂ (29.2 %) καταγράφηκε κατά τα πειράματα του ηλίανθου με αδρανές υλικό τον πυρωμένο ολιβίνη στους 800 °C. Υψηλή περιεκτικότητα σε H₂ παρουσιάζει και η ιτιά κάτω από τις ίδιες συνθήκες, με ποσοστό που κυμαίνεται στο 27.1 %. Για τον ολιβίνη και τη χαλαζιακή άμμο μετρήθηκαν μικρότερες συγκεντρώσεις. Το ποσοστό του H₂ στους 800 °C για τον ηλίανθο και την ιτιά με ολιβίνη είναι 28.6 % και 25.5 %, ενώ με τη χαλαζιακή άμμο 27.1 % και 22.4%, αντίστοιχα.

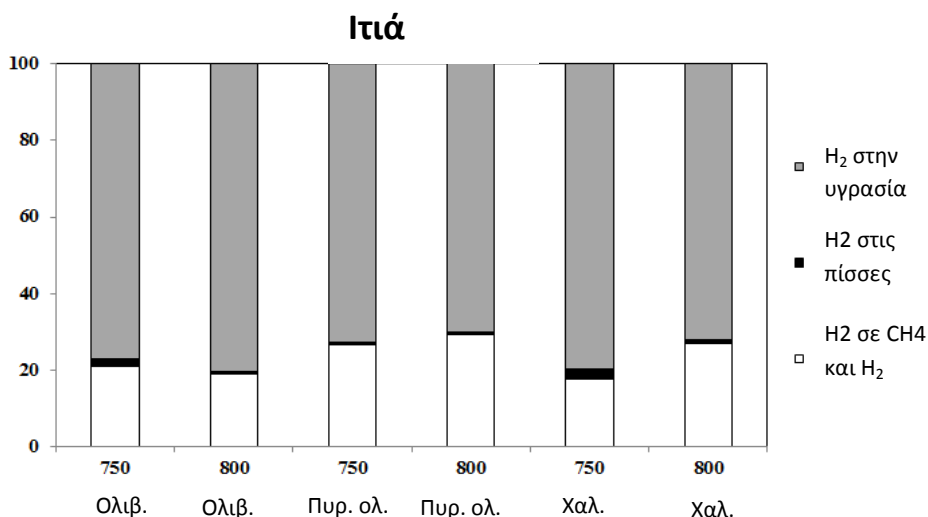


Εικόνα 6-12: Σύσταση αερίου σύνθεσης στους 800 °C

Στις εικόνες 6-13 και 6-14 φαίνεται η μετατροπή του υδρογόνου που εισήλθε στο σύστημα (μέσω της βιομάζας) σε H₂ και CH₄ στο αέριο σύνθεσης, υγρασία (H₂O) και πίσσες. Παρατηρούμε πως στα πειράματα με τον ηλίανθο επιτεύχθηκε σημαντικό ποσοστό ενσωμάτωσης του εισερχόμενου υδρογόνου σε βασικά αέρια του παραγόμενου προϊόντος (H₂, CH₄).



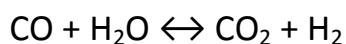
Εικόνα 6-13: Κατανομή H₂ σε υγρασία, πίσσες και CH₄-H₂ στο αέριο σύνθεσης στα πειράματα με ηλίανθο



Εικόνα 6-14: Κατανομή H₂ σε υγρασία, πίσσες και CH₄-H₂ στο αέριο σύνθεσης στα πειράματα με ιτιά

Όσον αφορά στο λόγο H₂/CO, αυτός παίρνει επίσης τη μέγιστη τιμή του όταν χρησιμοποιείται πυρωμένος ολιβίνης σαν αδρανές υλικό. Στους 750 °C, οι τιμές του για τον ηλίανθο είναι 0.9 (ολιβίνης), 0.95 (πυρωμένος ολιβίνης) και 0.79 (χαλαζιακή άμμος), ενώ για την ιτιά 0.77 (ολιβίνης), 0.78 (πυρωμένος ολιβίνης) και 0.68 (χαλαζιακή άμμος). Στους 800 °C, διαμορφώνεται για τον ηλίανθο σε 0.86 (ολιβίνης), 0.88 (πυρωμένος ολιβίνης) και 0.79 (χαλ. άμμος). Οι αντίστοιχες τιμές για την ιτιά είναι 0.72, 0.8 και 0.6. Και οι δύο τύποι του ολιβίνης φαίνεται πως μειώνουν τα ποσοστά του μεθανίου σε σχέση με τη χαλαζιακή άμμο για τις ίδιες συνθήκες αεριοποίησης.

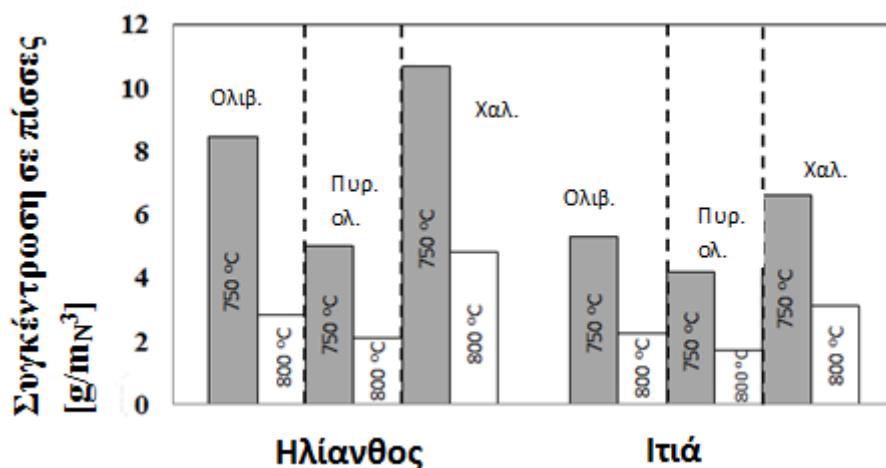
Όπως φαίνεται και στον πίνακα 6.8 η παραγωγή του CO₂ ενισχύεται με τη χρήση ολιβίνης εντός του αντιδραστήρα (ιδιαίτερα με τον πυρωμένο). Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι οι σιδηρούχες ενώσεις δρουν καταλυτικά στην αντίδραση μετατόπισης CO (Water Gas Shift) [72, 74, 79, 81, 84-86]



Ωστόσο, η κυριότερη επίδραση του αδρανούς υλικού σχετίζεται με το περιεχόμενο του αερίου σύνθεσης σε πίσσες. Γενικότερα, για ένα δεδομένο υλικό, αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μείωση της συνολικής ποσότητας των πιασών όπως έχει ήδη αναλυθεί. Αυτό οφείλεται στο σπάσιμο των δεσμών των αρωματικών υδρογονανθράκων, αλλά και στην ενίσχυση των ενδόθερων αντιδράσεων στις οποίες συμμετέχουν. Η χρήση σιδηρούχων αδρανών όπως ο ολιβίνης μειώνει σημαντικά την περιεκτικότητα σε πίσσες σε σχέση με τη χαλαζιακή άμμο λόγω της καταλυτικής τους δράσης. Η μείωση ήταν περισσότερο αισθητή κατά τη χρήση πυρωμένου ολιβίνης. Το ποσοστό μείωσης των πιασών σε σχέση με τον ακατέργαστο ολιβίνης και τη χαλαζιακή άμμο στους 750 °C για τον ηλίανθο ήταν 40 % και 48 %,

αντίστοιχα. Για την ιτιά, στην ίδια θερμοκρασία, η μείωση στην περιεκτικότητα κυμάνθηκε σε 39 % και 53 %, για ολιβίνη και χαλαζία.

Το διάγραμμα της εικόνας 6-15 δείχνει τις πύσσες που μετρήθηκαν κατά την αεριοποίηση στους 750 και 800 °C για τα διάφορα αδρανή υλικά.

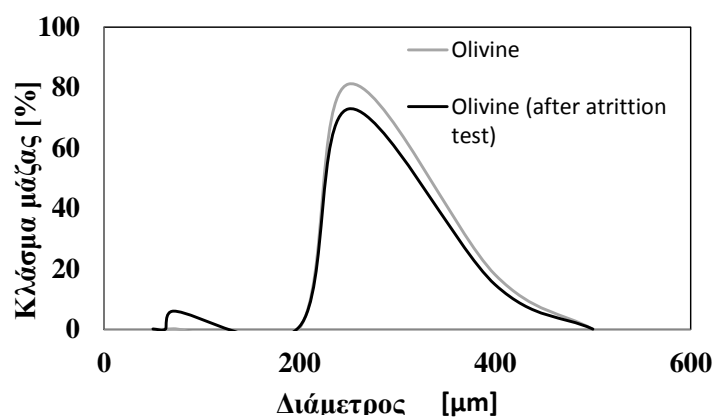


Εικόνα 6-15: Συγκέντρωση πυσσών στο αέριο σύνθεσης

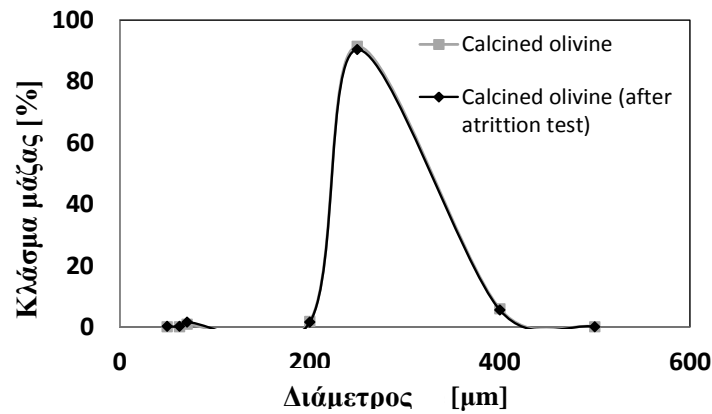
6.2.2 Χαρακτηρισμός αδρανών υλικών

6.2.2.1 Δοκιμές μηχανικής φθοράς (Attrition tests)

Το σχήματα των εικόνων 6-16 και 6-17 δείχνουν τα αποτελέσματα των δοκιμών φθοράς. Όπως φαίνεται, η μηχανική αντοχή του ολιβίνη μετά τη θέρμανσή του βελτιώνεται σημαντικά. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τα πειράματα. Μετά από 15 ώρες αεριοποίησης με τον πυρωμένο ολιβίνη, η μάζα του αδρανούς υλικού που συλλέχθηκε από το 2^ο κυκλώνα ήταν μικρότερη συγκριτικά με τα πειράματα του ακατέργαστου ολιβίνη.



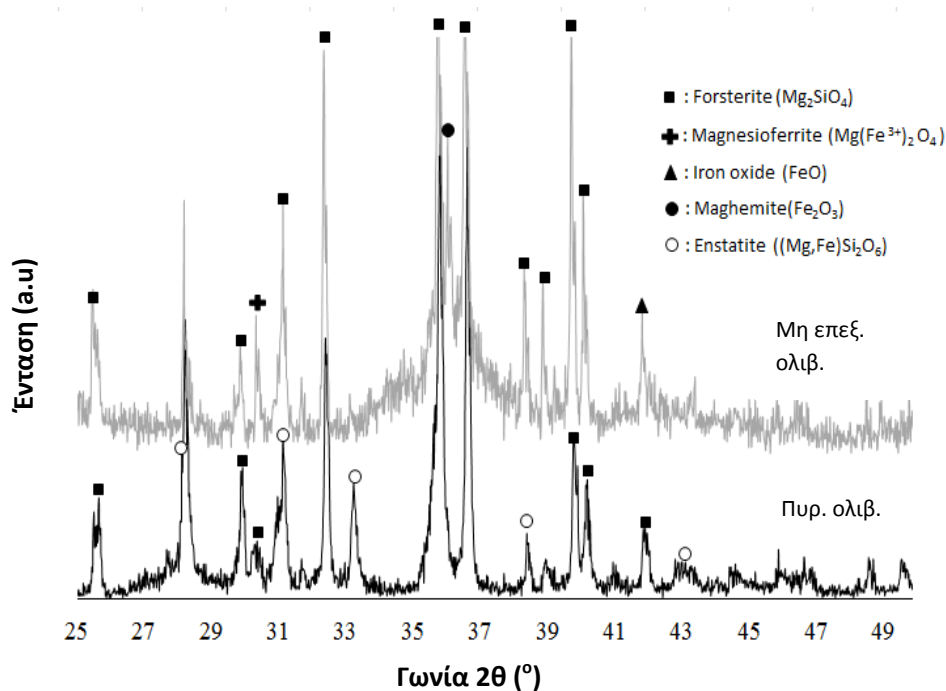
Εικόνα 6-16: Δοκιμή φθοράς για τον ολιβίνη



Εικόνα 6-17: Δοκιμή φθοράς για τον πυρωμένο ολιβίνη

6.2.2.2 Αναλύσεις XRD

Η ανάλυση XRD του μη επεξεργασμένου ολιβίνης δείχνει πως η κύρια κρυσταλλική φάση στη δομή του είναι αυτή του φορστερίτη (forsterite, $MgSiO_3$). Άλλες κρυσταλλικές φάσεις που παρατηρήθηκαν είναι ο μαγνησιοφερρίτης ($Mg(Fe_3^+)_2O_4$) στις 30° , το οξείδιο του σιδήρου (FeO) στις 42° και ο μαγνημίτης (Fe_2O_3) στις 35.5° . Η κύρια φάση (φορστερίτης) είναι κοινή και για τους δύο τύπους ολιβίνης. Η διαφορά μεταξύ τους έγκειται στη δευτερεύουσα φάση που εμφανίζεται στη δομή. Μετά τη θέρμανση στους $1200^\circ C$, ο ενστατίτης αντικαθιστά το φορστερίτη (οι γραμμές διάθλασης βρίσκονται στις ίδιες θέσεις αλλά έχουν διαφορετική ένταση).



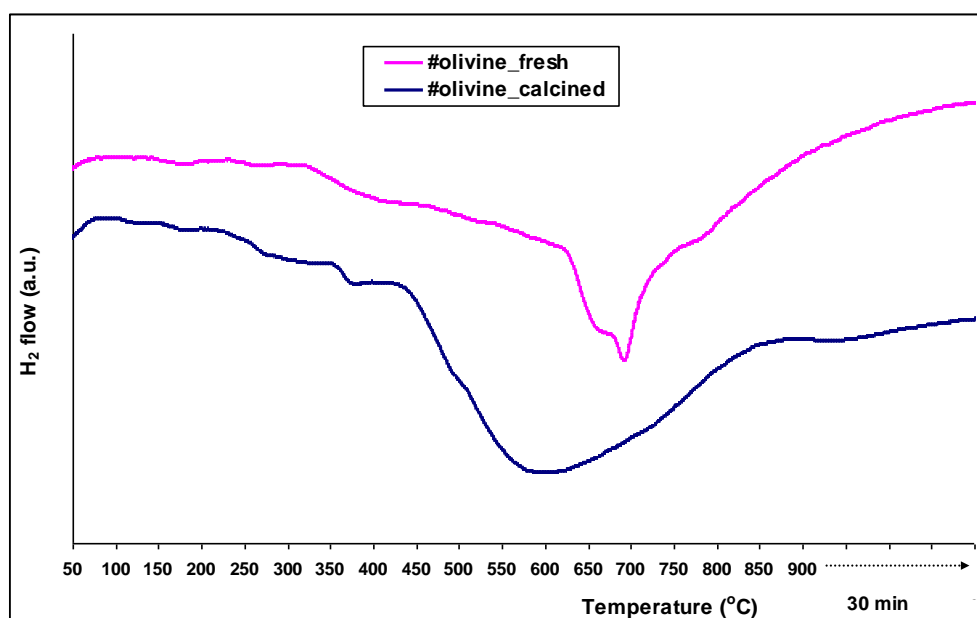
Εικόνα 6-18: Ανάλυση XRD (ολιβίνης-πυρωμένος ολιβίνης)

6.2.2.3 Αναλύσεις TPR

Τα αποτελέσματα των TPR αναλύσεων βρίσκονται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία. Στο σχήμα 6-19 για το δείγμα *olivine_calcined* υπάρχει μια πλατιά κορυφή στους 500-600 °C που μπορεί να αποδοθεί στη αναγωγή των ελεύθερων οξειδίων του σιδήρου σε δύο στάδια



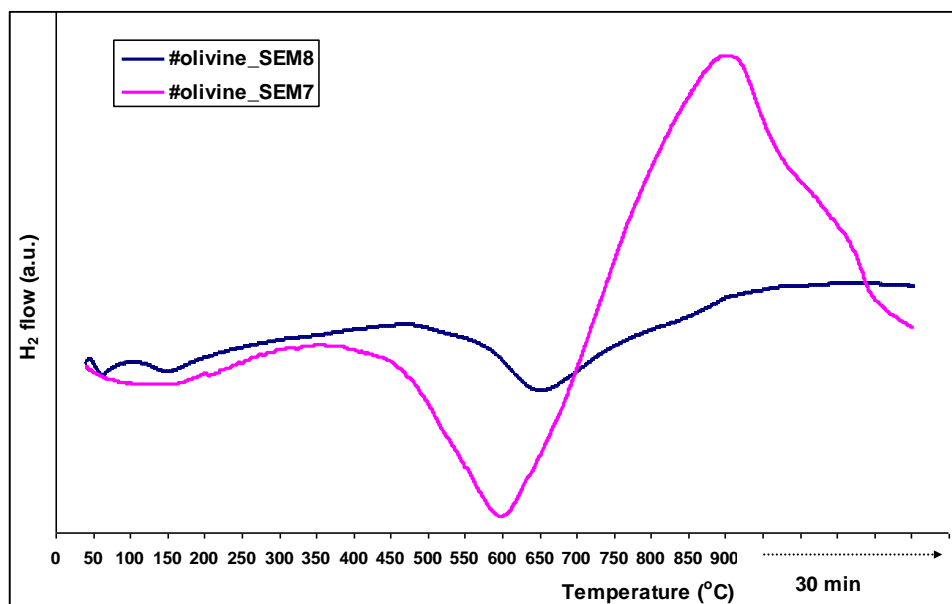
Αντίθετα για το δείγμα *olivine_fresh*, η κορυφή εμφανίζεται στους 650-700 °C, είναι πιο στενή σε σχέση με το προηγούμενο δείγμα και ακόμη, η μορφή της είναι πιο συμμετρική. Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχουν ελεύθερα οξείδια σιδήρου στην επιφάνεια, αλλά μόνο στο εσωτερικό της δομής του ολιβίνη [74]. Αξιοσημείωτη είναι η υψηλή κατανάλωση H_2 (1.26 mmol/g καταλύτη) στην περίπτωση του πυρωμένου ολιβίνη που εξηγείται μέσω του παραπάνω φαινομένου. Για τον μη επεξεργασμένο, η κατανάλωση ήταν χαμηλότερη (0.91 mmol H_2 /g καταλύτη).



Εικόνα 6-19: Ανάλυση TPR δειγμάτων φρέσκου και πυρωμένου ολιβίνη πριν τις δοκιμές αεριοποίησης

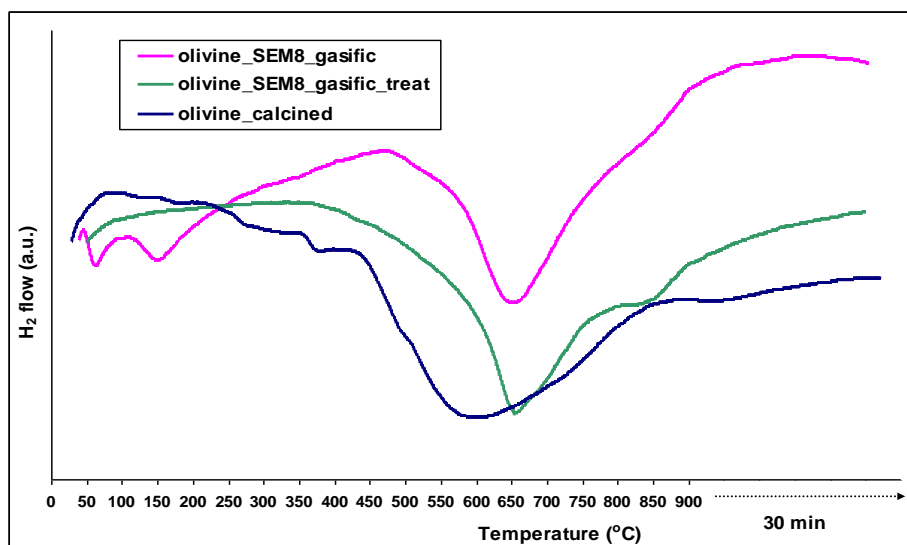
Πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις TPR των αδρανών υλικών μετά από 15 ώρες αεριοποίησης, χωρίς επιπλέον προετοιμασία των δειγμάτων. Όπως φαίνεται και στο σχήμα της εικόνας 6-20, η καμπύλη παρουσιάζει ελάχιστο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες για το μη επεξεργασμένο ολιβίνη (SEM 7), ενώ παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη θετική κορυφή σε θερμοκρασίες 900 °C. Η θετική αυτή κορυφή

αποδεικνύει την απελευθέρωση υδρογόνου από τη μάζα του αδρανούς υλικού σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, ο εντοπισμός CO₂, CO και H₂O σημαίνει πως εξανθράκωμα, το οποίο επικάθισε στον καταλύτη κατά την αεριοποίηση, οξειδώθηκε.



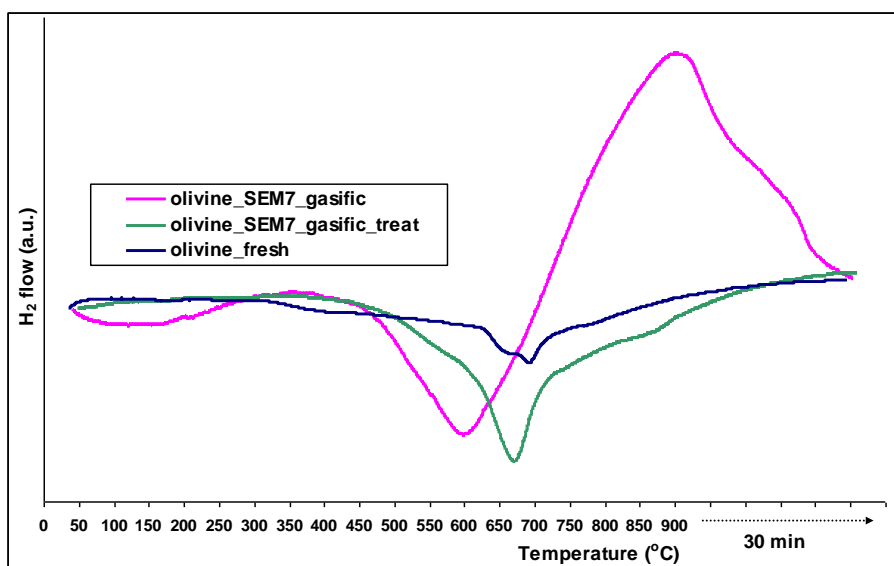
Εικόνα 6-20: Αναλύσεις TPR φρέσκου και πυρωμένου ολιβίνη μετά από δοκιμές αεριοποίησης, χωρίς προετοιμασία των δειγμάτων

Στην περίπτωση του δείγματος του χρησιμοποιημένου, πυρωμένου, ολιβίνη παρατηρήθηκε ελάχιστο της καμπύλης σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ομοίως παρατηρήθηκαν εκπομπές CO₂, CO και H₂O. Για τον λόγο αυτό, οι αναλύσεις επαναλήφθηκαν μετά από την επεξεργασία των δειγμάτων (βλέπε περιγραφή ανάλυσης TPR).



Εικόνα 6-21: Αναλύσεις TPR για τον πυρωμένο ολιβίνη (μετά από προετοιμασία των δειγμάτων)

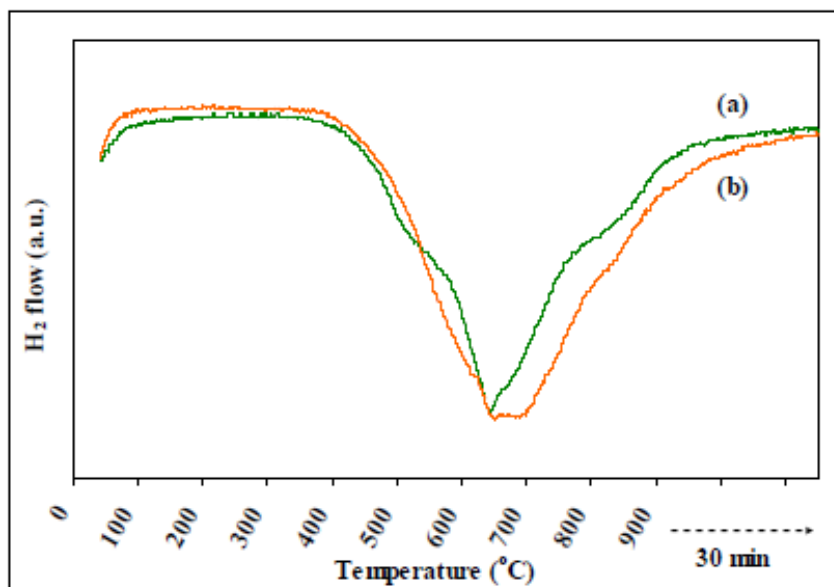
Όπως φαίνεται στα διαγράμματα, η διεργασία της αεριοποίησης προκαλεί μια μετατόπιση της καμπύλης μείωσης προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Τα οξείδια του σιδήρου που βρίσκονται στην επιφάνεια των σωματιδίων εντοπίζονται πλέον στο κύριο σώμα τους. Η εμφάνιση δεύτερης κορυφής σε ακόμα μεγαλύτερες θερμοκρασίες υποδηλώνει τη δημιουργία μιας νέας φάσης, πιθανότατα ενός μίγματος οξειδίων ή $MgAl_2O_4$ (spinel). Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρείται στο δείγμα του χρησιμοποιημένου, αρχικά ακατέργαστου ολιβίνη.



Εικόνα 6-22: Αναλύσεις TPR για το φρέσκο ολιβίνη (μετά την προετοιμασία των δειγμάτων)

Τα διαγράμματα των εικόνων 6-23 και 6-24 δείχνουν τις καμπύλες TPR για τα δύο είδη βιομάζας για χρησιμοποιημένα δείγματα μη-επεξεργασμένου και πυρωμένου ολιβίνη.

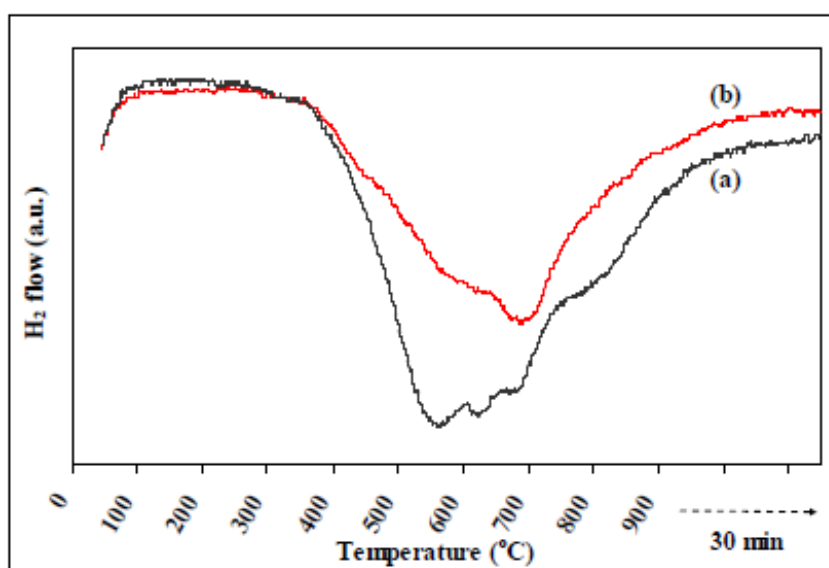
Το σχήμα της καμπύλης για τον ηλιάνθο με ολιβίνη (a) είναι συμμετρικό και στενό, με θερμοκρασία μέγιστης κατανάλωσης υδρογόνου στους 640 °C. Στους 500 και 800 °C παρατηρούνται κυρτώσεις που οφείλονται, στην πρώτη περίπτωση, στην αναγωγή των οξειδίων $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ σε Fe^0 που πραγματοποιείται σε δύο φάσεις, ενώ στη δεύτερη περίπτωση, στην αναγωγή φάσεων που δεν ανάγονται εύκολα, ακόμα και σε συνθήκες αεριοποίησης (μίγμα οξειδίων). Στο δείγμα του πυρωμένου ολιβίνη (b) παρατηρήθηκε διπλή κορυφή στους 650-720 °C, γεγονός που οφείλεται στην αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου στην επιφάνεια του αδρανούς υλικού.



Εικόνα 6-23: Αναλύσεις TPR μετά την αεριοποίηση του ηλίανθου

(a. χρησιμοποιημένος ολιβίνης, b. χρησιμοποιημένος πυρ. ολιβίνης)

Για την ιτιά, το δείγμα του πυρωμένου ολιβίνης παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με διπλή κορυφή στο θερμοκρασιακό εύρος 550-700 °C. Ωστόσο, το δείγμα του μη-επεξεργασμένου ολιβίνης έχει διαφορετικό προφίλ και εμφανίζει τρεις κορυφές στους 565, 630 και 680 °C και μία καμπή στους 800 °C. Η ιδιομορφία αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί στο χρησιμοποιούμενο καύσιμο, εφόσον τα διαγράμματα για τον ηλίανθο και την ιτιά είναι διαφορετικά. Η επιβεβαίωση των καμπυλών TPR για τον πυρωμένο ολιβίνης υποδεικνύει τη σταθερότητα του αδρανούς υλικού και την προβλεψιμότητα της συμπεριφοράς του όταν αυτό βρεθεί σε αντίστοιχο περιβάλλον.

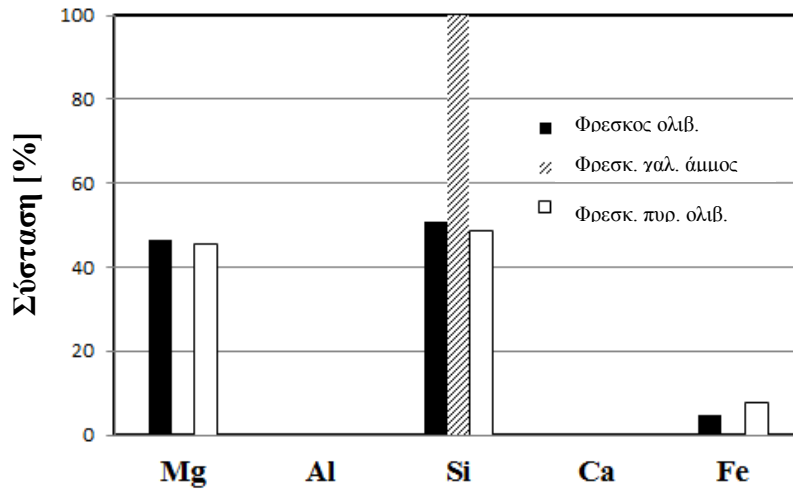


Εικόνα 6-24: Αναλύσεις TPR μετά την αεριοποίηση της ιτιάς

(a. χρησιμοποιημένος ολιβίνης, b. χρησιμοποιημένος πυρ. ολιβίνης)

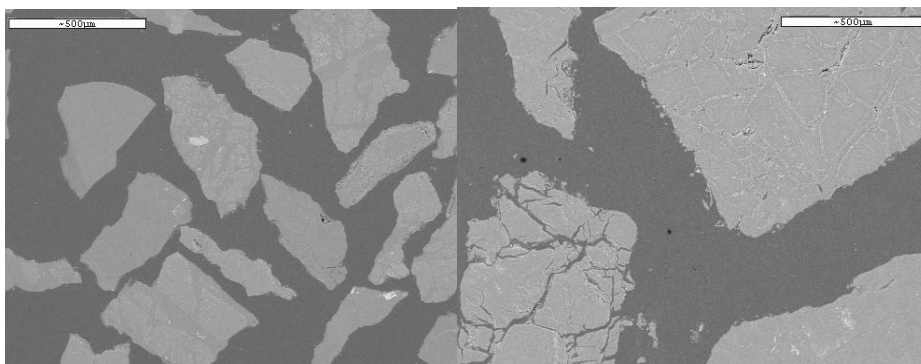
6.2.2.4 Αναλύσεις SEM/EDS

Όπως και για την πρώτη σειρά πειραμάτων, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις SEM/EDS στα σωματίδια των αδρανών υλικών για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τη δομή τους. Η σύσταση των τριών αδρανών υλικών φαίνεται στο ακόλουθο διάγραμμα

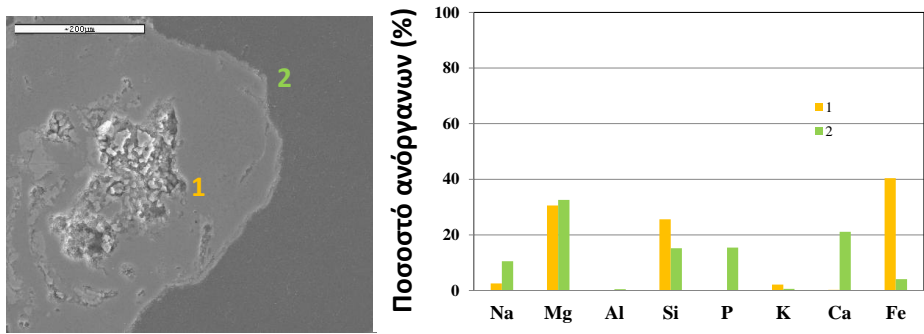


Εικόνα 6-25: Σύσταση αδρανών υλικών

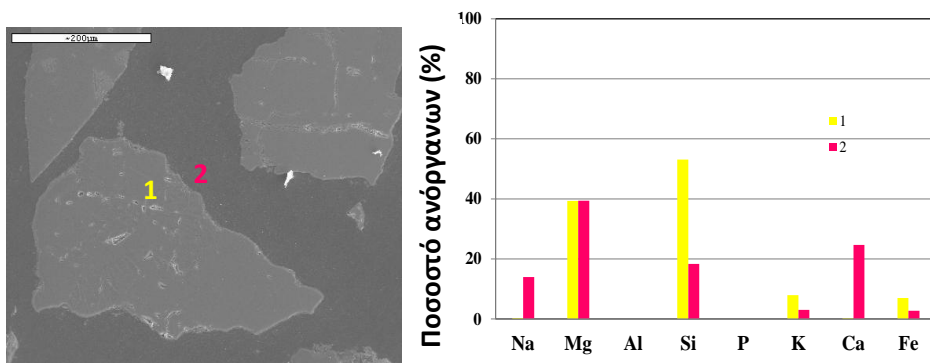
Ρωγμές παρατηρήθηκαν στα σωματίδια και των δύο τύπων ολιβίνη, ενώ ανιχνεύθηκε κάλιο στο εσωτερικό τους. Οι ρωγμές ήταν περισσότερο εμφανείς στις αναλύσεις SEM του πυρωμένου ολιβίνη, όπως φαίνεται και στην εικόνα 6-26, και ομοίως η σύσταση σε K ήταν μεγαλύτερη όπως παρουσιάζεται και στις αναλύσεις EDS.



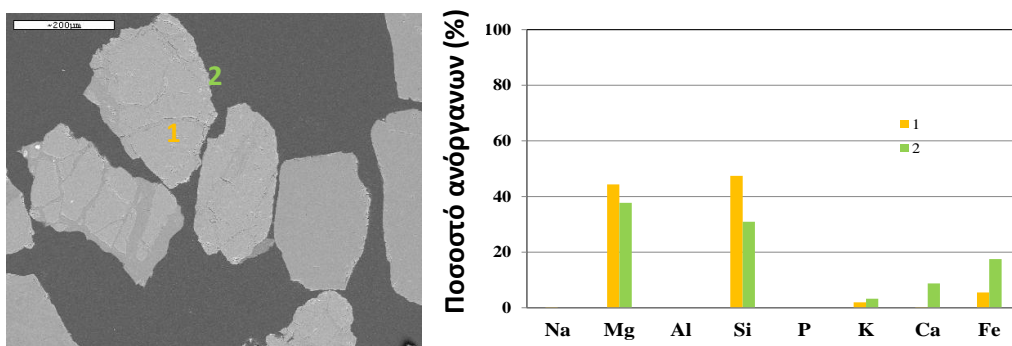
Εικόνα 6-26: SEM ολιβίνη (αριστερά) και πυρωμένου ολιβίνη (δεξιά)



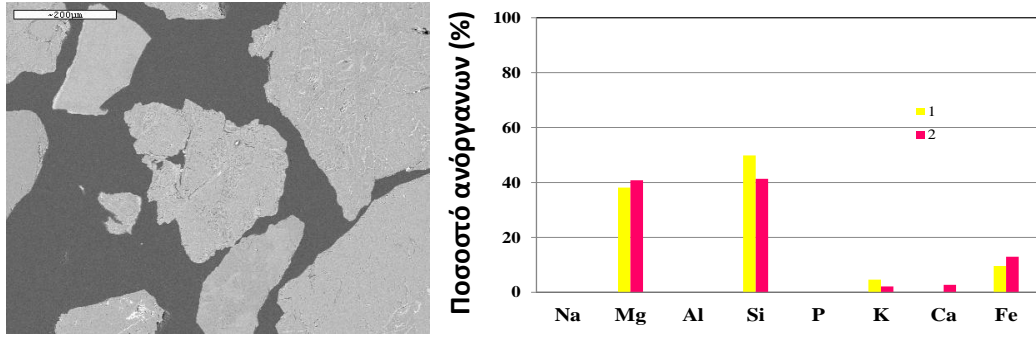
Εικόνα 6-27: SEM/EDS από πείραμα ηλίανθου/ολιβίνη



Εικόνα 6-28: SEM/EDS από πείραμα ηλίανθου/πυρωμένου ολιβίνη



Εικόνα 6-29: SEM/EDS από πείραμα ιτιάς/ολιβίνη



Εικόνα 6-30: SEM/EDS από πείραμα ιτιάς/πυρωμένου ολιβίνη

7 Συμπεράσματα και προτάσεις μελλοντικής εργασίας

Όλα τα καύσιμα παρουσίασαν παρόμοια κατανομή των βασικών αερίων. Η αεριοποίηση με ηλίανθο και γιατρόφα παρήγαγε μεγαλύτερα ποσοστά H_2 στο αέριο σύνθεσης, καθώς και μεγαλύτερες τιμές του λόγου H_2/CO , συγκριτικά με τις πελλέτες της ιτιάς. Η συνολική ποσότητα των πισσών ήταν επίσης μεγαλύτερη για τα δύο υπολειμματικά είδη βιομάζας στους 750 και 800 °C. Η αύξηση της θερμοκρασίας αεριοποίησης μείωσε την ποσότητά τους σε όλες τις περιπτώσεις, όπως αναμενόταν σύμφωνα με τις αντιδράσεις αναμόρφωσης και διάσπασης των αρωματικών υδρογονανθράκων. Επιπλέον, βελτίωσε την παραγωγή του H_2 και του CO , μείωσε την τιμή του λόγου H_2/CO και τη συγκέντρωση των CH_4 και CO_2 στο αέριο σύνθεσης, ενώ αύξησε τους δείκτες CCE%, CGE% και τη θερμογόνο δύναμη του παραγόμενου αερίου.

Οι αναλύσεις SEM/EDS έδειξαν τη μετακίνηση K στο εσωτερικό των σωματιδίων του ολιβίνη και το σχηματισμό στρώματος Ca στην περιφέρεια των σωματιδίων της χαλαζιακής άμμου. Η σύσταση στο κέντρο στη δεύτερη περίπτωση έμεινε σταθερή πριν και μετά τις δοκιμές αεριοποίησης.

Η θέρμανση του ολιβίνη στο πυριαντήριο στους 1200 °C προκάλεσε τη μετατροπή του φορστερίτη σε ενσταντίτη. Οι αναλύσεις XRD απέδειξαν την αλλαγή αυτή, ενώ εκτελέστηκαν δοκιμές μηχανικής φθοράς για να προσδιοριστεί η βελτίωση της μηχανικής αντοχής του πυρωμένου ολιβίνη σε σχέση με τον μη επεξεργασμένο, καθώς πρόκειται για παράγοντα πολύ σημαντικό κατά την επιλογή ενός αδρανούς υλικού σε εφαρμογές ρευστοποίησης. Στις TPR αναλύσεις, η αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου στην επιφάνεια του πυρωμένου ολιβίνη εκφράστηκε με την εμφάνιση κορυφής σε χαμηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με τον μη επεξεργασμένο ολιβίνη, ενώ τέλος, οι αναλύσεις SEM έκαναν ορατές τις ρωγμές στην επιφάνεια των σωματιδίων. Η χρήση του πυρωμένου ολιβίνη αύξησε την παραγωγή του H_2 και του CO_2 , καθώς και το λόγο H_2/CO , ενώ μείωσε την περιεκτικότητα του αερίου σύνθεσης σε CH_4 και πίσσες. Το συνολικό ποσοστό ενσωμάτωσης του εισερχόμενου υδρογόνου σε H_2 και CH_4 στο αέριο σύνθεσης ήταν επίσης μεγαλύτερο συγκριτικά με τα άλλα δύο αδρανή υλικά (εμφανέστερα στους 800 °C). Οι παρατηρήσεις αυτές επιβεβαίωσαν τις καταλυτικές ιδιότητες του πυρωμένου ολιβίνη. Η αύξηση της παραγωγής του CO_2 εξηγείται κυρίως λόγω της επίδρασης των σιδηρούχων ενώσεων στην αντίδραση μετατόπισης CO (Water-Gas shift).

Προτάσεις μελλοντικής εργασίας

Προτείνονται δύο βασικές κατευθύνσεις έρευνας για το μέλλον:

α. Μελέτη καινοτόμων καυσίμων και ανάλυση της επίδρασης επιπρόσθετων παραμέτρων στη διεργασία της αεριοποίησης: Η λειτουργία του αντιδραστήρα χωρίς αντιστάτες θα δώσει τη δυνατότητα συσχέτισης του λόγου αέρα καύσης με την παραγωγή των βασικών αερίων, ενώ η επανεισαγωγή της ιπτάμενης τέφρας θα βελτιώσει τη μετατροπή του άνθρακα, αφού ένα σημαντικό τμήμα του διαφεύγει προς το δεύτερο κυκλώνα. Επιπλέον η χρήση προσθέτων στο αδρανές υλικό μπορεί να βελτιώσει την ποιότητα του παραγόμενου αερίου και να λειτουργήσει καταλυτικά στη μείωση των πιεσών σε αυτό. Όσον αφορά τις τελευταίες, προτείνεται η διενέργεια δειγματοληψιών SPA και η ανάλυση των δειγμάτων σε συσκευή GC/MS.

β. Καθαρισμός του αερίου σύνθεσης και ενσωμάτωση του αεριοποιητή σε μονάδα IGCC: Ο καθαρισμός του αερίου σύνθεσης περιλαμβάνει την απομάκρυνση των σωματιδίων και των πιεσών που περιέχονται σε αυτό (π.χ με χρήση φίλτρων), καθώς και την απομάκρυνση συστατικών όπως το CO_2 και το H_2S (απορροφητές με διαλύματα K_2CO_3 και Na_2CO_3 , αμίνες κλπ). Η σύνδεση με μονάδα IGCC θα καταστήσει δυνατή την αξιοποίηση του αερίου για την παραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στο παράρτημα αυτό παρουσιάζεται ο τρόπος υπολογισμού της ποσότητας των πισσών στο αέριο σύνθεσης σε g/m_N^3 .

Αν η μάζα της γυάλινης φιάλης μετά την εξάτμιση του δείγματος είναι M_{t1} και η μάζα της άδειας φιάλης είναι M_{t0} (σε kg), τότε η καθαρή μάζα των πισσών (σε g) στη φιάλη μετά την εξάτμιση είναι:

$$m_{ka} = M_{t1} - M_{t0}$$

Για όγκο διαλύματος που αναλύθηκε ίσο με V_1 (ml), συνολικό όγκο διαλύματος στις πλυντηρίδες V_{TL} , θερμοκρασία δειγματοληψίας T_{samp} και συνολικό όγκο αερίου σύνθεσης που πέρασε από τις πλυντηρίδες V_s , η συγκέντρωση σε πίσσες σε g/m_N^3 δίνεται από τη σχέση:

$$C = \frac{m_{ka} V_{TL} (T_{\text{samp}} + 273)}{273 V_1 V_s}$$

Ο όγκος του αερίου σύνθεσης που πέρασε από τις πλυντηρίδες μετρήθηκε μέσω ροομέτρου ως:

$$V_s = V_{\text{τελ}} - V_{\text{αρχ}}$$

όπου $V_{\text{τελ}}$ και $V_{\text{αρχ}}$ η τελική και αρχική του ένδειξη, αντίστοιχα.

Αναφορές

- [1] Directorate-General for Energy, Key figures, in, Market observatory for Energy 2011.
- [2] K. Bracmort, Biomass: Comparison of definitions in legislation through the 112th Congress, Congressional Research Service, 2012.
- [3] P. Basu, Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory, Elsevier Inc., 2010.
- [4] Θ. Γέμτος, Δυναμικό βιομάζας και προοπτικές ενεργειακών καλλιεργειών στην Ελλάδα, Ενέργεια από βιομάζα: Πρώτες ύλες-Προοπτική-Τεχνολογικές εφαρμογές, MEC EXPO CENTER, 2012.
- [5] Α. Γερασίμου, Ο ρόλος της βιομάζας για την ανάπτυξη της ελληνικής οικονομίας, Βιοκαύσιμα: με το βλέμμα στραμμένο στο 2020, Hilton, Athens, 2013.
- [6] ΚΑΠΕ, Βιομάζα, http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass_guide.pdf , ανακτήθηκε στις 12/03/2013
- [7] Biomass Energy Centre, Why use biomass, http://www.biomassenergycentre.org.uk/portal/page?_pageid=76,15068&_dad=portal&_scsche=PORTAL , ανακτήθηκε 12/03/2013
- [8] ΕΚΕΤΑ/ΙΤΕΣΚ, Ηλεκτρονική ενημερωτική πλατφόρμα για θέματα περιβάλλοντος και διαχείρισης ενέργειας, www.allaboutenergy.gr/Biomaza.html, ανακτήθηκε 12/03/2013
- [9] N. Tanigaki, K. Manako, M. Osada, Co-gasification of municipal solid waste and material recovery in a large-scale gasification and melting system, Waste Management, 32 (2012) 667-675.
- [10] Σ. Μπεζεργιάνη, Α. Λάππας, Σ. Βουτετάκης, Ι. Βασάλος, Βιοκαύσιμα και βιοδιυλιστήρια, Πολυτεχνική Σχολή Α.Π.Θ.
- [11] R.E.H. Sims, W. Mabee, J.N. Saddler, M. Taylor, An overview of second generation biofuel technologies, Bioresource Technology, 101 (2010) 1570-1580.
- [12] P. McKendry, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, Bioresource Technology, 83 (2002) 37-46.
- [13] S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, An overview of the chemical composition of biomass, Fuel, 89 (2010) 913-933.
- [14] K. Parris, Agriculture, biomass, sustainability and policy: An overview, in: OECD Biomass and agriculture: Sustainability markets and policies, Vienna, 2003.
- [15] What is lignocellulose, <http://lignofuel.wordpress.com/2010/09/15/lignocellulose/#respond> , ανακτήθηκε 13/03/2013
- [16] A.-M. Raspolli Galletti, Biomass pre-treatment: separation of cellulose, hemicellulose and lignin. Existing technologies and perspectives, in: Utilization of biomass for the production of chemicals or fuels. The concept of biorefinery comes into operation, Castro Marina, 2011.
- [17] D. Clark, F. Deswarte, Introduction to chemicals from biomass, John Wiley and Sons Ltd., 2008.
- [18] Γ. Κουφοδήμος, Καθαρισμός αερίου αεριοποίησης για χρήση σε μηχανές εσωτερικής καύσης ηλεκτροπαραγωγού ζεύγους, Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, 2009.
- [19] S. Van Loo, J. Koppejan, The handbook of biomass combustion and co-firing, EARTHSCAN, USA, 2008.
- [20] R. Rowell, R. Pettersen, J. Han, J. Rowell, M. Tshabalala, Handbook of wood chemistry and wood composites, CRC Press LLC, 2005.

- [21] S.N. Naik, V.V. Goud, P.K. Rout, A.K. Dalai, Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 578-597.
- [22] R. Sims, M. Taylor, J. Saddler, W. Mabee, FROM 1st- TO 2nd-GENERATION BIOFUEL TECHNOLOGIES: An overview of current industry and RD&D activities, International Energy Agency, Organisation for Economic Co-operation and Development, 2008.
- [23] Agroenergy S.A., Βιοκαύσιμα, <http://www.agroenergy.gr/categories/%CE%B2%CE%B9%CE%BF%CE%BA%CE%B1%CF%8D%CF%83%CE%B9%CE%BC%CE%B1>, ανακτήθηκε 15/03/2013.
- [24] A.A. Zabaniotou, E.K. Kantarelis, D.C. Theodoropoulos, Sunflower shells utilization for energetic purposes in an integrated approach of energy crops: Laboratory study pyrolysis and kinetics, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 3174-3181.
- [25] Genetics, Genomics and Breeding of Sunflower, Science Publishers-CRC Press, 2010.
- [26] D.H. Putnam, E.S. Oplinger, D.R. Hicks, B.R. Durgan, D.M. Noetzel, R.A. Meronuck, J.D. Doll, E.E. Schulte, Alternative field crops manual, in, University of Wisconsin-Extension, Cooperative Extension, University of Minnesota: Center for Alternative Plant & Animal Products and the Minnesota Extension Service.
- [27] H. Turhan, C. Ayaz, Effect of salinity on seedling emergence and growth of Sunflower (*Helianthus annuus* L.) cultivars, *International Journal of Agriculture and Biology*, 6 (2004) 149-152.
- [28] A. Rauf, M. Maqsood, A. Ahmad, A.S. Gondal, Yield and oil content of Sunflower (*Helianthus annuus* L.) as influenced by spacing and reduced irrigation condition, *Journal of Crop Production*, (2012) 41-45.
- [29] H.F. Gerçel, E. Pütün, Fast pyrolysis of sunflower-pressed bagasse: Effects of sweeping gas flow rate, *Energy Sources*, 24 (2002) 451-460.
- [30] M.A. McClure, F.L. Allen, R.D. Johnson, L.G. Heatherly, Sunflower: An Alternative Crop for Tennessee Producers-Production Guidelines and Tennessee Hybrid Trials, in, The University of Tennessee-Institute of Agriculture.
- [31] V.C. Pandey, K. Singh, J.S. Singh, A. Kumar, B. Singh, R.P. Singh, *Jatropha curcas*: A potential biofuel plant for sustainable environmental development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 2870-2883.
- [32] N. Foidl, G. Foidl, M. Sanchez, M. Mittelbach, S. Hackel, *Jatropha curcas* L. as a source for the production of biofuel in Nicaragua, *Bioresource Technology*, 58 (1996) 77-82.
- [33] S. Biswas, N. Kaushik, G. Srikanth, Biodiesel: technology and business opportunities- an insight, in: B. Singh, R. Swaminathan, V. Ponraj (Eds.), Rashtrapati Bhawan, Hyderabad, India, 2006, pp. 303-330.
- [34] V. Gour, Production practices including post-harvest management of *Jatropha curcas*, in: Singh B., Swaminathan R., Ponraj V. (Eds.), Rashtrapati Bhawan, Hyderabad, India, 2006, pp. 223-251.
- [35] J. Heller, Physic nut-*Jatropha curcas* L.- promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops, in, Crop Plant Research Genetic Resource Institute, Rome, Italy, 1996.
- [36] D. Tewari, *Jatropha and biodiesel*, 1st ed., Ocean Books Ltd, New Delhi, 2007.

- [37] N. Kaushik, K. Kumar, S. Kumar, N. Kaushik, S. Roy, Genetic variability and divergence studies in seed traits and oil content of *Jatropha* (*Jatropha curcas* L.) accessions, *Biomass and Bioenergy*, 31 (2007) 497-502.
- [38] V. Nallathambi Gunaseelan, Biomass estimates, characteristics, biochemical methane potential, kinetics and energy flow from *Jatropha curcas* on dry lands, *Biomass and Bioenergy*, 33 (2009) 589-596.
- [39] N. Carels, Chapter 2 *Jatropha curcas*: A Review, in: K. Jean-Claude, D. Michel (Eds.) *Advances in Botanical Research*, Academic Press, 2009, pp. 39-86.
- [40] G.M. Gūbitz, M. Mittelbach, M. Trabi, Exploitation of the tropical oil seed plant *Jatropha curcas* L, *Bioresource Technology*, 67 (1999) 73-82.
- [41] M. Ye, C.Y. Li, G. Francis, H.P.S. Makkar, Current situation and prospects of *Jatropha curcas* as a multipurpose tree in China, *Agroforestry Systems*, 76 (2009) 487-497.
- [42] N. Contran, L. Chessa, M. Lubino, D. Bellavite, P.P. Roggero, G. Enne, State-of-the-art of the *Jatropha curcas* productive chain: From sowing to biodiesel and by-products, *Industrial Crops and Products*, 42 (2013) 202-215.
- [43] Y.A. Kuzovkina, T.A. Volk, The characterization of willow (*Salix* L.) varieties for use in ecological engineering applications: Co-ordination of structure, function and autecology, *Ecological Engineering*, 35 (2009) 1178-1189.
- [44] T.A. Volk, T. Verwijst, P. Tharakan, L. Abrahamson, E. White, Growing fuel: a sustainability assessment of willow biomass crops, *Front Ecol Environ*, 2 (2004).
- [45] P. Venturi, J.K. Gigler, W. Huisman, Economical and technical comparison between herbaceous (*Miscanthus x giganteus*) and woody energy crops (*Salix viminalis*), *Renewable Energy*, 16 (1999) 1023-1026.
- [46] L.P. Abrahamson, T.A. Volk, R.F. Kopp, E.H. White, J.L. Ballard, *Willow biomass producer's handbook*, State University of New York College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, N.Y., 2002.
- [47] R. Ceulemans, A.J.S. McDonald, J.S. Pereira, A comparison among eucalypt, poplar and willow characteristics with particular reference to a coppice, growth-modelling approach, *Biomass and Bioenergy*, 11 (1996) 215-231.
- [48] Y.A. Kuzovkina, M.F. Quigley, Willows beyond wetlands: Uses of *salix* L. species for environmental projects, *Water, Air, and Soil Pollution*, 162 (2005) 183-204.
- [49] P. McKendry, Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, *Bioresource Technology*, 83 (2002) 47-54.
- [50] S. Karellas, J. Karl, E. Kakaras, An innovative biomass gasification process and its coupling with microturbine and fuel cell systems, *Energy*, 33 (2008) 284-291.
- [51] K.D. Panopoulos, C. Christodoulou, E.-I. Koytsoumpa, Biomass gasification: gas production and cleaning for diverse applications- CHP and chemical synthesis, in: M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Dumeignil (Eds.) *Biorefinery: From biomass to chemicals and fuels*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin, Germany, 2012, pp. 297-316.
- [52] C. Higman, M. Van Der Burgt, *Gasification*, Elsevier Science, USA, 2003.
- [53] P. McKendry, Energy production from biomass (part 3): gasification technologies, *Bioresource Technology*, 83 (2002) 55-63.
- [54] X.T. Li, J.R. Grace, C.J. Lim, A.P. Watkinson, H.P. Chen, J.R. Kim, Biomass gasification in a circulating fluidized bed, *Biomass and Bioenergy*, 26 (2004) 171-193.
- [55] X. Meng, W. de Jong, N. Fu, A.H.M. Verkooijen, Biomass gasification in a 100 kWth steam-oxygen blown circulating fluidized bed gasifier: Effects of

- operational conditions on product gas distribution and tar formation, *Biomass and Bioenergy*, 35 (2011) 2910-2924.
- [56] J. Corella, J.M. Toledo, R. Padilla, Olivine or Dolomite as In-Bed Additive in Biomass Gasification with Air in a Fluidized Bed: Which Is Better?, *Energy & Fuels*, 18 (2004) 713-720.
- [57] L. Devi, M. Craje, P. Thüne, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, Olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: Catalyst characterization, *Applied Catalysis A: General*, 294 (2005) 68-79.
- [58] L.-x. Zhang, S. Kudo, N. Tsubouchi, J.-i. Hayashi, Y. Ohtsuka, K. Norinaga, Catalytic effects of Na and Ca from inexpensive materials on in-situ steam gasification of char from rapid pyrolysis of low rank coal in a drop-tube reactor, *Fuel Processing Technology*, 113 (2013) 1-7.
- [59] L.E. Fryda, K.D. Panopoulos, E. Kakaras, Agglomeration in fluidised bed gasification of biomass, *Powder Technology*, 181 (2008) 307-320.
- [60] T. Takarada, Y. Tamai, A. Tomita, Effectiveness of K₂CO₃ and Ni as catalysts in steam gasification, *Fuel*, 65 (1986) 679-683.
- [61] Z. Zhao, N. Lakshminarayanan, J.N. Kuhn, A. Senefeld-Naber, L.G. Felix, R.B. Slimane, C.W. Choi, U.S. Ozkan, Optimization of thermally impregnated Ni-olivine catalysts for tar removal, *Applied Catalysis A: General*, 363 (2009) 64-72.
- [62] T. Milne, E. Evans, N. Abatzoglou, Biomass gasifier, "tars": their nature, formation and conversion, in, NREL, 1998.
- [63] U. Wolfesberger, I. Aigner, H. Hofbauer, Tar content and composition in producer gas of fluidized bed gasification of wood-Influence of temperature and pressure, *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 28 (2009) 372-379.
- [64] J. Gil, J. Corella, M.a.P. Aznar, M.A. Caballero, Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution, *Biomass and Bioenergy*, 17 (1999) 389-403.
- [65] W.C. Yang, *Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems*, Marcel Dekker, Inc., New York-Basel, 2003.
- [66] D. Kunii, O. Levenspiel, *Fluidisation Engineering Second Edition*, Butterworth-Heinemann, Boston, 1991.
- [67] D. Geldart, Types of gas fluidization, *Powder Technology*, 7 (1973) 285-292.
- [68] A. Avci, I. Karagoz, Effects of flow and geometrical parameters on the collection efficiency in cyclone separators, *Journal of Aerosol Science*, 34 (2003) 937-955.
- [69] P. Simell, P. Ståhlberg, E. Kurkela, J. Albrecht, S. Deutsch, K. Sjöström, Provisional protocol for the sampling and analysis of tar and particulates in the gas from large-scale biomass gasifiers. Version 1998, *Biomass and Bioenergy*, 18 (2000) 19-38.
- [70] S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification, *Fuel*, 105 (2013) 40-76.
- [71] S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, An overview of the composition and application of biomass ash.: Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges, *Fuel*, 105 (2013) 19-39.
- [72] M. Virginie, C. Courson, D. Niznansky, N. Chaoui, A. Kiennemann, Characterization and reactivity in toluene reforming of a Fe/olivine catalyst designed for gas cleanup in biomass gasification, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2010) 90-100.

- [73] L. Devi, Catalytic removal of biomass tars: Olivine as prospective in-bed catalyst for fluidized-bed biomass gasifiers, in, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2005.
- [74] R. Rauch, K. Bosch, H. H., D. Świerczyński, A. Kiennemann, comparison of different olivines for biomass steam gasification., in: Conference for Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion, Canada, 2004.
- [75] J.J.M. Orfão, F.J.A. Antunes, J.L. Figueiredo, Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model, *Fuel*, 78 (1999) 349-358.
- [76] X. Meng, P. Mitsakis, M. Mayerhofer, W. de Jong, M. Gaderer, A.H.M. Verkooijen, H. Spliethoff, Tar formation in a steam-O₂ blown CFB gasifier and a steam blown PFBF gasifier (BabyHPR): Comparison between different on-line measurement techniques and the off-line SPA sampling and analysis method, *Fuel Processing Technology*, 100 (2012) 16-29.
- [77] S. Turn, C. Kinoshita, Z. Zhang, D. Ishimura, J. Zhou, An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23 (1998) 641-648.
- [78] S. Cheah, K.R. Gaston, Y.O. Parent, M.W. Jarvis, T.B. Vinzant, K.M. Smith, N.E. Thornburg, M.R. Nimlos, K.A. Magrini-Bair, Nickel cerium olivine catalyst for catalytic gasification of biomass, *Applied Catalysis B: Environmental*, 134–135 (2013) 34-45.
- [79] J.N. Kuhn, Z. Zhao, L.G. Felix, R.B. Slimane, C.W. Choi, U.S. Ozkan, Olivine catalysts for methane- and tar-steam reforming, *Applied Catalysis B: Environmental*, 81 (2008) 14-26.
- [80] J.N. Kuhn, Z. Zhao, A. Senefeld-Naber, L.G. Felix, R.B. Slimane, C.W. Choi, U.S. Ozkan, Ni-olivine catalysts prepared by thermal impregnation: Structure, steam reforming activity, and stability, *Applied Catalysis A: General*, 341 (2008) 43-49.
- [81] M. Virginie, J. Adánez, C. Courson, L.F. de Diego, F. García-Labiano, D. Niznansky, A. Kiennemann, P. Gayán, A. Abad, Effect of Fe-olivine on the tar content during biomass gasification in a dual fluidized bed, *Applied Catalysis B: Environmental*, 121–122 (2012) 214-222.
- [82] M. Siedlecki, W. de Jong, Biomass gasification as the first hot step in clean syngas production process – gas quality optimization and primary tar reduction measures in a 100 kW thermal input steam–oxygen blown CFB gasifier, *Biomass and Bioenergy*, 35, Supplement 1 (2011) S40-S62.
- [83] A. Ergudenler, A.E. Ghaly, Agglomeration of silica sand in a fluidized bed gasifier operating on wheat straw, *Biomass and Bioenergy*, 4 (1993) 135-147.
- [84] S. Anis, Z.A. Zainal, Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 2355-2377.
- [85] R. Rauch, H. Hofbauer, K. Bosch, C. Aichernig, e. al, Steam gasification of biomass at CHP plant in Güssing-status of the demonstration plant, in, 2004, pp. 1687-1690.
- [86] D. Świerczyński, S. Libs, C. Courson, A. Kiennemann, Steam reforming of tar from a biomass gasification process over Ni/olivine catalyst using toluene as a model compound, *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (2007) 211-222.
