Τμημα Μηχανολόγων Μηχανικών
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

<u>ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ</u>

ΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΕΛΛΕΤΩΝ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΩΣ ΑΠΟΔΟΤΙΚΑ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ

Αναστασίου Εμμανουήλ ΑΕΜ: 895

<u>ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ</u>

Γ. Σκόδρας

Κοζάνη 2013

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, η οποία πραγματοποιήθηκε στα Πρότυπα εργαστήρια του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης- Ινστιτούτο Στερεών Καυσίμων Ε.Κ.Ε.Τ.Α – Ι.Τ.Ε.Σ.Κ, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους βοήθησαν στη διεκπεραίωσή της. Πιο συγκεκριμένα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο του προγράμματος για το Ε.Κ.Ε.Τ.Α Δρ. Πανόπουλο Κυριάκο, καθώς και όλη την υπόλοιπη ομάδα του εργαστηρίου του Ι.Τ.Ε.Σ.Κ για την υποστήριξη τους στη χρήση των ηλεκτρονικών μηχανημάτων ανάλυσης δειγμάτων των βιοκαυσίμων καθώς επίσης και για τη διεκπεραίωση της διαδικασίας της πελλετοποίησης

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές μου κ. Σκόδρα Γεώργιο και Δρ. Σ.Σ Μακρίδη για την καθοδήγηση και την εμπιστοσύνη τους καθώς για τις γνώσεις τις οποίες μου προσέφεραν σε όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, δε θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω την καθηγήτρια του τμήματος Φυσικής του Α.Π.Θ, την κ. Δοσούλα Αναστασία καθώς και τη μητέρα μου για την υποστήριξή της οποιαδήποτε στιγμή τη χρειαζόμουν.

Πίνακας Περιεχομένων

Περιεχόμενα Εικόνων

Περιεχόμενα Πινάκων

Abstract

The depletion of fossil fuels and the need to reduce greenhouse gas emissions has resulted in a strong growth of biomass fuels (biofuels) for heat and power production. Biofuels are the first energy sources harnessed by mankind. They remain the primary source of energy for more than half the world's population and account for 14% of the total energy consumption in the world.

Using biofuels as a source of fuels has little adverse environmental impact. The combustion of biofuels produces significantly less nitrogen oxide and sulfur dioxide than the burning of fossil fuels. On the other hand, the poor handling properties of biomass, such as the low bulk density and the inhomogeneous structure, have resulted in an increasing interest in biomass densification technologies. With respect to the use of densified biomass fuels in automatic heating systems, a high quality of these fuels is required.

The first aspect of our study is to analyze the chemical composition of the raw materials. The biomass samples used in the study are the plant crambe (Crambe Abyssinica) and the castor seeds. The parameters of the chemical composition analyzed were the water and ash content, the gross and the net calorific value, the volatiles, the concentration of C, H, N, S and the concentration of elements such as Al, Si, K, Na, Ca, Mg and Fe through Atomic Absorption Spectrometry (AAS).

Our second part is the pelletization process of the biofuels. The challenge in biomass pelletization is therefore to keep the pressure in the range where high quality pellets are produced, at a minimal energy input and at a high pellet mill capacity. The main parameters which affect the densification process are the temperature of the die (between 30^{o} C- 90^{o}C), the suitable moisture content of the material (between 8-12 %), the particle size and last but not least the pressure characteristics of the single pellet press. In order to pelletize the samples of crambe and castor bean, we used the laboratory pelletizer of the German company Amandus Kahl & Co.

In the last aspect of this study, we used the Scanning Electron Microscopy (SEM), in the SEM laboratory of the department of Physics-Aristotle University of Thessaloniki, to measure the surface properties and microstructure of crambe and castor bean pellets.

Περίληψη

Η σταδιακή εξάντληση των ορυκτών καυσίμων και η περιβαλλοντική ανάγκη για τη μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου (περιβαλλοντική κρίση) έχει οδηγήσει την επιστημονική σκέψη σε εναλλακτικές πηγές ενέργειας για την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού. Μία από αυτές είναι τα βιοκαύσιμα, η χρήση των οποίων φαίνεται να αυξάνεται ραγδαία στις μέρες μας. Τα καύσιμα βιομάζας αποτελούν τις πρώτες πηγές ενέργειας που έχει χρησιμοποιήσει ο άνθρωπος (π.χ. καύση ξύλων για την παραγωγή θερμότητας) και κατέχουν ακόμα τα πρωτεία χρήσης για περισσότερο από το ήμισυ του συνολικού πληθυσμού της γης. Σύμφωνα με στατιστικά στοιχεία τα βιοκαύσιμα, σήμερα, συμμετέχουν στο 14% της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο [43].

Η χρήση των βιοκαυσίμων ως πηγή ενέργειας είναι περισσότερο φιλική προς το περιβάλλον. Με την καύση των απελευθερώνονται σημαντικά λιγότερα οξείδια του αζώτου (NO_X) και διοξείδια του θείου (SO_2) σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα. Από την άλλη πλευρά, ο κακός χειρισμός των ιδιοτήτων της βιομάζας, όπως η χαμηλή χύδην πυκνότητα και η ανομοιογενής δομή των συσσωματωμάτων της βιομάζας (pellets), προκαλεί ένα αυξανόμενο τεχνολογικό ενδιαφέρον για την αύξηση της πυκνότητας τους. Επιπλέον, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν σε αυτόματα συστήματα θέρμανσης, η υψηλή ποιότητα των πελλετών κρίνεται απαραίτητη.

Το πρώτο μέρος της παρούσας μελέτης αναφέρεται στην ανάλυση της χημικής σύνθεσης του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε. Οι πελλέτες που μελετήθηκαν παρήχθησαν από το φυτό Crambe (Crambe abyssinica) και από το φυτό Ρετσινολαδιά (castor bean). Οι παράμετροι που αναλύθηκαν στη χημική σύσταση ήταν οι περιεκτικότητες σε υγρασία και τέφρα, η ανώτατη και κατώτατη θερμογόνος δύναμη, τα πτητικά, οι συγκεντρώσεις σε άνθρακα (C), υδρογόνο (H), άζωτο (N) και θείο (S) και οι συγκεντρώσεις των στοιχείων αργίλιο (Al), πυρίτιο (Si), κάλιο (K), νάτριο (Na), ασβέστιο (Ca), μαγνήσιο (Mg) και σίδηρο (Fe). Η τελευταία παράμετρος πραγματοποιήθηκε με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS).

Συνεχίζοντας με το δεύτερο μέρος, παραθέτουμε τη διαδικασία πελλετοποίησης των βιοκαυσίμων. Ο πιο σημαντικός στόχος αυτής της διαδικασίας είναι η διασφάλιση της μηχανικής συμπίεσης σε τέτοια επίπεδα ώστε να παράγονται υψηλής ποιότητας πελλέτες καταναλώνοντας τα ελάχιστα δυνατά ποσά ενέργειας και με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη

πλήρωση της μήτρας της μηχανής. Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία της συσσωμάτωσης είναι η θερμοκρασία της μήτρας (μεταξύ 30^o C και 90^o C), η περιεκτικότητα του υλικού σε υγρασία (8% – 12%), το μέγεθος των κόκκων που συγκροτούν το δείγμα και κυρίως τα τεχνικά χαρακτηριστικά της πρέσας. Προκειμένου να επιτευχθεί η πελλετοποίηση του δείγματος της Crambe και της Ρετσινολαδιάς, χρησιμοποιήσαμε τον εργαστηριακό πελλετοποιητή της γερμανικής εταιρίας Amandus Kahl & Co [38].

Στο τελευταίο μέρος της παρούσας μελέτης καταγράφεται η χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), στο εργαστήρια του τμήματος Φυσικής του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης με σκοπό την μελέτη της επιφάνειας των πελλετών που κατασκευάσαμε αλλά και μιας πλήρους στοιχειακής ανάλυσης σχετικά με τη συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων στα συσσωματώματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

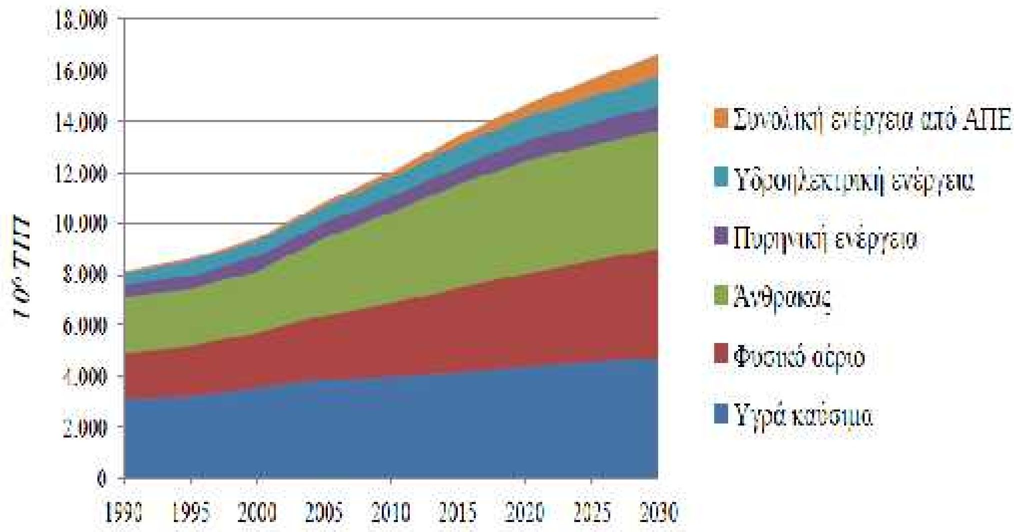
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο πληθυσμός της γης ανέρχεται πλέον σε 7 δισεκατομμύρια κατοίκους [35]. Η κατανάλωση ενέργειας παγκοσμίως έχει άρδην αυξηθεί καθώς όλο και περισσότεροι άνθρωποι χρειάζονται ενέργεια για να βελτιώσουν το επίπεδο διαβίωσής τους. Υπολογίζεται ότι ο άνθρωπος του 21^{ου} αιώνα χρησιμοποιεί για τις ημερήσιες ενεργειακές του ανάγκες 1000 MJ ,150 φορές περίπου όσο κατανάλωνε ένας πρωτόγονος άνθρωπος για την κάλυψη των αναγκών του [37].

Το ενεργειακό πρόβλημα που προκύπτει αφορά τη συσχέτιση των ενεργειακών αποθεμάτων των συμβατικών ορυκτών καυσίμων που μειώνονται με την πάροδο των ετών, με τις απαιτήσεις για κατανάλωση ενέργειας, που αυξάνονται ραγδαία [35]. Η εξάντληση των ορυκτών πηγών ενέργειας όπως τα αποθέματα πετρελαίου, φυσικού αερίου και στερεών καυσίμων με την ταυτόχρονη αύξηση τόσο του πληθυσμού όσο και των κατά κεφαλήν παγκοσμίων ενεργειακών καταναλώσεων, συνθέτουν το μείζον ενεργειακό πρόβλημα το οποίο μάλιστα εντείνεται με την πάροδο του χρόνου.

Εκτός όμως του προβλήματος των ενεργειακών αποθεμάτων του πλανήτη, η ρύπανση του περιβάλλοντος και της ατμόσφαιρας είναι ένας ακόμα σημαντικός ανασταλτικός παράγοντας για τη συνεχόμενη και αλόγιστη χρήση των συμβατικών πηγών ενέργειας. Οι εκπομπές μονοξειδίου άνθρακα (CO), οξειδίων του αζώτου NO_x και μικροσωματιδίων PM (particulate matter) χαρακτηρίζονται εξαιρετικά επιβλαβής για το περιβάλλον και κατά συνέπεια για την υγεία των ανθρώπων [39]. Σημαντικότερη όμως είναι η απελευθέρωση αερίου διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) με τη χρήση των συμβατικών καυσίμων, καθώς τα αέριο CO_2 ευθύνεται για το φαινόμενο του θερμοκηπίου [39].

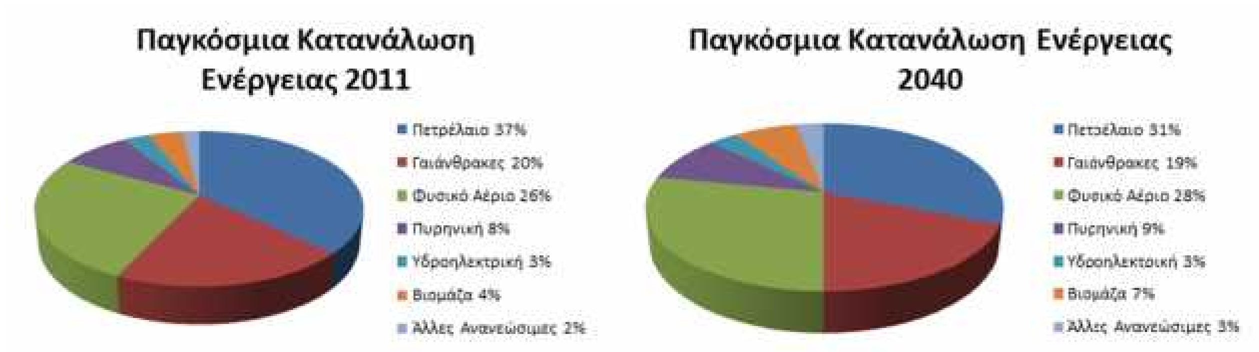
. Το κύριο χαρακτηριστικό του παγκόσμιου ενεργειακού ισοζυγίου είναι η υψηλή συμμετοχή των ορυκτών καυσίμων στην πρωτογενή ενεργειακή διάθεση και στην παραγωγή ηλεκτρισμού. Το 2013 η BP, στην ετήσια στατιστική ανασκόπησή της για την παγκόσμια ενέργεια, προέβλεψε πως τα παγκόσμια αποθέματα πετρελαίου επαρκούν για να καλύψουν την υπάρχουσα ζήτηση για ακόμα 40,6 έτη, ενώ μέχρι το 2030 η ενεργειακή κατανάλωση παγκοσμίως θα έχει αυξηθεί κατά 39% [33].



Εικόνα 1. Παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση (σε εκατ. Τ.Ι.Π) ανά τύπο καυσίμου για τα έτη 1990-2013 και πρόβλεψη έως το 2030 [35]

Οι συνιστώσες της κατάστασης αυτής οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η χρήση εναλλακτικών και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι απαραίτητη. Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) ορίζουμε τις ενεργειακές πηγές οι οποίες υπάρχουν σε αφθονία στο περιβάλλον [1]. Οι ΑΠΕ εκτός του γεγονότος ότι δε ρυπαίνουν το περιβάλλον, είναι πρακτικά ανεξάντλητες και αυτό τις καθιστά ελκυστικές και ζωτικής σημασίας μορφές ενέργειας από περιβαλλοντολογικής άποψης. Παρ όλα αυτά η αξιοποίησή τους περιορίζεται από την ανάπτυξη αξιόπιστων και οικονομικά αποδεκτών τεχνολογιών που θα έχουν σαν σκοπό τη δέσμευση του δυναμικού τους. Το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη των τεχνολογιών αυτών, εμφανίσθηκε αρχικά με την πρώτη πετρελαϊκή κρίση του 1974 και παγιώθηκε ύστερα από τη συνειδητοποίηση των παγκόσμιων σοβαρών περιβαλλοντικών προβλημάτων την τελευταία δεκαετία. Για πολλές χώρες, οι ΑΠΕ αποτελούν μια εγχώρια πηγή ενέργειας με ευνοϊκές προοπτικές συνεισφοράς στο ενεργειακό τους ισοζύγιο, συμβάλλοντας ταυτόχρονα στη μείωση της εξάρτησης από το ακριβό εισαγόμενο πετρέλαιο και στην ενίσχυση της ασφάλειας του ενεργειακού τους εφοδιασμού.

Σήμερα, τα ορυκτά καύσιμα κυριαρχούν παγκοσμίως στην παραγωγή ενέργειας. Σύμφωνα με μελέτες της I.E.A (World Energy Outlook 2013), τα ορυκτά καύσιμα θα συνεχίσουν να αποτελούν την κύρια ενεργειακή πηγή έως το 2040. Παρόλα αυτά, το ποσοστό συμμετοχής των Α.Π.Ε πρόκειται να αυξηθεί κατά 4% και συγκεκριμένα η συμμετοχή της βιομάζας θα αυξηθεί κατά 3% με 1% αύξηση των υπολοίπων Α.Π.Ε έως το έτος 2040.



Εικόνα 2. Παγκόσμια Κατανάλωση ενέργειας για το 2011 και το 2040 [35]

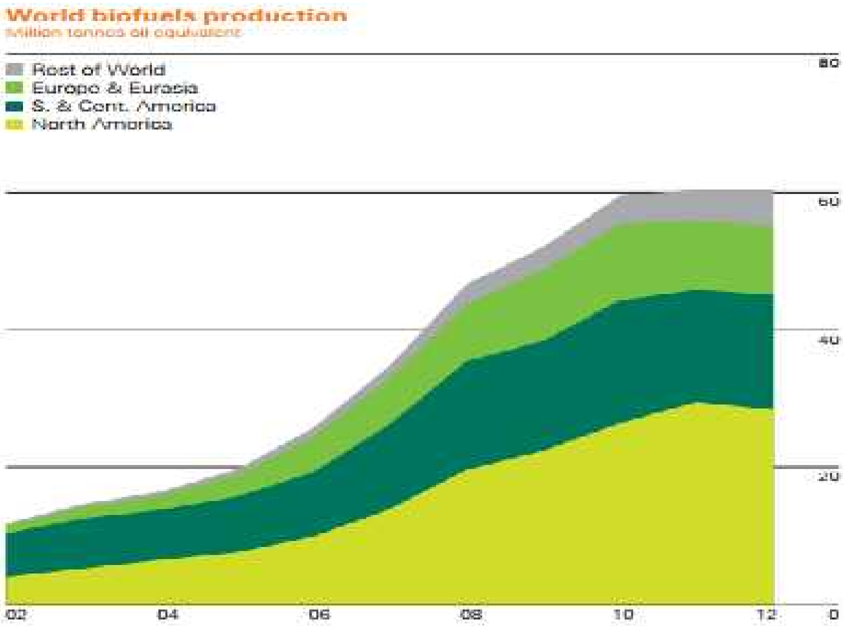
Οι κύριες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι οι εξής:

- Η ηλιακή ενέργεια
- Η ενέργεια των θαλασσών και των ωκεανών
- Η αιολική ενέργεια
- Η υδροηλεκτρική ενέργεια
- Η γεωθερμική ενέργεια
- Η βιομάζα

Εν αντιθέσει με τα ποσοστά κατανάλωσης των συμβατικών ορυκτών καυσίμων, το ποσοστό συμμετοχής των ΑΠΕ στο παγκόσμιο ισοζύγιο ενέργειας είναι εξαιρετικά χαμηλό [35]. Το μεγαλύτερο από το ποσοστό αυτό συνίσταται κυρίως στην υδροηλεκτρική ενέργεια και τη βιομάζα.

Η βιομάζα θεωρείται στις μέρες μας ως μια από τις σημαντικότερες πηγές ανανεώσιμης ενέργειας όπως αυτό απορρέει και από επίσημα ευρωπαϊκά έγγραφα ενεργειακής πολιτικής (Λευκή Βίβλος 1997, Πράσινη Βίβλος 2000) με σχετικές τεχνικές οδηγίες και εκθέσεις. Η προερχόμενη από τη βιομάζα ενέργεια, η βιοενέργεια, αντιστοιχεί σε ποσοστό 3% της συνολικής ευρωπαϊκής ενεργειακής κατανάλωσης την τελευταία δεκαετία. Το ποσοστό αυτό αφορά κατά κύριο λόγο όμως την ενέργεια από την καύση του ξύλου και λιγότερο από τα βιοκαύσιμα.

Η κύρια χρήση της βιομάζας σε ευρωπαϊκό επίπεδο εστιάζεται στην παραγωγή θερμικής ενέργειας στο οικιακό, κτηριακό και βιομηχανικό τομέα ενώ αρκετές χώρες (Δανία, Φινλανδία, Γαλλία, Ιταλία) κινούνται προς τα συστήματα υψηλότερης βιομηχανικής απόδοσης μέσω της συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας. Ενδεικτικά θα αναφερθεί πως η βιοενέργεια της Φινλανδίας καλύπτει το 50% των θερμικών αναγκών και το 20% της πρωτογενούς ενεργειακής κατανάλωσης της χώρας, για το έτος 2003 [50].



Εικόνα 3. Παραγωγή βιοκαυσίμων για την περίοδο 2002-2013 [33]

Σταθερά ανοδική πορεία όμως παρουσιάζουν και τα βιοκαύσιμα μετά και τη θέσπιση της ευρωπαϊκής οδηγίας για την παραγωγή και τη χρήση τους. Κατά το έτος 2010 παρήχθησαν στην Ευρωπαϊκή Ένωση περισσότερα από 2,5 εκατομμύρια τόνων βιοαιθανόλης και βιοντήζελ, με την παραγωγή του τελευταίου να αποτελεί το 82,2% της συνολικής [50].

Όσων αφορά τη χώρα μας για το 2003, η βιομάζα που καταναλώθηκε κυρίως στον οικιακό τομέα και στις βιομηχανίες επεξεργασίας ξύλου ανήλθε σε 994 χιλ. ΤΙΠ (Τόνοι Ισοδύναμου Πετρελαίου). Από αυτήν την ποσότητα το μεγαλύτερο μέρος της, 700 χιλιάδες ΤΙΠ, αφορά στην κατανάλωση καυσόξυλων στον οικιακό τομέα και η υπόλοιπη στην κατανάλωση υπολειμμάτων επεξεργασίας ξύλου από τις αντίστοιχες βιομηχανίες. Αξίζει να σημειωθεί ότι η σημερινή εγκατεστημένη ισχύς που προέρχεται από την αξιοποίηση της ενέργειας του βιοαερίου σε χώρους υγειονομικής ταφής και σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού, είναι περίπου 24MW. Επίσης η Ελλάδα λόγω των ευνοϊκών κλιματικών συνθηκών που τη διακρίνουν, παρουσιάζει σημαντικές δυνατότητες για την ανάπτυξη μελλοντικών επενδύσεων στον τομέα αυτό. Η μεγάλη ποικιλία σε υπάρχουσες πρώτες ύλες (γεωργικά και δασικά υπολείμματα πρωτογενούς και δευτερογενούς τομέα) καθώς και ένας σημαντικός αριθμός ενεργειακών καλλιεργειών (για παραγωγή υγρών και στερεών βιοκαυσίμων) ενισχύουν την ανάγκη για άμεσες και συντονισμένες δράσεις που θα υποστηρίξουν τα αρμόδια κυβερνητικά όργανα. Κι αυτό γιατί θα πρέπει να δημιουργήσουν τις κατάλληλες συνθήκες και προϋποθέσεις για την αγορά επενδύσεων και οι επενδυτές με τη σειρά τους να κάνουν σωστές επιλογές των αλυσίδων παραγωγής βιοενέργειας με το βέλτιστο συνδυασμό τεχνικής και οικονομικής απόδοσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Βιομάζα και είδη βιοκαυσίμων

2. ΒΙΟΜΑΖΑ ΚΑΙ ΕΙΔΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ

2.1 Γενικά

Ως βιομάζα θεωρείται κάθε οργανική ύλη που είναι διαθέσιμη σε ανανεώσιμη βάση, περιλαμβανομένων των ενεργειακών καλλιεργειών, των υποπροϊόντων ή καταλοίπων των δασικών προϊόντων, των παραπροϊόντων ή των υπολειμμάτων γεωργικών καλλιεργειών, των ζωικών αποβλήτων, του οργανικού κλάσματος των αστικών απορριμμάτων και των υδρόβιων φυτών. Ο όρος βιομάζα περιλαμβάνει μεγάλη ποικιλία πρώτων υλών, οι οποίες αξιοποιούνται ενεργειακά με μεγάλο πλήθος τεχνολογιών [2].

Η ενέργεια που είναι δεσμευμένη στις φυτικές ουσίες προέρχεται από τον ήλιο. Με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, τα φυτά μετασχηματίζουν την ηλιακή ενέργεια σε βιομάζα [37]. Οι ζωικοί οργανισμοί προσλαμβάνουν αυτήν την ενέργεια με την τροφή τους, μέσω του άνθρακα προερχόμενου από το μεταβολισμό της φυτικής ύλης που κατανάλωσε ο οργανισμός και αποθηκεύουν ένα μέρος της. Αυτή την ενέργεια είναι που αποδίδει τελικά η βιομάζα μετά την επεξεργασία και τη χρήση της. Κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης, η χλωροφύλλη των φυτών μετασχηματίζει την ηλιακή ενέργεια με μια σειρά διεργασιών, χρησιμοποιώντας ως βασικές πρώτες ύλες το διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα καθώς και νερό και ανόργανα συστατικά από το έδαφος. Η διεργασία αυτή μπορεί να παρασταθεί σχηματικά ως εξής:

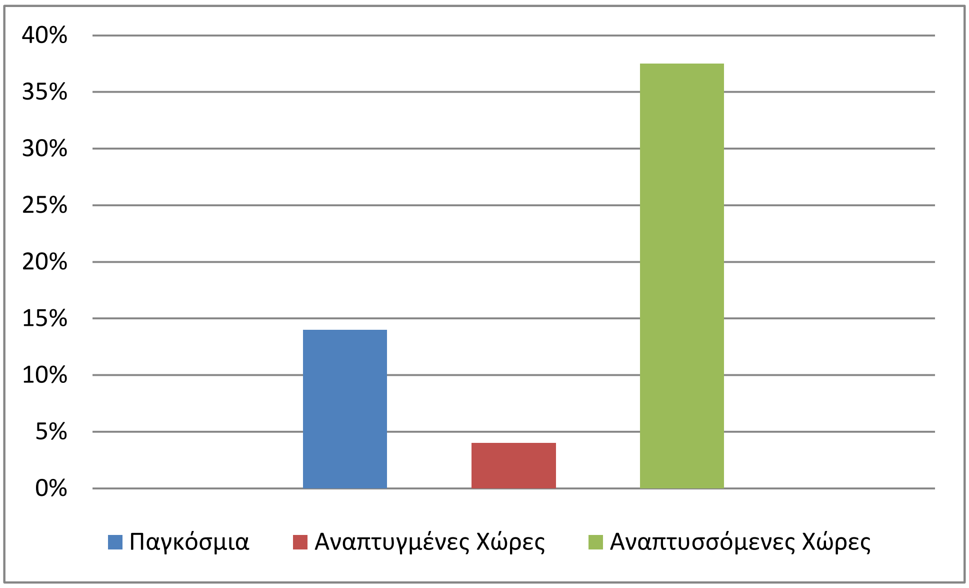
$$H_2O + CO_2 + \text{Ηλιακή ενέργεια} + \text{Ανόργανα στοιχεία} \rightarrow \text{Βιομάζα} + O_2$$

Η μόνη φυσικά ευρισκόμενη πηγή ενέργειας, που περιέχει άνθρακα, της οποίας τα αποθέματα είναι ικανά ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο των ορυκτών καυσίμων, είναι η βιομάζα [2]. Σε αντίθεση όμως με όλα αυτά, η βιομάζα είναι ανανεώσιμη καθώς απαιτείται μόνο μια σύντομη χρονική περίοδος για να αναπληρωθεί ότι χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας. Εν γένει, για τις διάφορες τελικές χρήσεις υιοθετούνται διαφορετικοί όροι. Έτσι ο όρος "βιοισχύς" περιγράφει τα συστήματα που χρησιμοποιούν πρώτες ύλες βιομάζας αντί των συνήθων ορυκτών καυσίμων (φυσικό αέριο, άνθρακα) για ηλεκτροπαραγωγή, ενώ ως βιοκαύσιμα αναφέρονται κυρίως τα υγρά καύσιμα μεταφορών που υποκαθιστούν πετρελαϊκά προϊόντα όπως βενζίνη ή ντίζελ [2, 3].

Η αξιοποίηση της προερχόμενης, από τη βιομάζα, ενέργειας μπορεί να γίνει με μετατροπή της σε μεγάλη ποικιλία προϊόντων, με διάφορες μεθόδους και με τη χρήση σχετικά απλής τεχνολογίας. Σαν πλεονέκτημά της καταγράφεται και το γεγονός ότι κατά την παραγωγή και τη μετατροπή της δε δημιουργούνται οικολογικά και περιβαλλοντολογικά ζητήματα. Αντιθέτως η πολυμορφία, το χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα (λόγω χαμηλής πυκνότητας και υψηλής περιεκτικότητας σε νερό) και το υψηλό κόστος μετατροπής της, είναι κάποια από τα μειονεκτήματά της τα οποία συνεπάγονται δυσκολίες στη συλλογή, τη μεταφορά και την αποθήκευσή της.

2.2 Δυναμικό βιομάζας σε εθνικό και παγκόσμιο επίπεδο

Η βιομάζα που παράγεται κάθε χρόνο στον πλανήτη μας υπολογίζεται ότι ανέρχεται σε 172 δισεκατομμύρια τόνους ξηρού υλικού, με ενεργειακό περιεχόμενο δεκαπλάσιο της ενέργειας που καταναλίσκεται παγκοσμίως στο ίδιο διάστημα [7]. Το τεράστιο αυτό ενεργειακό δυναμικό παραμένει κατά το μεγαλύτερο μέρος του ανεκμετάλλευτο, καθώς, σύμφωνα με πρόσφατες εκτιμήσεις, μόνο το 1/7 της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας καλύπτεται από τη βιομάζα και αφορά κυρίως τις παραδοσιακές χρήσεις της (καυσόξυλα κλπ.) [4, 34]. Πολύ μεγάλη διαφορά παρατηρείται ανάμεσα στο ποσοστό συμμετοχής της βιομάζας στην ενεργειακή κατανάλωση αναπτυγμένων και αναπτυσσόμενων χωρών. Το ποσοστό συμμετοχής της βιομάζας στις ενεργειακές καταναλώσεις αναπτυσσόμενων χωρών, αγγίζει το 40 % κυρίως λόγω της ευρείας χρήσης καυσόξυλων , κούτσουρων, πριονιδιών ως μέσων θέρμανσης σε πλήρη αντίθεση με τις αναπτυγμένες χώρες, των οποίων το αντίστοιχο ποσοστό για συμμετοχή της βιομάζας κυμαίνεται στο 4%.



Εικόνα 4. Η συμμετοχή της βιομάζας στην παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας (%) [34]

Στην Ελλάδα, τα κατ' έτος διαθέσιμα γεωργικά και δασικά υπολείμματα ισοδυναμούν ενεργειακά με 3-4 εκατομμύρια τόνους πετρελαίου, ενώ το δυναμικό των ενεργειακών καλλιεργειών μπορεί, με τα σημερινά δεδομένα, να ξεπεράσει άνετα εκείνο των γεωργικών και δασικών υπολειμμάτων [4]. Το ποσό αυτό αντιστοιχεί ενεργειακά στο 30-40% της ποσότητας του πετρελαίου που καταναλώνεται ετησίως στη χώρα μας. Σημειώνεται ότι 1 τόνος βιομάζας ισοδυναμεί με περίπου 0,4 τόνους πετρελαίου. Εντούτοις, με τα σημερινά δεδομένα, καλύπτεται μόλις το 3% περίπου των ενεργειακών αναγκών της με τη χρήση της διαθέσιμης βιομάζας [4].

Η βιομάζα στη χώρα μας χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή θερμότητας στον οικιακό τομέα (μαγειρική, θέρμανση), για τη θέρμανση θερμοκηπίων, σε ελαιουργεία καθώς και στη βιομηχανία (εκκοκκιστήρια βαμβακιού, παραγωγή προϊόντων ξυλείας, ασβεστοκάμινοι κ.α.) σε περιορισμένη όμως κλίμακα. Ως πρώτη ύλη σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιούνται υποπροϊόντα της βιομηχανίας ξύλου, ελαιοπυρηνόξηλα, κουκούτσια ροδάκινων, τσόφλια αμυγδάλων, βιομάζα δασικής προέλευσης, άχυρο σιτηρών κ.α.

Παρ' όλα αυτά, οι προοπτικές αξιοποίησης της βιομάζας στη χώρα μας είναι εξαιρετικά ευοίωνες, καθώς υπάρχει σημαντικό ενεργειακό δυναμικό, μεγάλο μέρος του οποίου είναι άμεσα διαθέσιμο. Παράλληλα, η ενέργεια που μπορεί να παραχθεί είναι οικονομικά ανταγωνιστική σε σχέση με αυτή που παράγεται από τις συμβατικές πηγές ενέργειας.

Από πρόσφατη απογραφή, έχει εκτιμηθεί ότι το σύνολο της άμεσα διαθέσιμης βιομάζας στην Ελλάδα συνίσταται από 7.500.000 περίπου τόνους υπολειμμάτων γεωργικών καλλιεργειών (σιτηρών, αραβοσίτου, βαμβακιού, καπνού, ηλίανθου, κλαδοδεμάτων, κληματίδων, πυρηνόξυλου κ.α.), καθώς και από 2.700.000 τόνους δασικών υπολειμμάτων υλοτομίας (κλάδοι, φλοιοί κ.α.) [34]. Πέραν του γεγονότος ότι το μεγαλύτερο ποσοστό αυτής της βιομάζας δυστυχώς παραμένει αναξιοποίητο, πολλές φορές αποτελεί αιτία πολλών δυσχερών καταστάσεων όπως πυρκαγιές, δυσκολίες εκτέλεσης των εργασιών, διάδοση ασθενειών κ.α. Από τις παραπάνω ποσότητες βιομάζας, το ποσοστό τους εκείνο που προκύπτει σε μορφή υπολειμμάτων κατά τη δευτερογενή παραγωγή προϊόντων (εκκοκκισμός βαμβακιού, μεταποίηση γεωργικών προϊόντων, επεξεργασία ξύλου κ.α.) είναι άμεσα διαθέσιμο, δεν απαιτεί ιδιαίτερη φροντίδα στη συλλογή του, δεν παρουσιάζει προβλήματα μεταφοράς και μπορεί να τροφοδοτήσει απ' ευθείας διάφορα συστήματα παραγωγής ενέργειας. Μπορεί, δηλαδή, η εκμετάλλευσή του να καταστεί οικονομικά συμφέρουσα.

Παράλληλα με την αξιοποίηση των διάφορων γεωργικών και δασικών υπολειμμάτων, σημαντικές ποσότητες βιομάζας είναι δυνατό να ληφθούν από τις ενεργειακές καλλιέργειες. Συγκριτικά με τα γεωργικά και δασικά υπολείμματα, οι καλλιέργειες αυτές έχουν το πλεονέκτημα της υψηλότερης παραγωγής ανά μονάδα επιφανείας, καθώς και της ευκολότερης συλλογής.

Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί ότι οι ενεργειακές καλλιέργειες αποκτούν τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερη σημασία για τις ανεπτυγμένες χώρες, που προσπαθούν, μέσω των καλλιεργειών αυτών, να περιορίσουν το πρόβλημα των γεωργικών τους πλεονασμάτων. Όπως είναι γνωστό, στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης τα γεωργικά πλεονάσματα και οι οικονομικές δυσχέρειες τις οποίες δημιουργούν, οδηγούν αναπόφευκτα στη μείωση της γεωργικής γης και της αγροτικής παραγωγής. Υπολογίζεται πως στην προσεχή δεκαετία, θα μπορούσαν να αποδοθούν 100-150 εκατ. στρέμματα γεωργικής γης στις ενεργειακές καλλιέργειες ούτως ώστε να αποφευχθούν τα προβλήματα των επιδοτήσεων των γεωργικών πλεονασμάτων και της απόρριψης αυτών στις χωματερές, με ταυτόχρονη αύξηση των ευρωπαϊκών ενεργειακών πόρων.

Στην Ελλάδα, για τους αντίστοιχους λόγους, 10 εκατομμύρια στρέμματα καλλιεργήσιμης γης έχουν ήδη περιθωριοποιηθεί ή πρόκειται να εγκαταλειφθούν στο μέλλον [34]. Εάν η έκταση αυτή αποδοθεί για την ανάπτυξη ενεργειακών καλλιεργειών, το καθαρό αναμενόμενο ενεργειακό όφελος υπολογίζεται στα 5-6 ΜΤΙΠ ή 5-6*10^6 ΤΙΠ, όσο περίπου το 50-60% της ετήσιας κατανάλωσης πετρελαίου της χώρας. Μέσω της απόκτησης σημαντικών εμπειριών και την πραγμάτωση σχετικών πειραμάτων και πιλοτικών εφαρμογών στον τομέα των ενεργειακών καλλιεργειών, προκύπτουν τα εξής σημαντικά στοιχεία:

- Η ποσότητα βιομάζας που μπορεί να παραχθεί ανά ποτιστικό στρέμμα ανέρχεται σε 3-4 τόνους ξηρής ουσίας (1-1.6 ΤΙΠ)
- Η ποσότητα βιομάζας που μπορεί να παραχθεί ανά ξηρικό στρέμμα δύναται να φτάσει τους 2-3 τόνους ξηρής ουσίας (0.7-1.2 ΤΙΠ) [34]

Πίνακας 1. Η παραγόμενη ενέργεια από ξηρή βιομάζα στην Ελλάδα και η απόδοσή της σε προϊόν και ενέργεια [6]

Είδος	Προϊόν	Θερμογόνος Δύναμη (MJ/κιλό)	Μέση Απόδοση σε Ξηρή Βιομάζα (τόνοι/στρ./έτος)	Απόδοση σε Ενέργεια (GJ/στρέμμα./έτος)
Πολυετείς Καλλιέργειες	Καλάμι	18,0	1,0 - 1,5	18,0 – 36,0
	Αγριαγκινάρα	18,0	1,0 - 1,5	18,0 – 27,0
	Switchgrass	18,0	1,0 - 2,0	18,0 – 36,0
	Μίσχανθος	18,0	1,0 - 1,5	18,0 – 27,0
Ετήσιες Καλλιέργειες	Κενάφ	18,6	0,8 - 1,8	14,9 – 33,4
	Κυτταρινούχο Σόργο	18,0	2,0 – 3,5	36,0 – 63,0
Δασικές Καλλιέργειες	Ευκάλυπτος	19,4	1,8 – 3,0	34,8 – 58,0
	Ψευδακακία	17,8	0,8 – 1,3	14,3 – 23,2

2.3 Τύποι βιομάζας

Στην πράξη **είναι 2 οι τύποι βιομάζας** τους οποίους συναντούμε:

1) Υπολειμματικές μορφές, δηλαδή τα κάθε είδους φυτικά υπολείμματα, ζωικά απόβλητα αλλά και τα απορρίμματα οι οποίες χωρίζονται με τη σειρά τους σε:

- Βιομάζα γεωργικής προέλευσης
- Βιομάζα ζωικής προέλευσης
- Βιομάζα δασικής προέλευσης
- Αστικά Απόβλητα

2) Βιομάζα παραγόμενη στις ενεργειακές καλλιέργειες, οι οποίες είναι είτε παραδοσιακές καλλιέργειες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων, είτε φυτά που δεν καλλιεργούνται εμπορικά, όπως ο μίσχανθος, η αγριαγκινάρα και το καλάμι, των οποίων το τελικό προϊόν προορίζεται για την παραγωγή ενέργειας και βιοκαυσίμων. Με τη σειρά τους οι ενεργειακές καλλιέργειες χωρίζονται σε 2 κατηγορίες οι οποίες είναι:

- *Ετήσιες*
- *Πολυετείς*

είτε *γεωργικές είτε δασικές*

2.4 Χημική σύσταση βιοκαυσίμων

Οι περισσότερες από τις μορφές της βιομάζας συνίστανται από τρεις σύνθετες χημικές ενώσεις [12, 32]:

- **Κυτταρίνες**
- **Ημικυτταρίνες**
- **Λιγνίνες**

Οι 2 από τις 3 κατηγορίες, αυτές των κυτταρινούχων και των ημικυτταρινούχων αποτελούν τους υδρογονάνθρακες οι οποίοι έχουν ποσοστό συγκέντρωσης 75% στη βιομάζα. Η φάση των υδρογονανθράκων περιέχει πολλά μόρια σακχάρων συνδεδεμένων μεταξύ τους σε μεγάλες αλυσίδες ή πολυμερή.

Η λιγνίνη καλύπτει το υπόλοιπο 25% της σύστασης των βιοκαυσίμων και η φάση της αποτελείται από μη σακχαρούχα μόρια.

Επίσης περιέχουν νερό, μικρές ποσότητες ρητινών και άλατα. Η τυπική σύνθεση της βιομάζας είναι:

- **50% άνθρακας**
- **43% οξυγόνο**
- **6% υδρογόνο**

2.5 Το βιοκαύσιμο Crambe Abyssinica L.

Εικόνα 5. Crambe Abyssinica L.

Το είδος του φυτού Crambe (Crambe Abyssinica L.) συναντάται κυρίως στην περιοχή της λεκάνης της Μεσογείου, στην νοτιοανατολική Ασία και στην Αιθιοπία. Το crambe είναι ελαιούχο φυτό και χαρακτηρίζεται ως βιοκαύσιμο δεύτερης γενιάς για την παραγωγή του βiodiesel. Το λάδι του σπόρου του crambe είναι πλούσιο σε ερουσικό οξύ (50-60 % των λιπαρών οξέων) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή χημικών τα οποία χρησιμεύουν για την κατασκευή πλαστικών φιλμ, νάιλον και πολυμερών [20, 42].

Τα φυτό της crambe μπορεί να καλλιεργηθεί σχεδόν σε ολόκληρη την Ευρώπη καθώς έχει την δυνατότητα να επιβιώσει σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες. Επίσης είναι εξαιρετικά ανθεκτικό τόσο στην ξηρασία όσο και στο πλάγιασμα. Από την άλλη, χαρακτηρίζεται από ευαισθησία στις χαμηλές θερμοκρασίες κατά την σπορά και την άνθηση του και για το λόγο αυτό ενδείκνυται η σπορά του κατά τους μήνες Μάιο ή Ιούνιο και η συγκομιδή της σοδειάς του αποκλειστικά τους καλοκαιρινούς μήνες. Επιπροσθέτως το σπάσιμο μεγάλου ποσοστού των σπόρων σε περίπτωση καθυστερημένης συγκομιδής και η ανάπτυξη μεγάλου αριθμού διακλαδώσεων εντός των μερών του είναι κάποια από τα βασικά μειονεκτήματα της.

Το δείγμα της Crambe Abyssinica, το οποίο μελετήσαμε στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας, είναι το περίσσευμα από διαδικασίες παραγωγής λαδιού από το φυτό και το σπόρο της Crambe Abyssinica. Μετά την κατάλληλη συμπίεση που υφίσταται η πρώτη ύλη, παράγεται λάδι αφήνοντας ως υπόλειμμα της διεργασίας, μια λεπτή πάστα. Η πάστα αυτή λούζεται με βιομηχανικό διαλύτη για την εξαγωγή του μεγαλύτερου ποσοστού του εναπομείναντος λαδιού ενώ στη συνέχεια ξεραίνεται για την πλήρη εξάλειψη του διαλύτη [21]. Το υλικό που περισσεύει από την ξήρανση είναι το τελικό υλικό που θα μελετηθεί παρακάτω.

2.6 Το βιοκαύσιμο ρετσινολαδιά (Castor bean)

Εικόνα 6. Ρετσινολαδιά (Castor bean)

Η ρετσινολαδιά (Ricinus communis) είναι πολυετές φυτό της οικογένειας των Ευφορβιοειδών. Συναντάται κυρίως στη νοτιανατολική Μεσόγειο συμπεριλαμβανομένης και της Ελλάδας, στην ανατολική Αφρική και στην Ινδία. Η ονομασία της είναι γνωστή λόγω του καστορέλαιου το οποίο εξάγεται από αυτό, γνωστού και ως ρετσινόλαδου. Η ρετσινολαδιά είναι αειθαλής ποώδης ή ημιξυλώδης θάμνος, με ύψος 12 μέτρα και πλάτος 5 μέτρα. Τα φύλλα του είναι μεγάλα, μέχρι 75 εκατοστά ενώ το χρώμα του είναι γυαλιστερό ιώδες ή κόκκινο-πράσινο [38].

Η παγκόσμια παραγωγή σε ρετσινολαδιά ανέρχεται σε 1.2 MT κυρίως στις χώρες της Ινδίας, Κίνας και Βραζιλίας, όπου καλλιεργείται με υψηλούς ρυθμούς. Στη χώρα μας η παραγωγή και η καλλιέργεια του Castor bean είναι μηδαμινή ενώ θα μπορούσε να καλλιεργηθεί με χαρακτηριστικά υψηλές αποδόσεις λόγω και των κλιματικών συνθηκών της Ελλάδας. Αντιθέτως, σε κράτη όπου επικρατούν χαμηλές θερμοκρασίες θα ήταν αδύνατη η καλλιέργεια και η υψηλή απόδοση της ρετσινολαδιάς καθώς χαρακτηρίζεται από υψηλή ευαισθησία σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 15-20^{o} C [42].

Οι κυριότερες δυσκολίες κατά την επεξεργασία του φυτού παρατηρούνται κατά την συγκομιδή της ρετσινολαδιάς και των σπόρων της. Οι σπόροι της αν και περιέχουν ποσοστό λαδιού 40-60%, ταυτόχρονα περιέχουν μια τοξική πρωτεΐνη, τη ρικίνη. Τα φύλλα του φυτού είναι λιγότερα τοξικά. Παρ’ όλα αυτά θα πρέπει να λαμβάνει χώρα η κατάλληλη χημική επεξεργασία για την απομάκρυνση των τοξικών ουσιών, κυρίως πριν την εξαγωγή του καστορέλαιου από τους καρπούς του φυτού [42].

2.7 Τεχνολογίες για την αξιοποίηση της βιομάζας

Η βιομάζα μπορεί να μετατραπεί σε χρήσιμες ενεργειακές μορφές διαμέσου σημαντικού αριθμού διαφορετικών διεργασιών. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την διαδικασία μετατροπής τους είναι:

- Το είδος της βιομάζας
- Η ποσότητα του υλικού της βιομάζας
- Η επιθυμητή μορφή ενέργειας
- Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις
- Οι οικονομικές συνθήκες

Οι κύριες τεχνολογίες που εφαρμόζονται για την αξιοποίηση της βιομάζας είναι:

1. Η καύση
2. Η πυρόλυση
3. Η αεριοποίηση
4. Η αναερόβια χώνευση
5. Η αλκοολική ζύμωση
6. Η μετεστεροποίηση

2.7.1 Καύση της βιομάζας

Η άμεση καύση της βιομάζας για παραγωγή θερμότητας είναι ο απλούστερος τρόπος για την ενεργειακή αξιοποίησή της. Για την επίτευξη καλύτερων βαθμών απόδοσης στην καύση είναι επιθυμητό η περιεκτικότητα σε υγρασία της βιομάζας να είναι χαμηλότερη του 20%. Συνήθως απαιτείται ο αρχικός τεμαχισμός της βιομάζας σε μικρά κομμάτια, όπως θα αναλυθεί και παρακάτω, ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες συσκευές και φούρνους για καύση. Για την παραγωγή ατμού, η βιομάζα καίγεται σε κατάλληλους καυστήρες και βραστήρες με ειδικούς εναλλάκτες θερμότητας.

Κατά το σχεδιασμό ενός συστήματος καύσης βιομάζας, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η φωτιά απαιτεί τρεις παράγοντες για να αρχίσει και να συνεχίσει να υπάρχει. Απαιτεί δηλαδή την παρουσία καυσίμου, οξυγόνου και θερμότητας. Ο έλεγχος της φωτιάς πραγματοποιείται με τον έλεγχο των τριών αυτών παραγόντων. Η θερμότητα που παράγεται κατά την καύση της βιομάζας διαδίδεται με τρεις μηχανισμούς, δηλαδή με αγωγιμότητα, με ακτινοβολία και με μεταφορά.

Πιο συγκεκριμένα η καύση του ξύλου έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

1. Το ξύλο καίγεται σε δύο φάσεις. Καταρχάς παράγονται πτητικά αέρια τα οποία καίγονται, δημιουργώντας το κάρβουνο το οποίο καίγεται στη συνέχεια.

2. Πρέπει να μεταφερθεί οξυγόνο από το περιβάλλον στη ζώνη καύσης

3. Το μέγεθος, η πυκνότητα και η σωστή τοποθέτηση του ξύλου στην εστία της φωτιάς επηρεάζουν την ταχύτητα και την πληρότητα της καύσης.

Οι απώλειες θερμότητας προς το περιβάλλον μπορούν να ελαχιστοποιηθούν κατά την καύση της βιομάζας, εφόσον η εστία της καύσης περικλείεται σε κάποια τοιχώματα.

Έτσι ελαχιστοποιούνται οι απώλειες θερμότητας διαμέσου της μεταφοράς. Ταυτόχρονα τα τοιχώματα θα πρέπει να απορροφούν την ακτινοβολούμενη θερμότητα, μέρος της οποίας θα πρέπει στη συνέχεια να ακτινοβολούν. Η θερμότητα που χάνεται με τα αέρια καύσης μπορεί να ανακτηθεί σε υψηλό βαθμό εφόσον χρησιμοποιηθεί ο κατάλληλος εναλλάκτης θερμότητας. Σήμερα υπάρχουν σόμπες και τζάκια που μπορούν να πετύχουν βαθμούς απόδοσης από 20% έως 80%, ανάλογα με το βαθμό εξοικονόμησης της θερμότητας.

Οι θερμοκρασίες στις οποίες επιτυγχάνεται καύση της βιομάζας κυμαίνονται στους 1000-1500^{o}C. Η τυπική χημική αντίδραση της καύσης αυτής είναι η εξής:

$C_{6n}(H_2O)_{5n} + 6nO_2 \rightarrow 6nCO_2 + 5nH_2O$ για την τυπική βιομάζα

2.7.2 Πυρόλυση

Η ταχεία πυρόλυση της βιομάζας (biomass fast pyrolysis) είναι μια διεργασία κατά την οποία η πρώτη ύλη θερμαίνεται σε θερμοκρασίες 400-500^{o} C, σε συνθήκες έλλειψης αέρα (και οξυγόνου) [36]. Σε αυτές τις συνθήκες παράγονται ατμοί οργανικών ενώσεων, μη συμπυκνώσιμα αέρια και ρευστή πίσσα. Οι ατμοί των οργανικών ενώσεων στη συνέχεια συμπυκνώνονται, παράγοντας το έλαιο πυρόλυσης (pyrolysis oil) ή βιοάεριο (bio-oil). Στις συνήθεις περιπτώσεις, περίπου 50-75 % κατά βάρος της τροφοδοτούμενης βιομάζας μετατρέπεται σε έλαιο πυρόλυσης.

Το τεράστιο πλεονέκτημα της διεργασίας είναι ότι μετατρέπει οποιαδήποτε προβληματική στη διαχείριση βιομάζα, διαφορετικής προέλευσης, σε ένα καθαρό και ομοιογενές υγρό καύσιμο. Το έλαιο πυρόλυσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας και καυσίμων ή χημικών προϊόντων. Η ενεργειακή πυκνότητα του ελαίου (δηλαδή η ενέργεια που αποδίδει ανά μονάδα όγκου του) είναι έως πέντε φορές μεγαλύτερη από εκείνη της αρχικής βιομάζας, γεγονός που προσφέρει ουσιαστικά διαχειριστικά πλεονεκτήματα. Επιπρόσθετο πλεονέκτημα είναι η δυνατότητα χρήσης του ελαίου σε υψηλότερης απόδοσης στροβίλους παραγωγής ενέργειας. Τέλος, η δυνατότητα μεταφοράς του καυσίμου από το σημείο παραγωγής του σε διαφορετικό σημείο παραγωγής ενέργειας παρέχει μεγαλύτερη ευελιξία στο σύστημα διανομής της ηλεκτρικής ενέργειας, μειώνοντς αποφασιστικά τις απώλειες του δικτύου.

Μεγάλη ποικιλία διαφορετικών ειδών βιομάζας μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη διεργασία. Για την επιτυχημένη μετατροπή της βιομάζας, είναι απαραίτητη η προεπεξεργασία της: τεμαχισμός της σε ομοιόμορφα μικρά κομμάτια (μικρότερα των 10mm) και ξήρανση της, ώστε η υγρασία της να είναι μικρότερη από 10%. Με ορθό ενεργειακό σχεδιασμό της μονάδας πυρόλυσης, η απαιτούμενη θερμότητα για την ξήρανση της βιομάζας μπορεί να προέλθει από την ίδια την μονάδα, μειώνοντας έτσι τα λειτουργικά της κόστη και ενισχύοντας το περιβαλλοντικό της αποτύπωμα.

Τα πλεονεκτήματα που συνοδεύουν την τεχνολογία ταχείας πυρόλυσης της βιομάζας, έχουν οδηγήσει σε ραγδαία αύξηση των ερευνητικών προσπαθειών στο αντικείμενο. Ως επιστέγασμα των προσπαθειών αυτών, έρχεται εμφάνιση των πρώτων μονάδων πυρόλυσης της βιομάζας σε εμπορική, πλέον, κλίμακα. Στην Αλμπέρτα του Καναδά, για παράδειγμα, βρίσκεται στη φάση του σχεδιασμού και της αδειοδότησης η μεγαλύτερη μονάδα παραγωγής ενέργειας από πυρόλυση βιομάζας. Η συγκεκριμένη μονάδα θα επεξεργάζεται 400 τόνους βιομάζας ημερησίως (κυρίως πριονίδι και chips ξύλου) ενώ αναμένεται ότι θα παράγει αρκετή ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας ώστε να καλυφθούν πλήρως οι ετήσιες ανάγκες 3.800 κατοικιών.

2.7.3 Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση της βιομάζας είναι μια ενδόθερμη διεργασία κατά την οποία η στερεή βιομάζα μετατρέπεται σε καύσιμο αέριο [36]. Το παραγόμενο αυτό αέριο αποτελεί μίγμα πολλών καύσιμων (και μη) αερίων: μονοξείδιο του άνθρακα (CO, CO_2), υδρογόνο (H_2), μεθάνιο (CH_4), υδρατμοί (H_2O), ίχνη υδρογονανθράκων (π.χ C_2H_6, C_2H_4) και άζωτο (N_2 ,σε περίπτωση που για την διεργασία χρησιμοποιείται αέρας και όχι καθαρό οξυγόνο). Πέραν των παραπάνω ενώσεων στο αέριο προιόν εμφανίζονται και διάφοροι επιμολυντές, κυριότεροι εκ των οποίων είναι σωματίδια πίσσας, τέφρα, αμμωνία, οξέα και σύνθετοι υδρογονάνθρακες.

Το καύσιμο προϊόν της διεργασίας αεριοποίησης ονομάζεται αέριο σύνθεσης (syngas). Σε περίπτωση που η διεργασία γίνει με τη χρήση αέρα (η πιο οικονομική και συνήθης επιλογή), το αέριο σύνθεσης έχει καθαρή θερμογόνο δύναμη περίπου 4.6 MJ/m^3 (περίπου το 1/7 εκείνης του φυσικού αερίου). Όταν χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο αντί για αέρας, η θερμογόνος δύναμη του αερίου μπορεί ακόμα να τριπλασιασθεί. Και στις δυο περιπτώσεις, πάντως, η θερμογόνος δύναμη κάνει το αέριο σύνθεσης κατάλληλο για την παραγωγή θερμότητας ή ηλεκτρισμού, με κατάλληλη χρήση του σε καυστήρες και αεριοστρόβιλους.

Από χημικής πλευράς, η διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας είναι αρκετά σύνθετη και περιλαμβάνει, κατά σειρά, τα ακόλουθα επιμέρους στάδια: αποσύνθεση της οργανικής βιομάζας σε μη συμπυκνώσιμο αέριο, υδρατμούς και πίσσα, θερμική διάσπαση των ατμών σε αέριο σύνθεσης και πίσσα, αεριοποίηση της πίσσας και μερική οξείδωση του αερίου σύνθεσης των ατμών και της πίσσας. Η απαιτούμενη θερμότητα για την αεριοποίηση της βιομάζας παρέχεται από την καύση μέρους της αρχικής ποσότητας της βιομάζας.

Εικόνα 7. Παραγωγή αερίου με αεριοποίηση [44]

Η βασική διαδικασία που ακολουθείται κατά την αεριοποίηση είναι η τοποθέτηση του στερεού καυσίμου σε υψηλή θερμοκρασία της τάξης των 1000^o C παρουσία οξυγόνου και ατμού. Η πίεση μπορεί να κυμαίνεται από τιμές λίγο μεγαλύτερες από την ατμοσφαιρική πίεση μέχρι τριάντα φορές πάνω από την ατμοσφαιρική. Αρχικά απελευθερώνονται τα πτητικά υλικά. Η αλληλεπίδραση του καυσίμου με το οξυγόνο και τον ατμό έχει σαν συνέπεια την παραγωγή ενός μίγματος αερίου αποτελούμενου κατά κύριο λόγο από μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, κάποια ποσότητα μεθανίου, άλλων υδρογονανθράκων αλλά και πίσσας. Παράλληλα παράγεται διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Περεταίρω συνέχιση της διαδικασίας θα έχει σαν συνέπεια την παραγωγή καθαρότερου αέριου προϊόντος. Αν αντί για οξυγόνο χρησιμοποιηθεί αέρας, θα υπάρχει επίσης άζωτο στο παραγόμενο αέριο με αποτέλεσμα το αέριο καύσιμο που θα παραχθεί να έχει ενεργειακό περιεχόμενο της τάξης του 3-5 MJ/m^3 [12]. Η χρήση καθαρού οξυγόνου έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή καλύτερου καυσίμου, έχει όμως αυξημένο κόστος, επομένως συμφέρει να χρησιμοποιηθεί μόνο αν γίνεται παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα.

Πιο αναλυτικά, κατά την αεριοποίηση λαμβάνουν χώρα διαδοχικές χημικές διεργασίες. Αρχικά, καθώς ζεσταίνεται το στερεό καύσιμο απελευθερώνονται τα πτητικά υλικά και στη πυρόλυση και το καύσιμο χάνει το 70% του βάρους του. Στη συνέχεια πραγματοποιείται καύση με λ μικρότερο από το στοιχειομετρικό. Τα πτητικά προϊόντα και μέρος του στερεού καυσίμου αντιδρούν με το οξυγόνο, παράγοντας διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα, παρέχοντας την απαραίτητη θερμότητα για τη συνέχιση των αντιδράσεων της αεριοποίησης. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο στάδιο αυτό, αν αναπαραστήσουμε το καύσιμο με έναν άνθρακα είναι η ακόλουθη:

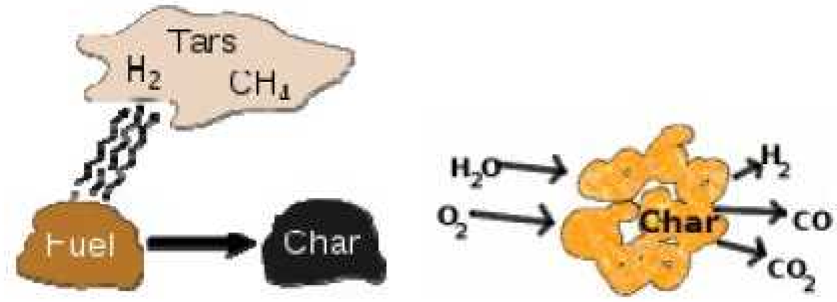
$$\mathbf{C + \tfrac{1}{2}\, O2 \rightarrow CO}$$

Στη συνέχεια, πραγματοποιείται η αεριοποίηση του στερεού καυσίμου, όπου έχουμε τις παρακάτω αντιδράσεις:

$$\mathbf{C + H_2O \rightarrow H_2 + CO}$$

$$\mathbf{CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2}$$

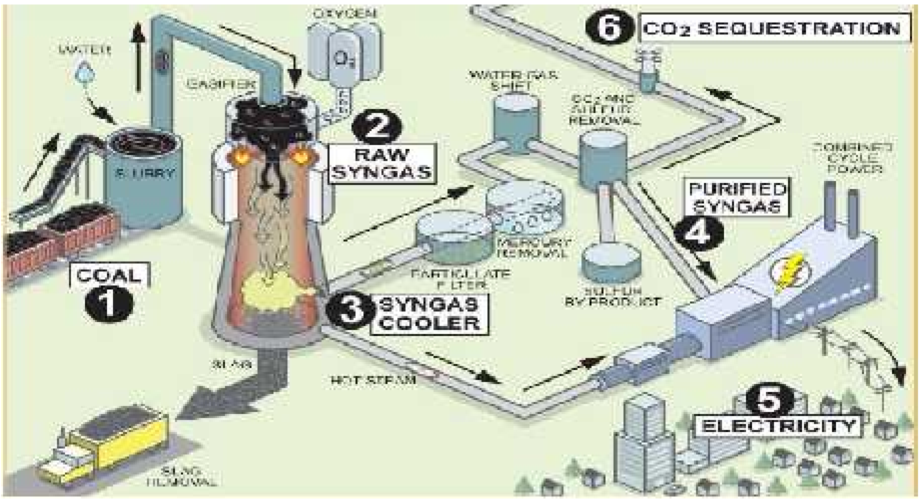
Αυτό που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της παραπάνω διαδικασίας είναι ότι επιτρέπουμε ουσιαστικά σε μικρή ποσότητα οξυγόνου να αντιδράσει με το καύσιμο, πραγματοποιώντας ατελή καύση, με αποτέλεσμα την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και ενέργειας που έχει σαν συνέπεια την πρόκληση περεταίρω αντιδράσεων που καταλήγουν στην παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου. Στο τέλος της διαδικασίας, το αέριο που παράγεται έχει βρεθεί σε μια ισορροπία με συγκεκριμένες συγκεντρώσεις από όλα τα παραπάνω συστατικά.



Εικόνα 8. Απομάκρυνση πτητικών υλικών και πυρόλυση και στη συνέχεια αεριοποίηση του στερεού καυσίμου [38]

Καθοριστικό ρόλο στη διεργασία αεριοποίησης έχει και το είδος της φυτικής βιομάζας. Οι ιδιότητες της μπορεί να διαφέρουν σημαντικά αναλόγως την προέλευση της βιομάζας, με άμεση συνέπεια στην τεχνολογία της διεργασίας και τη βιωσιμότητα της μονάδας. Οι παράμετροι της βιομάζας που εξετάζονται περισσότερο είναι η υγρασία του υλικού, η περιεκτικότητα της σε τέφρα, η στοιχειακή της ανάλυση, η θερμογόνος δύναμη της, η πυκνότητα και η κοκκομετρία της.

Πρέπει να τονισθεί ότι το αέριο σύνθεσης δεν χρησιμοποιείται απευθείας, καθώς εξέρχεται από τον αντιδραστήρα, στις μηχανές παραγωγής ενέργειας. Είναι απαιτούμενη η προεπεξεργασία του ώστε να μειωθούν οι ποσότητες των ακαθαρσιών που περιέχονται σε αυτό (πίσσα, αμμωνία, θείο, κλπ.) καθώς και η ψύξη του. Παράλληλα, εκτός του αερίου σύνθεσης, η διεργασία παράγει και κάποιες ποσότητες πίσσας (η ποσότητα της οποίας εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως π.χ. το είδος της βιομάζας). Εξαιτίας της υψηλής θερμογόνου δύναμης της, ως βέλτιστος τρόπος διαχείρισης της πίσσας θεωρείται η ενεργειακή εκμετάλλευσή της εντός της μονάδας αεριοποίησης. Αναμφίβολα η αεριοποίηση της βιομάζας είναι μια τεχνολογία πιο πολύπλοκη και με λιγότερες εμπορικές εφαρμογές, σε σχέση με τη συνήθη καύση της βιομάζας. Τα πλεονεκτήματα, όμως, που παρουσιάζει, με κυριότερο όλων την πολύ μεγάλη αύξηση της ενεργειακής απόδοσης της μονάδας, έχει οδηγήσει στον διαρκή πολλαπλασιασμό τέτοιου είδους μονάδων στην <<αιχμή της τεχνολογίας>>, τα τελευταία χρόνια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της εξέλιξης είναι ότι το 2008, η μονάδα συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας μέσω αεριοποίησης βιομάζας στην Yamagata της Ιαπωνίας, βραβεύθηκε ως η καλύτερη μονάδα παραγωγής ενέργειας από Ανανεώσιμες Πηγές παγκοσμίως, στα πλαίσια του φημισμένου συνεδρίου Power Gen Asia. Η συγκεκριμένη μονάδα έχει ισχύ 2 MWe και επεξεργάζεται 60 τόνους chips ξύλου ημερησίως.



Εικόνα 9. Διάταξη μονάδας παραγωγής ενέργειας από αεριοποίηση βιομάζας [36]

2.7.4 Τεχνολογίες αεριοποίησης

Αναφορικά με το είδος και το σχεδιασμό του αντιδραστήρα αεριοποίησης, οι παραλλαγές και η κατηγοριοποίηση τους ύστερα από πολλές δεκαετίες έρευνας στην τεχνολογίας αεριοποίησης είναι πολλές [10, 36, 45]. Έτσι, οι αντιδραστήρες αυτοί διακρίνονται ανάλογα με το μέσο αεριοποίησης (αέρας, οξυγόνο ή ατμός), τον τρόπο παροχής της απαιτούμενης θερμότητας (αυτοθερμικοί ή αλλοθερμικοί αεριοποιητές), την πίεση λειτουργίας (ατμοσφαιρικοί ή υπό πίεση αντιδραστήρες) και το σχεδιασμό τους (σταθερής ή ρευστοποιημένης κλίνης).

Αυτόθερμη και αλλόθερμη αεριοποίηση

Η αυτόθερμη αεριοποίηση περιλαμβάνει την τροφοδοσία του συστήματος με αέρα ή οξυγόνο και την καύση μέρους του υλικού για την κάλυψη θερμικών αναγκών. Με την αυτόθερμη τεχνολογία πετυχαίνουμε τη βέλτιστη μεταφορά θερμότητας ενώ η κατασκευή του αντιδραστήρα είναι απλή και η παραγωγή του αερίου είναι κατώτερης θερμογόνου δύναμης.

Η αλλόθερμη αεριοποίηση περιλαμβάνει τη μεταφορά θερμότητας μέσω θερμού ρεύματος ρευστού, στερεού ή αέριου. Στην αλλόθερμη αεριοποίηση υπάρχουν θερμικές απώλειες και η παραγωγή του αερίου είναι μέσης θερμογόνου δύναμης.

Ταξινόμηση με βάση τη μεταφορά της βιομάζας

1. **Σταθερή κλίνη**
   - Ανοδικού ρεύματος (updraft): αποτελούνται από μια σταθερή κλίνη βιομάζας, μέσα από την οποία περνάει μέσο αεριοποίησης (αέρας, νερό) σε αντίθετη φορά ροής. Είναι απλή και αξιόπιστη τεχνολογία με καλό βαθμό απόδοσης, αλλά το παραγόμενο αέριο είναι πλούσιο σε πίσσα και μεθάνιο και χρειάζεται φιλτράρισμα.
   - Καθοδικού ρεύματος (downdraft): ίδια τεχνολογία με αυτή του ανοδικού ρεύματος, με τη βασική διαφορά ότι το μέσο αεριοποίησης κινείται προς την ίδια κατεύθυνση με την κλίνη της βιομάζας (προς τα κάτω). Έχει σχετικά μικρό βαθμό απόδοσης και απαιτείται τροφοδοσία με πολύ μικρή υγρασία, αλλά έχει το πλεονέκτημα ότι η τεχνολογία είναι απλή και τα ποσοστά πίσσας στο αέριο είναι πολύ μικρότερα.
   - Πολλαπλών σταδίων

2. Ρευστοποιημένη κλίνη (fluidized bed)

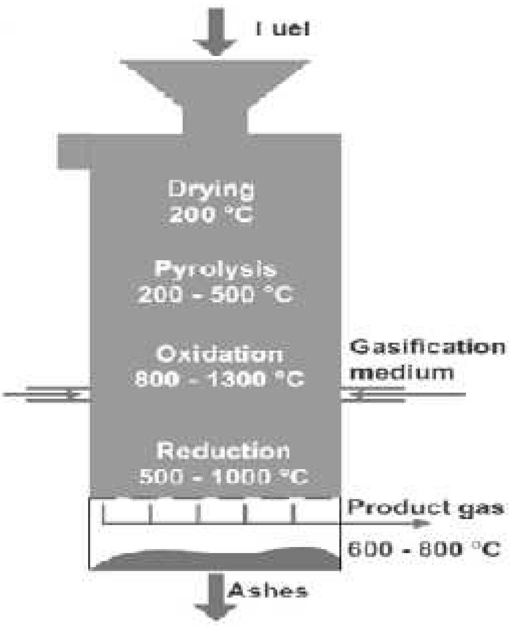
Χρησιμοποιείται για σχετικά μεγάλα μεγέθη παροχής και ισχύος. Η βιομάζα ρευστοποιείται με οξυγόνο και υδρατμό. Η απόδοση είναι χαμηλότερη από τους αεριοποιητές σταθερής κλίνης, αλλά υπάρχει μεγάλη εμπειρία στις εφαρμογές ρευστοποιημένης κλίνης, κυρίως από διυλιστήρια, ενώ ο συγκεκριμένος αεριοποιητής μπορεί να δεχθεί και μεγάλη ποικιλία πρώτων υλών.

Υπάρχουν δυο τύποι αεριοποιητών

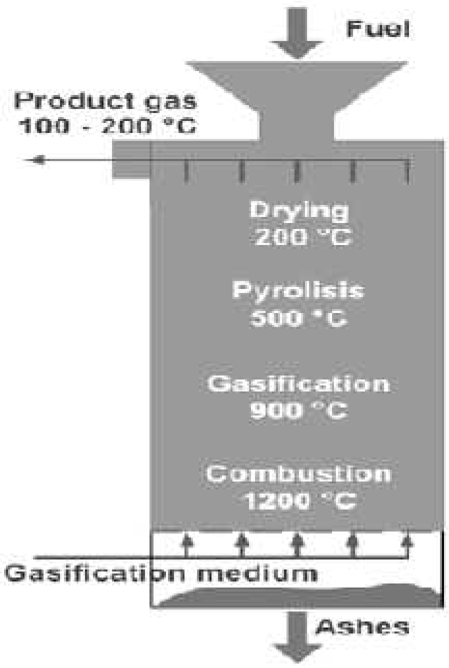
- Αναβράζουσας ρευστοποιημένης κλίνης
- Ρευστοποιημένης κλίνης με επανακυκλοφορία του αδρανούς υλικού

3. Παρασυρόμενη κλίνη

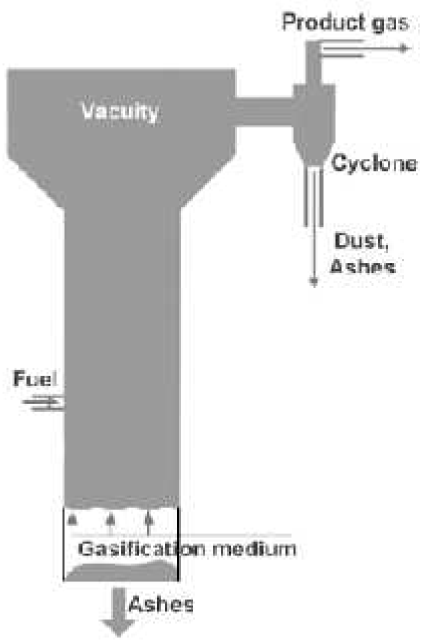
Χρησιμοποιείται μόνο για μεγάλες παροχές βιομάζας και ισχύος. Το καύσιμο αεριοποιείται με οξυγόνο, ενώ απαιτείται μεγάλη επεξεργασία του καυσίμου, διότι οι αντιδράσεις αεριοποίησης λαμβάνουν χώρα στην ουσία μέσα σε ένα σύννεφο σωματιδίων. Οι πολύ υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες συνεπάγονται την απουσία πίσσας και μεθανίου στο προϊόν αέριο, αλλά υπάρχει κίνδυνος συσσωματωμάτων.



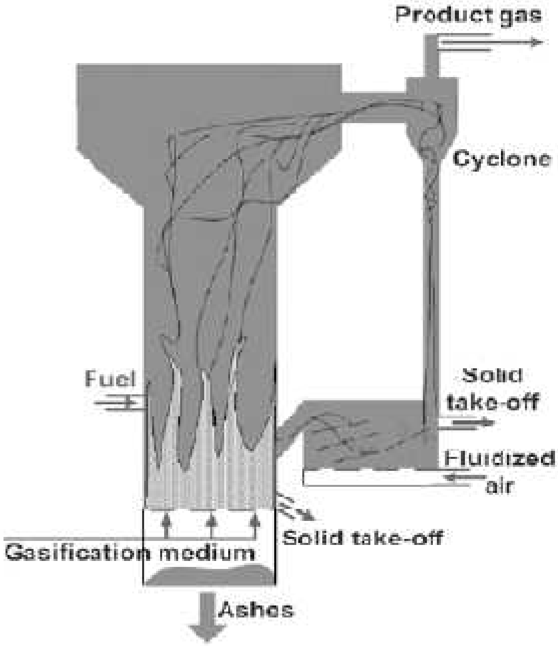
Εικόνα 10. Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης-καθοδικού ρεύματος [28]



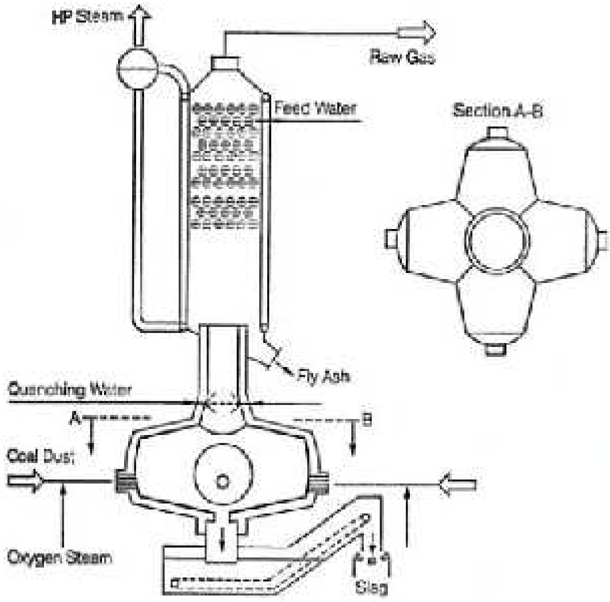
Εικόνα 11. Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης-ανοδικού ρεύματος [28]



Εικόνα 12. Αντιδραστήρας αναβράζουσας ρευστοποιημένης κλίνης [28]



Εικόνα 13. Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης με επανακυκλοφορία του αδρανούς υλικού [28]



Εικόνα 14. Αντιδραστήρας παρασυρόμενης κλίνης [43]

Πίνακας 2. Σύνοψη χαρακτηριστικών τεχνολογιών αεριοποίησης [10]

Τύπος αντιδραστήρα	ΚΑΘΟΔΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ	ΑΝΟΔΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ	ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΚΛΙΝΗΣ	ΠΑΡΑΣΥΡΟΜΕΝΗΣ ΚΛΙΝΗΣ
Ισχύς (MWth)	<2	<20	10-100	>50
Χρόνος εκκίνησης (h)	<0,5	<1	>5	>24
Ευαισθησία στην ποιότητα πρώτης ύλης	Μεγάλη	Μέτρια	Μέτρια	Μέτρια
Πίσσα σε πλήρες φορτίο (g/Nm3)	<0,5	1 - 15	1 - 10	<0,5
Ευαισθησία στις διακυμάνσεις φορτίου	Μεγάλη	Μικρή	Μέτρια προς μεγάλη	Μέτρια
Συντελεστής ελάχιστης ισχύος	3 - 4	5 – 10	2 – 3	2 – 3
Απόδοση κρύου αερίου	65 – 75	40 – 60	65 – 75	70 – 80
Απόδοση θερμού αερίου	85 – 90	90 – 95	86 – 95	>90
Χρήσεις	ΜΕΚ, Λέβητας	ΜΕΚ, Λέβητας	ΜΕΚ, Λέβητας, Αεριοστρόβιλος, Σύνθεση	ΜΕΚ, Αεριοστρόβιλος, Σύνθεση

2.8 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα βιομάζας

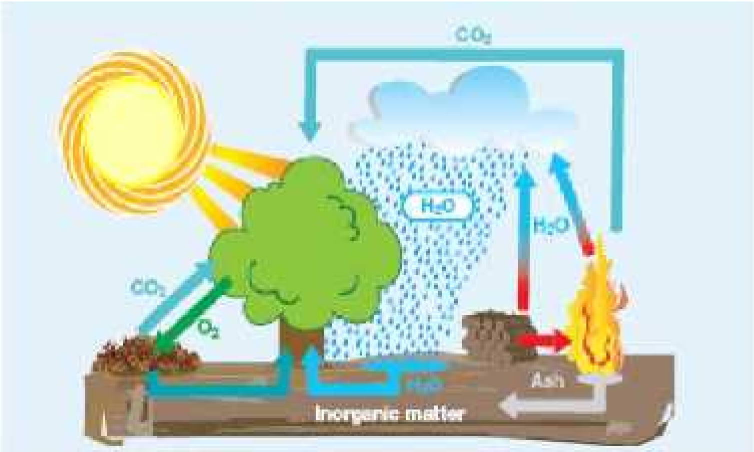
Τα κυριότερα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρησιμοποίηση της βιομάζας για παραγωγή ενέργειας είναι τα ακόλουθα:

1) Η αποτροπή του φαινομένου του θερμοκηπίου, το οποίο οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) που παράγεται από την καύση των ορυκτών καυσίμων. Η βιομάζα δεν συνεισφέρει στην αύξηση της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου ρύπου στην ατμόσφαιρα παρόλο που κατά την καύση της βιομάζας παράγεται CO_2. Κι αυτό γιατί κατά την παραγωγή της και μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης επαναδεσμεύονται σημαντικές ποσότητες του ρύπου αυτού.

2) Η αποφυγή της επιβάρυνσης της ατμόσφαιρας με το διοξείδιο του θείου (SO_2) που παράγεται κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων και συντελεί στο φαινόμενο της ''όξινης βροχής''. Η περιεκτικότητα της βιομάζας σε θείο είναι πρακτικά αμελητέα.

3) Η μείωση της ενεργειακής εξάρτησης, που είναι αποτέλεσμα της εισαγωγής καυσίμων από τρίτες χώρες, με αντίστοιχη εξοικονόμηση συναλλάγματος.

4) Η εξασφάλιση εργασίας και η συγκράτηση των αγροτικών πληθυσμών στις παραμεθόριες και στις άλλες γεωργικές περιοχές συμβάλλει στην γενικότερη περιφερειακή ανάπτυξη της χώρας [1].



Εικόνα 15. Ουδετερότητα της καύσης της βιομάζας ως προς τις εκπομπές CO_2 [34]

Τα μειονεκτήματα που συνδέονται με τη χρησιμοποίηση της βιομάζας και αφορούν τις ,ως επί το πλείστον, δυσκολίες στην εκμετάλλευσή της είναι τα εξής [1]:

1) Ο μεγάλος όγκος της και η μεγάλη περιεκτικότητά της σε υγρασία, ανά μονάδα παραγόμενης ενέργειας.

2) Η δυσκολία στη συλλογή, τη μεταποίηση, τη μεταφορά και την αποθήκευσή της, σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα

3) Οι δαπανηρές εγκαταστάσεις και ο εξοπλισμός που απαιτούνται για την αξιοποίηση της βιομάζας, σε σύγκριση με τις συμβατικές πηγές ενέργειας.

4) Η μεγάλη διασπορά και η εποχιακή παραγωγή της

Τα παραπάνω μειονεκτήματα συντελούν ώστε το κόστος της πλειοψηφίας των εφαρμογών της βιομάζας να παραμένει, συγκριτικά με το πετρέλαιο, υψηλό. Παρ’ όλα αυτά υπάρχουν ήδη εφαρμογές αξιοποίησης της βιομάζας τα οποία παρουσιάζουν οικονομικά οφέλη. Το πρόβλημα του υψηλού κόστους βαθμιαία εξαλείφεται, αφενός λόγω της ανόδου των τιμών του πετρελαίου και αφ’ ετέρου λόγω της βελτίωσης και της ανάπτυξης των τεχνολογιών αξιοποίησης της βιομάζας. Τέλος, πρέπει κάθε φορά να συνυπολογίζεται και το περιβαλλοντικό όφελος το οποίο είναι ουσιαστικής σημασίας για την ποιότητα ζωής και το μέλλον της ανθρωπότητας, παρά τη δυσκολία αποτίμησής του σε οικονομικά μεγέθη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Πελλέτες (pellets)

3. ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΑ (PELLETS)

3.1 Συσσωματώματα (pellets) βιομάζας

Παρόλο που η βιομάζα είναι μια σημαντική πηγή ανανεώσιμης ενέργειας, δεν αποτελεί πολύ καλό καύσιμο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το περισσότερο από το 70% του όγκου της είναι συνήθως αέρας, νερό και νεκροί οργανισμοί. Αυτή η χαμηλή πυκνότητα ενέργειας ανά μονάδα όγκου βιομάζας δυσχεραίνει τόσο τη συλλογή, όσο τη μεταφορά, την αποθήκευση και τη χρήση της.

Για τη βελτίωση του ενεργειακού περιεχομένου ανά μονάδα όγκου της βιομάζας, χρησιμοποιείται στις μέρες μας η μέθοδος της μηχανικής αύξησης της πυκνότητάς της (densification). Η αύξηση της πυκνότητας της βιομάζας είναι μια καινοτόμος διαδικασία, κατά την οποία συμπιέζεται το υλικό της βιομάζας, με τη χρήση υψηλών πιέσεων, σε μικρά συσσωματώματα (pellets) χρησιμοποιώντας μηχανήματα συνεχούς τροφοδοσίας. Επίσης, εκτός των μικρών συσσωματωμάτων, το προϊόν μπορεί να είναι μπάλες (με τη χρήση μηχανών δεσίματος τριφυλλιού) καθώς και μεγαλύτερα συσσωματώματα ή αλλιώς μπριγκέτες βιομάζας [51].

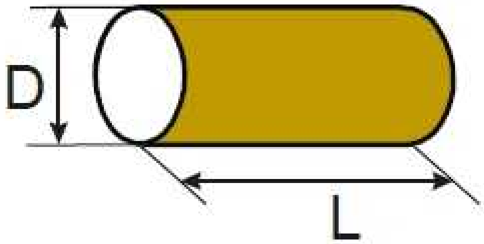
Η ιστορία της θέρμανσης με συσσωματώματα ξύλου ξεκίνησε στις αρχές της δεκαετίας του 80 στις Η.Π.Α και τον Καναδά και εξαπλώθηκε την επόμενη δεκαετία ραγδαία στη Σκανδιναβία. Από το 2000 τα συσσωματώματα (pellets) ξύλου κατακτούν όλο και περισσότερους καταναλωτές στην κεντρική Ευρώπη και κυρίως σε Γερμανία, Αυστρία, Ιταλία και Γαλλία. Πρόκειται για μια μορφή βιοκαυσίμων με ευρεία, διαδεδομένη χρήση και πλήθος εφαρμογών, που λειτουργούν με βάση τα συσσωματώματα βιομάζας ξυλώδους μορφής. Για την παραγωγή τους μπορούν να ληφθούν ως πρώτη ύλη τα υπολείμματα επεξεργασίας του ξύλου, τα δασικά υπολείμματα αλλά και γεωργικά υπολείμματα τα όποια πρώτα αποψιλώνονται. Τα συσσωματώματα είναι τυποποιημένα βιολογικά και κυλινδρικά καύσιμα, με προδιαγραφές ποιότητας, για την παρασκευή των οποίων δεν χρησιμοποιούνται κόλλες ή άλλα χημικά πρόσθετα παρά μόνο υψηλή πίεση και ατμός. Το γεγονός αυτό τα καθιστά απολύτως φιλικά προς το περιβάλλον.

Το σχηματιζόμενο τελικό προϊόν χαρακτηρίζεται από υψηλή συνοχή, χαμηλό ποσοστό υγρασίας (λιγότερο από 10%) και μεγάλη πυκνότητα (> 650 kg/m^3), γεγονός που επιτρέπει την καύση του και την υψηλή θερμαντική του απόδοση.

Εικόνα 16. Συσσωματώματα που προέκυψαν από τη μηχανική συμπίεση πριονιδιού [37]

3.1.1 Προτυποποίηση των κύριων χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων των πελλετών

Τα συσσωματώματα (πελλέτες) βιομάζας θεωρούνται στερεά βιομαζικά καύσιμα τα οποία ακολουθούν κάποιες διεθνείς τυποποιήσεις όσων αφορά τα μορφολογικά και ενεργειακά τους χαρακτηριστικά. Τα τυπικά συσσωματώματα βιομάζας είναι κυλινδρικού σχήματος με τυπική διάμετρο 6-8 mm, τυπικό μήκος 30-40 mm περίπου και χρώμα εξαρτώμενο από την πρώτη ύλη που επιλέξαμε για την παραγωγή των συσσωματωμάτων.



Εικόνα 17. Τυπικό κυλινδρικό σχήμα και τυπικές διαστάσεις πελλέτας βιομάζας

Τα επίσημα πρότυπα των τεχνικών χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων των συσσωματωμάτων προέρχονται από τα Ευρωπαϊκά κράτη που έχουν πολυετή πείρα στην παραγωγή και χρήση πελλετών, όπως η Αυστρία, η Σουηδία, η Γερμανία και η Ιταλία. Τα πλέον επικρατέστερα πρότυπα ποιότητας στον ευρωπαϊκό χώρο είναι το ÖNORM M1735 από την Αυστρία όπως και το γερμανικό πρότυπο DIN Plus. Το αυστριακό πρότυπο ποιότητας πελλετών χαρακτηρίζεται ως από τα πιο αυστηρά καθώς περιλαμβάνει αυστηρούς και τακτικούς ελέγχους τόσο στο προϊόν όσο και στο σύστημα παραγωγής αυτού [36]. Άλλα κράτη ,όπως η Δανία και η Φινλανδία, είχαν αποφασίσει να τηρήσουν στάση αναμονής και να υιοθετήσουν στην εγχώρια νομοθεσία τους ένα κοινό Ευρωπαϊκό πρότυπο ποιότητας πελλετών, όταν αυτό επρόκειτο να θεσμοθετηθεί. Από τις αρχές του 2010 έχει εκδοθεί το πρότυπο EN 14961-1 που αναφέρεται γενικά σε πελλέτες από διάφορες πρώτες ύλες. Το πιο εξειδικευμένο πρότυπο αποκλειστικά για τα συσσωματώματα ξύλου ονομάζεται EN 14961-2 και από την ημερομηνία στην οποία τέθηκε σε ισχύ για την Ευρωπαϊκή Ένωση, τότε όλα τα επιμέρους εθνικά πρότυπα ποιότητας όφειλαν να εναρμονιστούν με αυτό ή να το υιοθετήσουν εντός διαστήματος 6 μηνών [23]. Το πρότυπο ποιότητας EN τα οποία αναφέρονται στις πελλέτες ξύλου και έχουν τεθεί σε ισχύ για τα Ευρωπαϊκά κράτη είναι τα εξής:

- **EN14961-2** για ξυλώδεις πελλέτες, μη βιομηχανικής χρήσης
- **EN 14961-3** για ξυλώδεις μπριγκέτες, μη βιομηχανικής χρήσης
- **EN 14961-4** για θρυμματισμένο ξύλο, μη βιομηχανικής χρήσης
- **EN 14961-5** για καυσόξυλα, μη βιομηχανικής χρήσης

Σε φάση προετοιμασίας και ανάπτυξης βρίσκεται το πρότυπο **EN 14961-6** το οποίο αφορά μη ξυλώδεις πελλέτες βιομάζας για μη βιομηχανική χρήση.

Στον παρακάτω πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται αναλυτικά τα φυσικά και τεχνικά χαρακτηριστικά που απαιτούν τα παλαιότερα και πιο διαδεδομένα πρότυπα ποιότητας καθώς και το νεότερο EN 14961-2 που ισχύει εξ’ ολοκλήρου για τα κράτη της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Πίνακας 3. Εθνικά και Ευρωπαϊκά πρότυπα ποιότητας πελλετών βιομάζας [36]

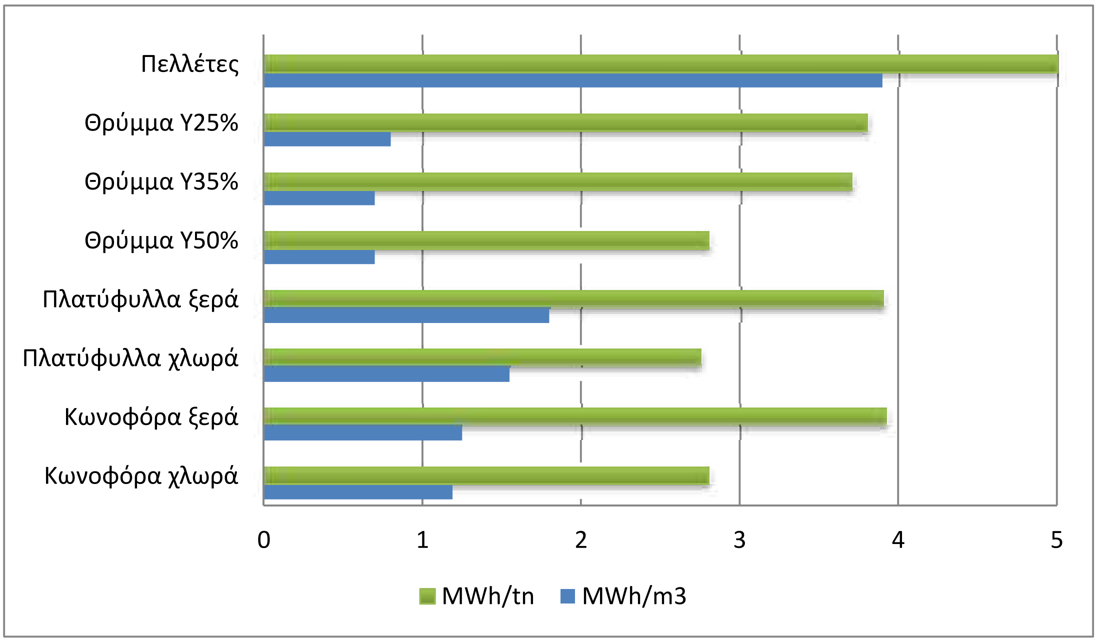
Χώρα		Αυστρία	Γερμανία		Ευρωπαϊκή Ένωση
Πρότυπο		**ÖNORM M1735**	**DIN 51731**	**DIN Plus**	**EN 14961-2**
Διάμετρος	(mm)	4-10	4-10	4-10	6-8
Μήκος	(mm)	≤5*Δ	≤50	≤5*Δ	3,15-40
Πυκνότητα	(kg/m3)	-	-	-	≥600
Θρύμματα	(% κ.β)	≤1	-	-	≤1
Περιεκτικότητα σε υγρασία	(% κ.β)	≤10	≤12	≤10	≤10
Περιεκτικότητα σε τέφρα	(% κ.β)	≤0,5	≤1,5	≤0,5	≤0,7
Θερμογόνος Δύναμη	(MJ/kg)	≥18	17,5-19,5	≥18	16,5-19
Θείο	(% κ.β)	≤0,04	≤0,08	≤0,04	≤0,03
Άζωτο	(% κ.β)	≤0,3	≤0,3	≤0,3	≤0,3
Χλώριο	(% κ.β)	≤0,02	≤0,03	≤0,02	≤0,02
Αρσενικό	(mg/kg)	-	≤0,8	-	≤1
Κάδμιο	(mg/kg)	-	≤0,5	-	≤0,5
Χρώμιο	(mg/kg)	-	≤8	-	≤10
Χαλκός	(mg/kg)	-	≤5	-	≤10
Υδράργυρος	(mg/kg)	-	≤0,05	-	≤0,1
Μόλυβδος	(mg/kg)	-	≤10	-	≤10
Ψευδάργυρος	(mg/kg)	-	≤100	-	≤100
Νικέλιο	(mg/kg)	-	-	-	≤10
Πρόσθετα	(%)	≤2	-	≤2	≤2

Ως πρώτη ύλη για την παραγωγή των συσσωματωμάτων χρησιμοποιούνται διάφορα είδη ξύλου. Φυσικά το κάθε είδος έχει διαφορετικά χαρακτηριστικά, αλλά η συνολική παραγωγική διαδικασία πρέπει να εξασφαλίζει πως η τελική ποιότητα των pellets θα είναι σύμφωνη με το εκάστοτε ακολουθούμενο πρότυπο.

Κατά την παραγωγική διαδικασία η τεμαχισμένη βιομάζα συμπιέζεται σε πολύ υψηλές πιέσεις, απελευθερώνοντας τη λιγνίνη που είναι το κύριο συστατικό στο κυτταρικό τοίχωμα του φυτού. *Η λιγνίνη επιδρά ως φυσικό συγκολλητικό μέσο, χωρίς να απαιτούνται πρόσθετες ουσίες για τη συσσωμάτωση. Για τη μείωση του κόστους της πελλετοποίησης αλλά και της διασφάλισης καλύτερης ποιότητας τελικού προϊόντος χρησιμοποιείται ως πρόσθετο φυσικό άμυλο.* Το αυστριακό πρότυπο ÖNORM M1735, για παράδειγμα, επιτρέπει περιεκτικότητα σε άμυλο έως 2% κ.β [22, 32].

Πέραν αυτών όμως, πελλέτες μπορούν να κατασκευαστούν και από διάφορα γεωργικά υπολείμματα ή από κλαδέματα καλλιεργειών, τα επονομαζόμενα ως agro pellets. Τα agro pellets μειονεκτούν ενεργειακά ως προς τα pellets ξύλου λόγω της σημαντικά υψηλότερης περιεκτικότητας τους σε τέφρα και της αρκετά χαμηλότερης θερμογόνου δύναμης.

Πίνακας 4. Θερμογόνος δύναμη ανά κατηγορία πρώτης ύλης πελλετών [34]



Λόγω της κυλινδρικής τους μορφής, της στιλπνής επιφάνειας και του μικρού τους μεγέθους τα pellets συμπεριφέρονται μακροσκοπικά σαν ένα υγρό, διευκολύνοντας ουσιαστικά τη μεταφορά τους, την αυτόματη τροφοδοσία και τη χρήση αυτών με τυποποιημένες τεχνολογίες καύσης. Η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, η χαμηλή υγρασία και τέφρα αλλά και τα τυποποιημένα χαρακτηριστικά καθιστούν αυτό το καύσιμο ιδανικό για χρήση σε κάθε μεγέθους αυτόματα συστήματα θέρμανσης.

3.2 Χρήση των πελλετών βιομάζας

Η τεχνολογική εξέλιξη όσων αφορά τους μικρούς καυστήρες συσσωματωμάτων βιομάζας, στα κατοικημένα κτήρια, έχει κάνει αλματώδη βήματα κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών. Συστήματα κεντρικής θέρμανσης με καύσιμο τη βιομάζα, κατασκευασμένα με πλήρως αυτόματη τροφοδοσία συσσωματωμάτων βιομάζας στους καυστήρες των, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πυκνοκατοικημένες περιοχές με την ίδια ακριβώς ευκολία που χρησιμοποιούνται τα συμβατικά συστήματα θέρμανσης πετρελαίου και φυσικού αερίου.

Κάποιες από τις κυριότερες χρήσεις συσσωματωμάτων βιομάζας για θέρμανση χώρων είναι οι παρακάτω [7, 24]:

1. Κεντρικά συστήματα θέρμανσης μεγάλης κλίμακας

Η εφαρμογή αυτή λαμβάνει χώρα στη Σουηδία λόγω του χαμηλού κόστους των συσσωματωμάτων βιομάζας στις Σκανδιναβικές χώρες και λόγω του χαμηλού έως μεσαίου κόστους των συμβατικών καυσίμων στη βιομηχανία (άνθρακα, πετρελαίου, φυσικού αερίου). Όσον αφορά τις μεγάλες μονάδες, υπάρχει υψηλός και κρίσιμος ανταγωνισμός μεταξύ των συσσωματωμάτων βιομάζας και των θρυμμάτων ξύλου (wood chips). Στην Αυστρία και στη Γερμανία η καύση των συσσωματωμάτων βιομάζας τόσο για κεντρική θέρμανση όσο και στη βιομηχανία δεν χαρακτηρίζεται ελκυστική λόγων των οικονομικών όρων και νόμων που ισχύουν.

2. Κεντρικά συστήματα θέρμανσης μεσαίου μεγέθους

Αντίστοιχη κατάσταση με τις κεντρικές μονάδες θέρμανσης μεγάλης κλίμακας σε Αυστρία και Γερμανία. Συγκεκριμένα στη Βαυαρία υπάρχει μονάδα επίδειξης, με παραγωγή 10 MW μέσα σε έναν θερμό ξηραντήρα αέρα. Τα συσσωματώματα βιομάζας βρίσκονται σε ανταγωνισμό με το τεμαχισμένο άχυρο και τα θρύμματα ξύλου στη δεύτερη αυτή κατηγορία.

3. Κεντρικά συστήματα θέρμανσης για κατοικημένα κτήρια

Στις περιοχές που σημειώνεται ελλιπής ανεφοδιασμός από άχυρα και θρύμματα ξύλου, τα συσσωματώματα βιομάζας είναι οικονομικά βιώσιμα και ανταγωνιστικά λόγω και της υψηλής τιμής του πετρελαίου. Το γεγονός αυτό παρουσιάζεται στη Γερμανία από τον Ιανουάριο του 2000. Ένα τεχνικό και οικονομικό πλεονέκτημα των pellets είναι ότι μειώνουν την τεχνική πολυπλοκότητα της αποθήκευσης και της τροφοδοσίας και σαν αποτέλεσμα αυτού το κόστος μεταφοράς και τα κόστη επένδυσης μειώνονται σημαντικά.

4. Συστήματα κεντρικής θέρμανσης για ατομικές οικίες

Όπου οι τιμές του πετρελαίου είναι υψηλές, τα συσσωματώματα βιομάζας μπορούν να ανταγωνιστούν με καλύτερες αξιώσεις τη συμβατική ενέργεια. Όσο μικρότερη είναι η μονάδα, τόσο μεγαλύτερο είναι το πλεονέκτημα των φούρνων πελλετών σε σύγκριση με τα κούτσουρα και την καύση θρυμμάτων ξύλου. Πολλοί κατασκευαστές μικρών σομπών για θρύμματα ξύλου προσφέρουν πλέον τους ειδικούς φούρνους για τα συσσωματώματα βιομάζας ή ακόμα και μετατροπές/προσαρμογές στους υπάρχοντες φούρνους θρυμμάτων ξύλου. Μειώνεται άρα η τεχνική πολυπλοκότητα τροφοδοσίας, αποθήκευσης και μεταφοράς αφού τα συσσωματώματα έχουν τριπλάσια πυκνότητα και ρέουν πολύ ευκολότερα. Οι ειδικοί λέβητες συσσωματωμάτων βιομάζας (pellets) που κυκλοφορούν στην αγορά κατασκευάζονται ως επί το πλείστον από γερμανικές και αυστριακές εταιρείες και είναι πολλά υποσχόμενοι σε αρκετούς τύπους συστημάτων καύσης.

Εικόνα 18. Λέβητας συσσωματωμάτων (pellets) οικιακής χρήσης

3.3 Περιβαλλοντική θεώρηση χρήσης των πελλετών βιομάζας

Η καύση του συμπιεσμένου καυσόξυλου με ειδικούς λέβητες και συστήματα θέρμανσης, έχει σαν αποτέλεσμα τη χαμηλή περιεκτικότητα των καυσαερίων σε διοξείδιο του άνθρακα καθώς η εκλυόμενη ποσότητα CO_2 είναι ίση με την ποσότητα που έχει απορροφήσει το αντίστοιχο δέντρο κατά τη διάρκεια της ανάπτυξής του. Επίσης, με την εξέλιξη της τεχνολογίας των καυστήρων συσσωματωμάτων τα τελευταία χρόνια, η έκλυση επιμέρους καυσαερίων, όπως τα οξείδια αζώτου, βρίσκεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα καθιστώντας τη χρήση τους εξαιρετικά φιλική προς το περιβάλλον και την ατμόσφαιρα. Κάποια προβλήματα που μπορεί να δημιουργηθούν λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης καυστήρων στις αστικές κυρίως περιοχές, μπορούν να επιλυθούν εύκολα με τη χρήση ειδικών φίλτρων.

Τα περιβαλλοντικά και οικολογικά πλεονεκτήματα από τη χρήση αυτής της μορφής των στερεών βιοκαυσίμων επικεντρώνονται στα εξής:

- Τα συσσωματώματα βιομάζας είναι φυσικά καύσιμα. Έχουν τη δυνατότητα να διατηρούν τη μορφή τους εξαιτίας της ύπαρξης λιγνίνης, χωρίς να απαιτείται η χρήση συγκολλητικών ουσιών οι οποίες μπορεί να εκλύουν ποσότητες καυσαερίων κατά την καύση.
- Έχουν χαμηλή έκλυση καυσαερίων λόγω της εύκολα ελεγχόμενης καύσης τους και της χαμηλής περιεκτικότητάς τους σε υγρασία.
- Προτιμάται η καύση τους για μη βιομηχανική χρήση (θέρμανση κατοικιών) παρά η κατανάλωσή τους σε μεγάλη κλίμακα
- Εξορθολογισμός της διαχείρισης των υπολειμμάτων και κυρίως των υπολειμμάτων οργανικών διαδικασιών (φυτικά ή ζωικά υπολείμματα), καθώς η παραγωγή ενέργειας εξαρτάται πλέον άμεσα από την ποσότητά τους
- Κάθε κιλοβατώρα ενέργειας που παράγεται από μη συμβατικά καύσιμα, όπως τα μορφοποιημένα δευτερογενή καύσιμα, συνεπάγεται την αποφυγή έκλυσης 1,12 κιλών διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, με βάση το σημερινό ενεργειακό μίγμα και τις μέσες απώλειες δικτύου στην Ελλάδα. Επιπλέον, συνεπάγεται λιγότερες εκπομπές άλλων επικίνδυνων ρύπων, κυρίως αιωρούμενων μικροσωματιδίων, οξειδίων αζώτου, ενώσεων θείου κ.α. Οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα πυροδοτούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου, μεταβάλλουν σταδιακά το κλίμα της γης και έχουν σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία και το περιβάλλον μέσω της ατμοσφαιρικής ρύπανσης [2, 39].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Θεωρητικό πλαίσιο και μεθοδολογία ανάλυσης ιδιοτήτων βιοκαυσίμων

4. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ

4.1 Χημικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες βιοκαυσίμων

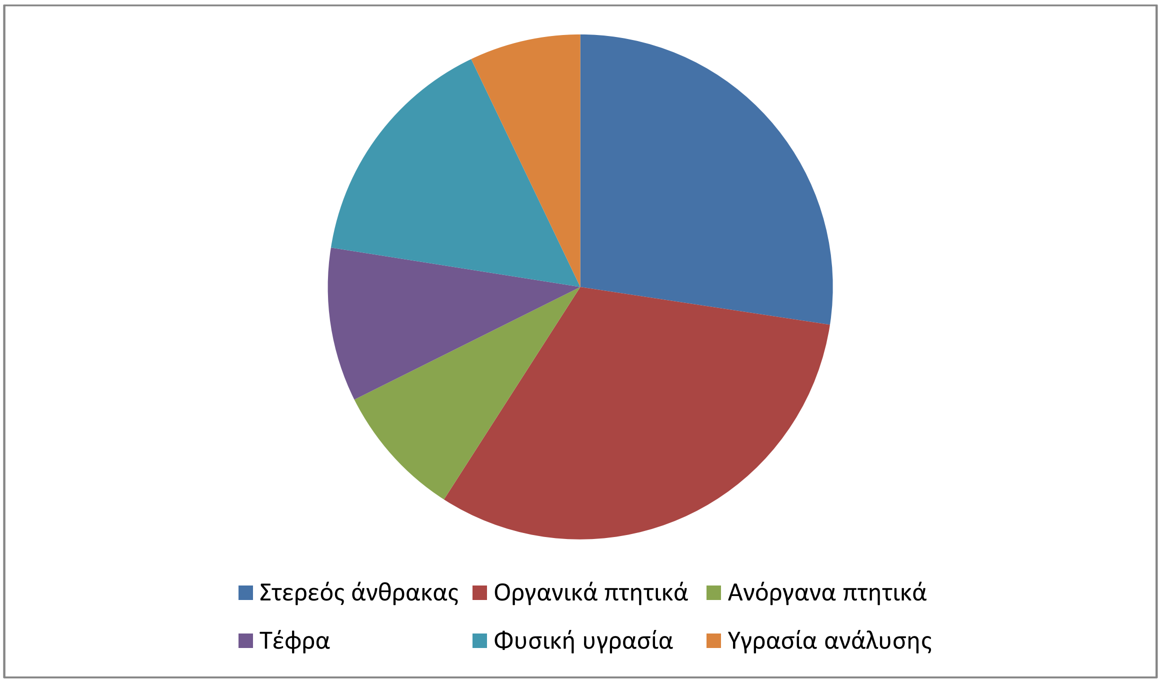
Τα στερεά καύσιμα αποτελούνται από στερεό άνθρακα, πτητικές οργανικές ουσίες, ορυκτές προσμίξεις και υγρασία [16, 22].

Τα χημικά συστατικά των βιοκαυσίμων χωρίζονται σε α) καύσιμα και β) άκαυστα.

Τα καύσιμα συστατικά είναι τα χημικά στοιχεία άνθρακας C, υδρογόνο H_2, οξυγόνο O_2 και σε μικρότερες ποσότητες θείο S και άζωτο N. Το θείο αν και έχει αμελητέα συμμετοχή στην εκλυόμενη θερμότητα, είναι γενικά ανεπιθύμητο γιατί δημιουργεί ως προϊόντα καύσης διοξείδιο SO_2 και τριοξείδιο SO_3 του θείου. Οι ενώσεις αυτές αποτελούν αφενός βλαβερούς ατμοσφαιρικούς ρύπους και αφετέρου σχηματίζουν οξέα με τα συμπυκνώματα, τα οποία προκαλούν διαβρώσεις στις συσκευές. *Μεγάλο πλεονέκτημα και χαρακτηριστική ιδιότητα των βιοκαυσίμων είναι η πολύ μικρή περιεκτικότητα σε θείο*, σε σχέση φυσικά με τα κλασσικά καύσιμα.

Στα άκαυστα συστατικά συγκαταλέγονται ορυκτές ενώσεις, πολλές φορές σε συνδυασμό με οργανικά στοιχεία. Τα κύρια στοιχεία που οδηγούν στο σχηματισμό τέφρας είναι αλκάλια και αλκαλικά μέταλλα, τα οποία συνιστούν περίπου το 80% των ανόργανων συστατικών. Τα στοιχεία αυτά είναι πυρίτιο Si, αργίλιο Al, σίδηρος Fe, μαγνήσιο Mg και σε μικρότερες περιεκτικότητες ασβέστιο Ca, κάλιο K, νάτριο Na, χλώριο Cl και φώσφορος P. Αν και η περιεκτικότητα των στοιχείων αυτών είναι πολύ μικρή, η αναλογία τους παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην ποιότητα της παραγόμενης τέφρας. Τα στοιχεία αυτά υπάρχουν υπό μορφή οξαλικών ή ανθρακικών ασβεστίων, ή ως μεταλλικά ιόντα προσκολλημένα σε καρβοξυλικές ομάδες υδρογονανθράκων. Τα στοιχεία P και Si βρίσκονται σε μορφή εστέρων, αλλά ένα μέρος του πυριτίου υφίσταται και ως διοξείδιο του πυριτίου SiO_2 [16].

Το μεγαλύτερο μέρος αυτών των ορυκτών εντοπίζονται στην κυτταρική μεμβράνη και στο κύριο κυτταρικό τοίχωμα του κυττάρου. Γενικά στην ξυλώδη βιομάζα ο φλοιός περιέχει πολύ περισσότερα ανόργανα συστατικά από το καθαρό ξύλο και γι αυτό θα πρέπει να εξετάζεται ως ξεχωριστό καύσιμο βιομάζας.



Εικόνα 19. Γενική χημική σύσταση βιοκαυσίμων [32]

4.1.1 Γενικοί ορισμοί για τη σύσταση

Οι διάφοροι τύποι βιομάζας, όπως αναλύθηκαν στο 1ο κεφάλαιο της εργασίας, μπορεί να έχουν πολύ διαφορετικές ιδιότητες, ωστόσο όλοι περιγράφοντα με μια κοινή ορολογία. Η ορολογία αυτή είναι κοινή για όλους τους τύπους βιομάζας και για την ακρίβεια για κάθε στερεό καύσιμο συμπεριλαμβανομένου και του άνθρακα. Η ορολογία αυτή που αποτελεί και την ομαδοποίηση των στερεών βιοκαυσίμων είναι η εξής:

- *Η σύσταση <<ως έχει>> (as received - ar)* περιλαμβάνει την υγρασία της βιομάζας συνήθως στο σημείο συλλογής ή παράδοσής της. Είναι ο πιο σχετικός τρόπος περιγραφής της σύστασης ώστε να πραγματοποιηθούν στην πορεία υπολογισμοί της καύσης, εκτιμήσεις του βαθμού απόδοσης κ.τ.λ. Από την άλλη, η ακριβής σύσταση ως έχει εξαρτάται από την ακριβή υγρασία και απ' όλους τους υπόλοιπους παράγοντες που την επηρεάζουν. Επιπλέον, η υγρασία αποτελεί την πιο εύκολα ελεγχόμενη ιδιότητα του καυσίμου, καθώς μπορεί να μεταβληθεί με διεργασίες ξήρανσης. Έτσι, η υγρασία ενός δείγματος μπορεί να μεταβάλλεται από το σημείο δειγματοληψίας και στο σημείο παράδοσης μέχρι την τελική ανάλυση στο εργαστήριο. Επομένως, αν και είναι εξαιρετικά χρήσιμη για πραγματικές εφαρμογές, η σύσταση <<ως έχει>> δεν αποτελεί την καταλληλότερη βάση σύγκρισης για διαφορετικούς τύπους βιομάζας.

- *Η σύσταση <<επί ξηρού>> (dry basis - db)* αναφέρεται στη σύσταση της βιομάζας με την εξαίρεση όλης της περιεχόμενης υγρασίας. Προφανώς, η κατάσταση αυτή είναι εφικτή μόνο σε εργαστηριακά δείγματα, καθώς όλοι οι άλλοι τύποι ξήρανσης αφήνουν πάντα κάποιο επίπεδο υγρασίας ως υπόλοιπο στο καύσιμο. Η σύσταση επί ξηρού είναι ένα καλό επίπεδο αναφοράς για συγκρίσεις διαφορετικών τύπων καυσίμων και είναι η συνήθης βάση στην οποία τα περισσότερα εργαστήρια παρουσιάζουν τα αποτελέσματά τους. Ωστόσο το μειονέκτημα του είναι το γεγονός ότι δε λαμβάνει υπόψη διαφοροποιήσεις, ως προς το ανόργανο μέρος της βιομάζας, οι οποίες μπορεί να οφείλονται σε διαφοροποιήσεις της εφοδιαστικής αλυσίδας.
- *Η σύσταση <<επί ξηρού, ελεύθερη τέφρας>> (dry, as free - daf)* αναφέρεται στη σύσταση της βιομάζας εξαιρούμενης όλης της υγρασίας και της τέφρας. Η βάση επί ξηρού και χωρίς τέφρα αποτελεί μια ακόμα πιο ΄΄εξιδανικευμένη΄΄ περίπτωση από τη σύσταση επί ξηρού, καθώς είναι αδύνατος πρακτικά ο διαχωρισμός της τέφρας από το οργανικό μέρος της βιομάζας (στις εργαστηριακές αναλύσεις και κατά τη διάρκεια της καύσης, το οργανικό μέρος είναι αυτό που διαχωρίζεται από την τέφρα). Η συγκεκριμένη βάση εξαιρεί όλες τις επιδράσεις της εφοδιαστικής αλυσίδας και επιτρέπει την απευθείας σύγκριση των ιδιοτήτων διαφορετικών ειδών καυσίμων βιομάζας [22, 32].

4.1.2 Περιεκτικότητα σε υγρασία

Η πιο σημαντική ιδιότητα που σχετίζεται με θερμοχημικές διεργασίες είναι η περιεκτικότητα σε υγρασία. Ακόμα και μια *μικρή αύξηση της υγρασίας επιφέρει σημαντική μείωση της θερμογόνου δύναμης*, που με τη σειρά της μειώνει δραματικά την απόδοση της καύσης. Ωστόσο, *η περιεκτικότητα σε υγρασία είναι η πιο ετερογενής και δύσκολα ελεγχόμενη ιδιότητα των βιοκαυσίμων*. Το μεγαλύτερο μέρος της υγρασίας ονομάζεται φυσική υγρασία και οφείλεται στην υγρασία του αέρα την οποία απορροφά το καύσιμο. Συνήθως απορρίπτεται με φυσική ξήρανση *και η τελική περιεκτικότητα σε υγρασία, που* *είναι και η επιθυμητή, επιτυγχάνεται στους 12-25%.* Το υπόλοιπο της υγρασίας είναι ενσωματωμένο μέσα στους ιστούς του φυτού και δεν είναι δυνατή η απόρριψη του με φυσικές διεργασίες. Αυτός είναι και ο πλέον αστάθμητος παράγοντας στη χημική συμπεριφορά του καυσίμου [12, 13, 32].

4.1.3 Τέφρα

Ο όρος τέφρα περιγράφει το μέρος των ανόργανων συστατικών ενός καυσίμου. Στην περίπτωση των βιοκαυσίμων η περιεχόμενη τέφρα προέρχεται από την ίδια τη βιομάζα (υλικά που απορρόφησε το φυτό από το νερό ή το έδαφος) είτε από την εφοδιαστική αλυσίδα. Χαρακτηρίζεται ως μια πολύ σημαντική παράμετρος καθώς επηρεάζει τη συμπεριφορά των βιοκαυσίμων κάτω από πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Αποτελείται κατά κύριο λόγο από SiO_2, Al_2O3, Fe_2O_3, CaO, Na_2O, K_2O, MgO, P_2O_5 και τέλος TiO_2 [12, 32].

Σε κάθε περίπτωση μετά τη λήψη ενός δείγματος βιοκαυσίμου, υπολογίζεται το περιεχόμενό του σε τέφρα μετά την καύση του σε εργαστηριακό φούρνο υπό ελεγχόμενες συνθήκες και βάσει των κατάλληλων προτύπων. *Η θερμοκρασία τεφροποίησης για τα καύσιμα βιομάζας ανέρχεται στους 550^o C* ενώ η αντίστοιχη για τα δείγματα λιγνίτη ανέρχεται στους 780^o C. Επομένως καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως οι υψηλές θερμοκρασίες καύσης στο εργαστήριο καθιστούν το δείγμα της τέφρας μη αντιπροσωπευτικό τόσο από άποψη ποσότητας όσο και ποιότητας. Κι αυτό λόγω της απουσίας των διαφόρων πτητικών συστατικών της βιομάζας στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες καύσης.

- Επίσης πολύ σημαντικά προβλήματα στις μηχανικές διατάξεις καύσης της βιομάζας, μπορεί να προκαλέσει η τήξη και η επανασυσσωμάτωση της τέφρας. Επικαθίσεις, αποφράξεις και λειτουργικές δυσχέρειες στις ρευστοποιημένες κλίνες είναι κάποια από τα κυριότερα.

Το ποσοστό τέφρας της ποώδους βιομάζας είναι υψηλότερο από αυτό της ξυλώδους. Στα δείγματα ξυλώδους βιομάζας συναντούμε τιμές ποσοστού τέφρας χαμηλότερες του 1% ενώ σε διάφορα είδη ποώδους βιομάζας παρατηρήθηκαν τιμές από 0,5% έως 8-10% ή ακόμα και 35-40% για το φλοιό του ρυζιού [12].

Πίνακας 5. Προσεγγιστική ανάλυση υλικών βιομάζας [4]

Είδος βιομάζας	Πτητικά % κ.β.	Τέφρα % κ.β.	Μόνιμος άνθρακας % κ.β.
Κλαδοδέματα ελιάς	78,72	3,64	17,64
Ελαιοπυρηνόξυλο	75,34	3,64	21,2
Ελαιόφυλλα	81,21	5,42	13,37

4.2 Προσεγγιστική ή άμεση ανάλυση

Με την προσεγγιστική ή αλλιώς άμεση ανάλυση (proximate analysis) μπορούμε να προσδιορίσουμε απευθείας τα ποσοστά υγρασίας, τέφρας, πτητικών συστατικών αλλά εμμέσως και το ποσοστό μόνιμου άνθρακα. Η προσεγγιστική ανάλυση πραγματοποιείται σε εργαστηριακές εγκαταστάσεις και απαιτείται φούρνος θερμοζυγού στον οποίο και αναπτύσσονται πολύ υψηλές θερμοκρασίες [16].

Από το πρόγραμμα του οργάνου, το οποίο έχει την ικανότητα να υπολογίζει αυτομάτως τις ποσοστιαίες αλλαγές φάσεων καταγράφουμε τα εξής:

1. Μερική Υγρασία (Μ.Υ)

Ο υπολογισμός του ποσοστού της μερικής υγρασίας (ΜΥ) στο προς ανάλυση δείγμα είναι:

$$\text{ΜΥ} = [(\text{W-B})/\text{W}] * 100 \ \ (\%)$$

Όπου:

W: αρχικό βάρος δείγματος σε g

B: βάρος δείγματος μετά την ξήρανση στους 105^{o} C σε g

→ Υπολογίζεται πάντα μαζί με τέφρα ή μαζί με πτητικά ώστε να καταλήγουμε στο ζητούμενο μέσω της υγρασίας ανάλυσης

2. Τέφρα

Ο υπολογισμός του ποσοστού περιεχόμενης τέφρας στο προς ανάλυση δείγμα είναι:

$$A = (F/W) * 100 \quad (\%)$$

Όπου:

F: βάρος δείγματος μετά την καύση στους 550^o C σε g

W: αρχικό βάρος δείγματος σε g

Το όργανο ανάγει τις τιμές τέφρας που υπολογίζει με βάση τη μερική υγρασία (υγρασία ανάλυσης) σε αντίστοιχες επί ξηρής βάσης, χρησιμοποιώντας τον τύπο:

$$ΤΕΦΡΑ_{Ξ} = ΤΕΦΡΑ_{ΜΥ} * 100 / (100\text{-}ΜΥ) \quad (\%)$$

3. Πτητικά

Ο υπολογισμός του ποσοστού των περιεχόμενων πτητικών στο προς ανάλυση δείγμα είναι:

$$V = [(B\text{-}C)/W] * 100] \quad (\%)$$

Όπου:

B: βάρος δείγματος μετά την ξήρανση στους 105^o C σε g

C: βάρος δείγματος μετά τη θέρμανση στους 900^o C σε g

Το όργανο ανάγει τις τιμές πτητικών που υπολογίζει με βάση τη μερική υγρασία ΜΥ (υγρασία ανάλυσης) σε αντίστοιχες επί ξηρής βάσης, χρησιμοποιώντας τον τύπο:

$$ΠΤΗΤΙΚΑ_{Ξ} = ΠΤΗΤΙΚΑ_{ΜΥ} * 100 / (100\text{-}ΜΥ) \quad (\%)$$

- Για κάθε δείγμα θα πρέπει να εκτελούμε τουλάχιστον 2 μετρήσεις για ακόμα πιο αξιόπιστο τελικό αποτέλεσμα. Έτσι για κάθε δείγμα που εξετάζουμε, ο μέσος όρος των 2 μετρήσεων θα είναι η τελική τιμή της περιεχόμενης μερικής υγρασίας, της τέφρας και των πτητικών

- Απαραίτητο είναι τα αποτελέσματα να συνοδεύονται και από την ημερομηνία ανάλυσής τους

4.3 Στοιχειακή Ανάλυση

Με τη στοιχειακή ή τελική ανάλυση (ultimate analysis) προσδιορίζεται η κατά βάρος σύσταση της βιομάζας σε άνθρακα C, σε υδρογόνο H και σε άζωτο N. Με βάση τη στοιχειακή ανάλυση, μπορεί να γίνει λεπτομερής και επακριβής περιγραφή της διεργασίας της θερμοχημικής μετατροπής των βιοκαυσίμων.

Η στοιχειακή σύνθεση των βιοκαυσίμων, την οποία και θέλουμε να προσδιορίσουμε μέσω της τελικής ανάλυσης, έχει άμεση επίδραση στο σχηματισμό ανεπιθύμητων εκπομπών ρύπων κατά την καύση της βιομάζας. Για παράδειγμα το περιεχόμενο άζωτο (N) της καιόμενης βιομάζας συνεισφέρει σημαντικά στην εκπομπή οξειδίων του αζώτου NO_X σε μονάδες καύσης, ανεξαρτήτως της θερμοκρασίας της αντίδρασης.

Γενικά για τα βιοκαύσιμα εμφανίζονται οι εξής τυπικές τιμές στοιχειακής ανάλυσης (% κ.β. ξηρής βάσης):

- Ο άνθρακας C κυμαίνεται μεταξύ 40-50%
- Το υδρογόνο H από 4-6%, ενώ
- Το άζωτο N ανιχνεύεται, εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων, σε ποσοστό μικρότερο του 1%
- Το οξυγόνο από 35-45% [16]

Η υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο, οφειλόμενη στη λιγνοκυτταρινική δομή των φυτικών ιστών, είναι η αιτία για τη χαμηλή θερμογόνο δύναμη της βιομάζας (αναλύεται εκτενέστερα παρακάτω) σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα.

Πίνακας 6. Στοιχειακή ανάλυση κλαδοδεμάτων ελιάς και πυρηνόξυλου (& κ.β. ξηρή βάση) [32]

Είδος βιομάζας	C (%κ.β.)	H (%κ.β.)	N (%κ.β.)	O (%κ.β.)	Υπόλειμμα (άκαυστα) % κ.β.
Κλαδοδέματα ελιάς	43,03	6,70	0,42	45,74	3,95
Ελαιοπυρηνόξυλο	49,83	6,18	0,5	39,9	3,49

4.3.1 Προσδιορισμός σχέσεων για C, H και N.

Για τον προσδιορισμό των (%) περιεκτικοτήτων άνθρακα, υδρογόνου και αζώτου απαιτείται η ύπαρξη εργαστηριακού εξοπλισμού και εγκαταστάσεων. Κύριο όργανο μετρήσεων της στοιχειακής ανάλυσης είναι ο στοιχειακός αναλυτής. Απαραίτητη είναι και η ύπαρξη ειδικών αναλυτικών ζυγών ακριβείας για τη ζύγιση των δειγμάτων.

Η διαδικασία ανάλυσης ξεκινά με τον υπολογισμό της μερικής υγρασίας (ΜΥ) κάθε δείγματος και μέσω της τιμής αυτής υπολογίζονται τα περαιτέρω στοιχεία επί ξηρής βάσης. Οι μαθηματικές σχέσεις για τον προσδιορισμό των περιεκτικοτήτων αυτών είναι οι εξής [16, 22] :

Περιεκτικότητα (%) σε άνθρακα C επί ξηρής βάσης:

$$\%\ C_{(\Xi)} = \frac{100*\%C_{(MY)}}{100-MY}$$

Περιεκτικότητα (%) σε υδρογόνο H επί ξηρής βάσης:

$$\% H_{(Ξ)} = \frac{100*(\%) H_{(MY)} - 2 * MY/18)}{100\text{-}MY}$$

Περιεκτικότητα (%) σε άζωτο N επί ξηρής βάσης:

$$\% N_{(Ξ)} = \frac{100 * (\%) N_{(MY)}}{100\text{-}MY}$$

Όπου: *(Ξ), αφορά την ξηρή βάση και (MY) αφορά βάσης μερικής υγρασίας.*

Επίσης ισχύει ότι: $T_{(Ξ)} + \%O_{(Ξ)} + \%C_{(Ξ)} + \% H_{(Ξ)} + \%N_{(Ξ)} = 100\ (\%)$

Όπου $T_{(Ξ)}$: % τέφρα επί ξηρού και άρα:

$$\%O_{(Ξ)} = 100 - T_{(Ξ)} - (\%C_{(Ξ)} + \%H_{(Ξ)} + \%N_{(Ξ)})$$

Όπου : *$\%O_{(Ξ)}$: % στοιχειακό οξυγόνο επί ξηρής βάσης το οποίο υπολογίζεται εμμέσως από τη διαφορά τους*

4.4 Υπολογισμός Θερμογόνου Δύναμης

Η θερμογόνος δύναμη εκφράζει την ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την καύση της μονάδας μάζας του καυσίμου. Αποτελεί την κύρια βάση προσδιορισμού της απόδοσης του ενεργειακού συστήματος. Στους προσδιορισμούς των θερμοχημικών διεργασιών, είναι απαραίτητο να διαχωρίζεται η ανώτερη από την κατώτερη θερμογόνο δύναμη. **Στη ανώτερη ή ακαθάριστη θερμογόνο δύναμη ή ακαθάριστη (Α.Θ.Δ)** συμπεριλαμβάνεται η λανθάνουσα θερμότητα του νερού ενώ **στην κατώτερη ή καθαρή θερμογόνο δύναμη (Κ.Θ.Δ)** η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης του περιεχόμενου νερού που έχει αφαιρεθεί. Αυτή η οποία ενδιαφέρει πρακτικά και αναφέρεται ως 'θερμιδική αξία' του δείγματος είναι η κατώτερη ή καθαρή θερμογόνος δύναμη (Κ.Θ.Δ) [9].

Ο εργαστηριακός προσδιορισμός της ανώτερης και κατώτερης θερμογόνου δύναμης των βιοκαυσίμων εκτελείται με τη χρήση θερμιδόμετρου οβίδας στο οποίο έχει προηγηθεί βαθμονόμηση μέσω της καύσης βενζοικού οξέος. Επίσης απολύτως απαραίτητη είναι η χρήση αναλυτικού ζυγού για τη ζύγιση των δειγμάτων [9].

Ο υπολογισμός της ΚΘΔ για τη σύσταση 'επί ξηρού' γίνεται με την εξής σχέση:

$$\text{ΚΘΔ}_{(\Xi)} = \text{ΑΘΔ}_{(\Xi)} - 50{,}68 * (\%\text{H}_{(\Xi)}) \ \text{cal/g}$$

Όπου: *ΚΘΔ(Ξ)* είναι η κατώτερη θερμογόνος δύναμη επί ξηρής βάσης (25^{o}C),

ΑΘΔ$_{(Ξ)}$ είναι η ανώτερη θερμογόνος δύναμη του δείγματος επί ξηρής βάσης,

(%)Η$_{(Ξ)}$ είναι η % περιεκτικότητα σε υδρογόνο επί ξηρού δείγματος. Η τιμή του ευρίσκεται από τη στοιχειακή ανάλυση του αντίστοιχου δείγματος

Ενώ η ΑΘΔ$_{(Ξ)}$ βρίσκεται από τη σχέση:

$$\text{ΑΘΔ}(\Xi) = \frac{100 \ * \text{ΑΘΔ}(\Upsilon - 25)}{100 - \Upsilon} \ \text{cal/g}$$

Όπου**:** *ΑΘΔ$_{(Ξ)}$* είναι η ανώτερη θερμογόνος δύναμη του δείγματος επί ξηρής βάσης στους 25^{o} C

Υ: η υγρασία ανάλυσης

ΑΘΔ$_{(Υ-25)}$: η καθαρή ανώτερη θερμογόνος δύναμη επί υγρού σε θερμοκρασία 25^{o}C

4.5 Υπολογισμός ποσοστού θείου και χλωρίου σε δείγματα βιοκαυσίμων

4.5.1 Υπολογισμός της περιεκτικότητας σε θείο (S)

Ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων βιομάζας είναι η χαμηλή περιεκτικότητά τους σε θείο S. Είναι άλλωστε ένα πολύ σημαντικό περιβαλλοντικό πλεονέκτημα των βιοκαυσίμων έναντι των γαιανθράκων, τα οποία χαρακτηρίζονται από τις υψηλές και συνάμα βλαβερές περιεκτικότητες στο στοιχείο αυτό.

Ο εργαστηριακός προσδιορισμός του ποσοστού του θείου στα βιοκαύσιμα πραγματοποιείται με τη χρήση οβίδας οξυγόνου, μέσα στην οποία καίγεται το προς ανάλυση δείγμα (με τη χρήση πρότυπων διαλυμάτων που έχουν συγκεκριμένη ποσότητα θείου) και στη συνέχεια με τη χρήση φασματοφωτόμετρου ως κύριου οργάνου μέτρησης [11, 22].

<u>*Ο προσδιορισμός της (%) περιεκτικότητας σε θείο για δείγματα βιομάζας, για τη σύσταση ‘ως έχει’ βασίζεται στην παρακάτω σχέση:*</u>

$$\mathrm{Ws} = \frac{(\mathrm{c} - \mathrm{co}) * \mathrm{V}}{\mathrm{m}} * 0{,}3338 * 100(\%)$$

Όπου: *Ws* είναι το **(%)** ολικό ποσοστό του θείου, σε ‘ως έχει’ σύσταση, στο διάλυμα σε mg/l

c : η συγκέντρωση του θείου στο διάλυμα σε mg/l

c_0: η συγκέντρωση του θείου στο πρότυπο διάλυμα σε mg/l

*V***:** ο όγκος του διαλύματος σε mg/l

m: η μάζα του αρχικού δείγματος σε mg

και το νούμερο 0,3338 αναφέρεται στη στοιχειομετρική αναλογία των σχετικών μοριακών βαρών του θείου και του θειικού άλατος

<u>*Η (%) περιεκτικότητα θείου για σύσταση ‘επί ξηρού’ προσδιορίζεται από τη σχέση:*</u>

$$Ws(\Xi) = \frac{Ws}{1 - \frac{Y}{100}} (\%)$$

Όπου: *Y* είναι η μερική υγρασία του δείγματος όπως αυτή προσδιορίστηκε από την άμεση ανάλυση

4.5.2 Υπολογισμός της περιεκτικότητας σε χλώριο (Cl)

Το χλώριο (Cl) απορροφάται από τα φυτά, από διάφορες περιβαλλοντικές πηγές, και παίζει σημαντικό ρόλο σε ορισμένες φυσιολογικές τους λειτουργίες. Το χλώριο συναντάται σε ποσοστό χαμηλότερο του 0,05% επί ξηρού στο ξύλο και στους άνθρακες, ενώ οι πρώτες ύλες ποώδους βιομάζας έχουν περιεκτικότητα σε χλώριο που κυμαίνεται από 0,1% σε 2% ή και περισσότερο [22].

Κατά την καύση της βιομάζας, το χλώριο μεταφέρεται σχεδόν πλήρως στην αέρια φάση και σχηματίζει HCl, Cl_2 και χλωριούχα αλκάλια. Τα προβλήματα που σχετίζονται με το χλώριο αφορούν θέματα εκπομπών (διοξίνες, διευκόλυνση σχηματισμού αερολυμάτων) και λειτουργίας όπως επικαθίσεις και διάβρωση των μεταλλικών επιφανειών. Παρ' όλα αυτά το χλώριο δεν είναι αποκλειστικά υπεύθυνο για τα ζητήματα αυτά και κυρίως για τη διάβρωση και τις επικαθίσεις, αλλά γενικά δεν είναι επιθυμητό το ποσοστό του να είναι άνω του 0,1% κ.β. επί ξηρού [22].

Ο προσδιορισμός του χλωρίου μέσω της ανάλυσης στα κατάλληλα χημικά εργαστήρια ανάλυσης προϋποθέτει την ύπαρξη εξοπλισμού και διατάξεων αντίστοιχου με αυτόν που χρησιμοποιήσαμε και για τον προσδιορισμό του θείου. Συγκεκριμένα την χρήση οβίδας οξυγόνου για την καύση του δείγματος βιομάζας, αναλυτικούς ζυγούς μέτρησης του βάρους και φασματοφωτόμετρο για την ανίχνευση του χλωρίου.

Πιο συγκεκριμένα *η περιεκτικότητα (%) του χλωρίου σε σύσταση 'ως έχει' είναι:*

$$Wcl = \frac{(c - co) * V}{m} * 100(\%)$$

Όπου *Wcl* είναι η περιεκτικότητα (%) χλωρίου σε δείγματα βιομάζας με σύσταση ‘ως έχει’

c : η συγκέντρωση του χλωρίου στο διάλυμα σε mg/l

co: η συγκέντρωση του χλωρίου στο πρότυπο διάλυμα σε mg/l

V: ο όγκος του διαλύματος σε mg/l

m: η μάζα του αρχικού δείγματος σε mg

Η (%) περιεκτικότητα χλωρίου για σύσταση ‘επί ξηρού’ προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$Wcl(\Xi) = \frac{Wcl}{1 - \frac{Y}{100}} \quad (\%)$$

Όπου: *Y* είναι η μερική υγρασία του δείγματος όπως αυτή προσδιορίστηκε από την άμεση ανάλυση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Μεθοδολογία Εργαστηριακής Προετοιμασίας Βιομάζας

5. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Με την άφιξη των δειγμάτων των βιοκαυσίμων στο Πρότυπο χημικό εργαστήριο του Ινστιτούτου Τεχνολογίας & Εφαρμογών Στερεών Καυσίμων, πρέπει να ακολουθηθούν οι κατάλληλες διαδικασίες για την προετοιμασία των δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα θα πρέπει να αποκτήσουν το κατάλληλο μέγεθος σύμφωνα με τις απαιτήσεις που ορίζουν οι αντίστοιχες διαδικασίες αναλύσεων.

5.1 Εξοπλισμός για προετοιμασία δειγμάτων βιοκαυσίμων

Ο εξοπλισμός που απαιτείται και χρησιμοποιείται για την κατάλληλη προετοιμασία των δειγμάτων είναι ο εξής:

1) Τράπεζα τοποθέτησης δείγματος από ανοξείδωτο υλικό
2) Εργαστηριακός μύλος άλεσης δείγματος Fritsch, τύπου pulverisette19
3) Σπάτουλες τετραμερισμού του δείγματος
4) Αναλυτικός ζυγός Kern, τύπου PLE, μέγιστης δυναμικότητας 2 κγ για την ζύγιση του δείγματος
5) Φούρνος ξήρανσης Thermo Scientific Heraeus, τύπου UT6, ο οποίος μπορεί να ρυθμιστεί σε θερμοκρασία 105 ± 2 $^{\circ}$C και είναι εξαναγκασμένης ροής αέρα. Η ταχύτητα του αέρα είναι ρυθμισμένη ώστε να μην έχει μεγάλη ένταση ούτως ώστε να μην απομακρύνει το δείγμα από τη λαμαρίνα.
6) Γουδί/ γουδοχέρι από υλικό αχάτη
7) Κόσκινα 1000μm και 250 μm της εταιρείας Retsch

Εικόνα 20. Μύλος άλεσης δείγματος FRITSCH

Εικόνα 21. Αναλυτικός ζυγός Kern PLE 2000-2

Εικόνα 22. Φούρνος ξήρανσης Thermo Scientific Heraeus UT6

Εικόνα 23. Κόσκινο 250μm της Retsch

5.2 Διαδικασίες προκατεργασίας των δειγμάτων

- Σύμφωνα με τα πιστοποιημένα ευρωπαϊκά πρότυπα προκατεργασίας δειγμάτων βιοκαυσίμων, θα πρέπει αρχικά το δείγμα να τοποθετηθεί πάνω στην τράπεζα τετραμερισμού και στη συνέχεια να γίνει η μείωση του μεγέθους του με τη βοήθεια των σπατουλών τετραμερισμού. Ύστερα προσδιορίζεται, μέσω συγκεκριμένης και διαπιστευμένης μεθοδολογίας, η ολική υγρασία του δείγματος και μετά το δείγμα τετραμερίζεται ξανά στην τράπεζα. Τέλος, για να καταλήξουμε στο τελικό δείγμα προς ανάλυση λαμβάνουν χώρα άλλα 2 στάδια κατεργασίας, αυτά της άλεσης και της κοσκίνισης [23, 25].

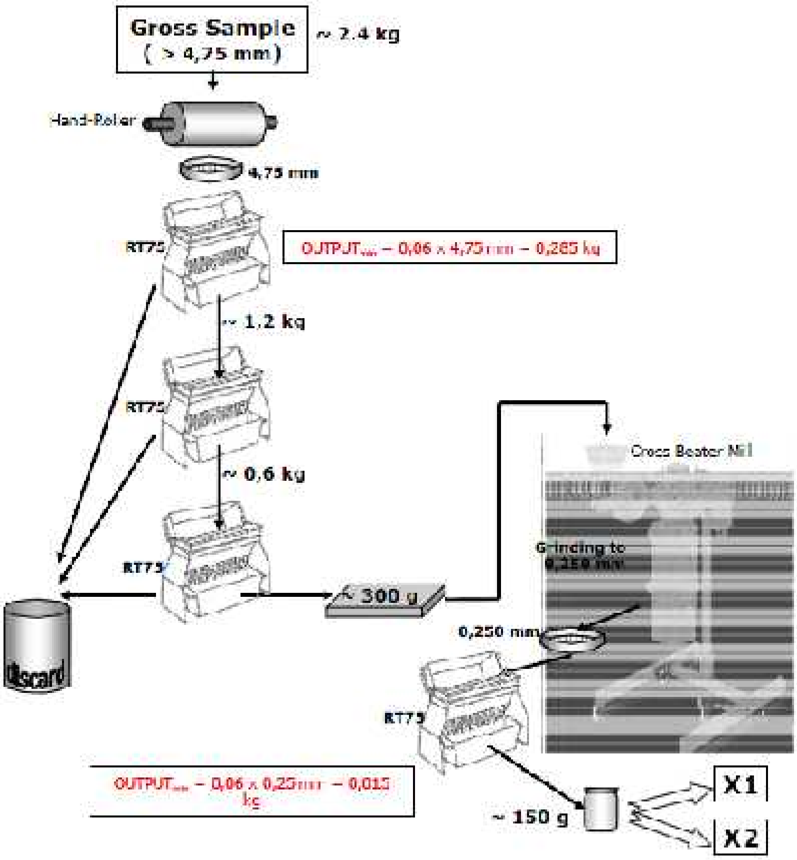
Αναλυτικά τα βήματα τα οποία ακολουθούνται, και πάντα με την ίδια σειρά, για την προκατεργασία των δειγμάτων βιομάζας είναι τα εξής:

1. Το δείγμα που προορίζεται για τον προσδιορισμό της υγρασίας δίνεται από τον αιτούντα στο εργαστήριο, συσκευασμένο με τα στοιχεία ταυτοποίησής του (ημερομηνία, είδος), στοιχεία τα οποία συμπληρώνονται στο αντίστοιχο έντυπο πρωτογενών δεδομένων από τον αναλυτή.

2. Τα δείγματα βιομάζας αποτελούνται από ευμεγέθη τεμάχια. Για το λόγο αυτό τα τεμαχίζουμε με κοπίδι σε μικρότερα κομμάτια, απομακρύνοντας παράλληλα τυχόν μεταλλικά κομμάτια και πέτρες για την αποφυγή φθοράς στο μύλο.

3. Το δείγμα απλώνεται πάνω στην τράπεζα, το αναμειγνύουμε με τις σπάτουλες τετραμερισμού και δημιουργούμε ένα σωρό σχήματος κώνου. Στη συνέχεια η κορυφή του κώνου επιπεδώνεται και ο σχηματισμένος σωρός διαιρείται σε τέσσερα ίσα τεταρτημόρια. Γίνεται λήψη των δύο απέναντι τεταρτημορίων και απομάκρυνση των άλλων δύο. Ακολουθεί νέα ομογενοποίηση με ανάμιξη και επανάληψη της διαδικασίας με λήψη των δύο άλλων τεταρτημορίων σε σχέση με την προηγούμενη φορά, μέχρι να καταλήξουμε σε ένα ή δυο τελικά δείγματα άνω των 300 g, ανάλογα με την πυκνότητα του δείγματος.
4. Έπειτα ακολουθείται η διαδικασία για τον προσδιορισμό ολικής υγρασίας του δείγματος.

5. Αν απαιτείται, ακολουθεί την αεροξήρανση μια νέα ανάμιξη, διαίρεση, άλεση του ξηραμένου δείγματος με ταυτόχρονη κοσκίνιση, ώστε να καταλήξουμε σε ποσότητα υλικού περίπου 150 g με μέγεθος μικρότερο ή ίσο των 250 μm. Η συγκεκριμένη ποσότητα θεωρείται ικανοποιητική βάση της οδηγίας CEN/TS 15413 «Requirements for the laboratory sample for analysis of SRF» και για τις συνήθεις αναλύσεις δειγμάτων SRF. Το δείγμα τοποθετείται σε γυάλινο, αεροστεγώς σφραγισμένο βάζο επάνω στο οποίο τοποθετείται η ταυτότητα του δείγματος, με μοναδικό κωδικό που αντιπροσωπεύει το κάθε δείγμα.



Εικόνα 24. Σχηματική διάταξη προετοιμασίας δείγματος

Πίνακας 7. Στοιχεία δειγμάτων βιομάζας πριν και μετά την ξήρανση στον κλίβανο

ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ ΛΑΜΑΡΙΝΑΣ (gr)	ΒΑΡΟΣ ΛΑΜΑΡΙΝΑΣ+ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (gr)	ΒΑΡΟΣ ΛΑΜΑΡΙΝΑΣ+ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΞΗΡΑΝΣΗ ΣΤΟΝ ΚΛΙΒΑΝΟ (gr)
Crambe	488,8	779,4	756,3
Ρετσινολαδιά	493,3	681,3	663,61

5.2.1 Προσδιορισμός της ολικής υγρασίας

Μετά την επεξεργασία του αρχικού δείγματος στην τράπεζα τετραμερισμού, το υπόλοιπο δείγμα θα πρέπει να τοποθετηθεί στο φούρνο ξήρανσης Thermo Scientific Heraeus UT6, με σκοπό να επιτευχθεί σταθερό ποσοστό μάζας και τελικά το ποσοστό ολικής υγρασίας να υπολογιστεί μέσω της απώλειας μάζας που σημείωσε το δείγμα.

Τα βήματα που ακολουθούνται για την όλη διαδικασία είναι τα εξής: [37]

Αρχικά ζυγίζουμε μια άδεια λαμαρίνα (λαμαρίνα αναφοράς) με ακρίβεια 0,1g. Στη συνέχεια απλώνουμε το δείγμα σε κενή λαμαρίνα ώστε να καλύπτεται το πολύ 1 cm^2 από κάθε γραμμάριο δείγματος. Εάν υπάρχει υγρασία στη συσκευασία του δείγματος, αυτή θα πρέπει να συνυπολογιστεί στο ποσοστό της υγρασίας του δείγματος. Γι' αυτό τοποθετούμε και τη συσκευασία στο φούρνο ζυγίζοντάς την πριν και μετά την ξήρανση για τον υπολογισμό της πρόσθετης υγρασίας. Αν το υλικό της συσκευασίας δεν αντέχει τους 105°C, τότε το ξηραίνουμε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αφήνοντάς το ανοιχτό στο εργαστήριο.

Στη συνέχεια ζυγίζουμε το δείγμα. Η μάζα του πρέπει να είναι τουλάχιστον 300 g και κατά προτίμηση να μην υπερβαίνει τα 500 g.

Σε περίπτωση που η πυκνότητα του υλικού είναι μικρή και το δείγμα προσεγγίζει το χείλος της λαμαρίνας, με κίνδυνο την απομάκρυνσή του από την λαμαρίνα εξαιτίας του ρεύματος αέρα, μοιράζουμε την ποσότητα του δείγματος σε περισσότερες από μια λαμαρίνες. Τότε, για τον υπολογισμό της υγρασίας λαμβάνεται υπόψη η συνολική απώλεια βάρους κατά την ξήρανση (όλων των λαμαρινών) ως προς το συνολικό μοιρασμένο βάρος του δείγματος. Το αποτέλεσμα αποτελεί μία μέτρηση.

Το δείγμα τοποθετείται στο φούρνο ο οποίος λειτουργεί σε θερμοκρασία 105 ± 2°C. Θερμαίνουμε μέχρι να διατηρείται σταθερή η μάζα του δείγματος. Σταθερή θεωρείται η μάζα του δείγματος όταν με νέα θέρμανσή του στο φούρνο σε θερμοκρασία 105 ± 2°C και για χρονικό διάστημα μέχρι 60 λεπτά, η αλλαγή της μάζας (νέα απώλεια) δεν υπερβαίνει το 0,2 % της ολικής απώλειας.

❖ Η βιομάζα είναι ένα υγροσκοπικό υλικό, για αυτό τόσο η λαμαρίνα με το δείγμα όσο και η λαμαρίνα αναφοράς θα πρέπει να ζυγίζονται όταν είναι ακόμη ζεστές, ώστε να αποφευχθεί η ρόφηση υγρασίας.

Ο ολικός χρόνος ξήρανσης που απαιτείται εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων του δείγματος, από το ρυθμό που εναλλάσσεται ο αέρας στο φούρνο και από το πάχος του στρώματος. Ο μέγιστος συνολικός χρόνος ξήρανσης ενός δείγματος δεν πρέπει να ξεπερνά τις 24 ώρες για να αποφευχθεί η απώλεια πτητικών υλικών. Ο χρόνος ξήρανσης για διάφορα υλικά καθορίζεται με βάση την εμπειρία από παρόμοια πειράματα.

❖ Η εφαρμογή της ξήρανσης για χρονικό διάστημα περίπου 20 – 22 ωρών προτιμάται συνήθως καθώς καλύπτει τις προδιαγραφές και την απαίτηση σταθεροποίησης της μάζας του δείγματος.

- Το τελικό ποσοστό ολικής υγρασίας, $\mathbf{M_{ar}}$, το οποίο εκφράζεται ως (%) ποσοστό του δείγματος υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$M_{ar} = \frac{(m_2 - m_3) - (m_4 - m_5) + m_6}{(m_2 - m_1)} * 100 \ (\%)$$

Όπου:

$\mathbf{m_1}$ είναι η μάζα της λαμαρίνας σε gr

$\mathbf{m_2}$ είναι η μάζα της λαμαρίνας και του δείγματος πριν την ξήρανση σε gr

m_3 είναι η μάζα της λαμαρίνας και του δείγματος μετά την ξήρανση σε gr

m_4 είναι η μάζα της λαμαρίνας αναφοράς πριν ξήρανση (ζύγιση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) σε gr

m_5 είναι η μάζα της λαμαρίνας αναφοράς μετά την ξήρανση (ζύγιση όταν είναι ακόμα ζεστή) σε gr

m_6 είναι η μάζα της υγρασίας της συσκευασίας του δείγματος σε gr

5.3 Συνθήκες ασφαλείας

Λόγω των αρκετά υψηλών θερμοκρασιών στο φούρνο (λειτουργία στους 105^o C) και των λαμαρινών, ο χειρισμός θα πρέπει να γίνεται με ειδικά γάντια προστασίας, τα οποία και πρέπει να φωρούνται καθ’ όλη τη διάρκεια της διαδικασίας.

Επίσης, λόγω της δημιουργίας σκόνης (σωματίδια αέρα) κατά τη διάρκεια του τετραμερισμού αλλά και κατά την άλεση και το κοσκίνισμα, απαραίτητη είναι η χρήση γυαλιών, μάσκας και πάντα γαντιών από τον εργαστηριακό αναλυτή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Παραγωγή συσσωματωμάτων (pellets) βιομάζας και προσδιορισμός φυσικομηχανικών ιδιοτήτων

,,

6. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ (PELLETS) ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΥΣΙΚΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

6.1 Παραγωγική διαδικασία πελλετών

Η παραγωγή των πελλετών βιομάζας αλλά και γενικά η παραγωγή συσσωματωμάτων στερεών καυσίμων αποτελείται από *7 διαφορετικά στάδια*. Αυτά αποτελούν την ολοκληρωμένη παραγωγική διαδικασία των πελλετών και αφορούν μονάδες παραγωγής μεγάλης αλλά και μικρότερης κλίμακας και δυναμικότητας [15].

- Τα 7 αυτά στάδια της παραγωγής pellets είναι τα εξής:

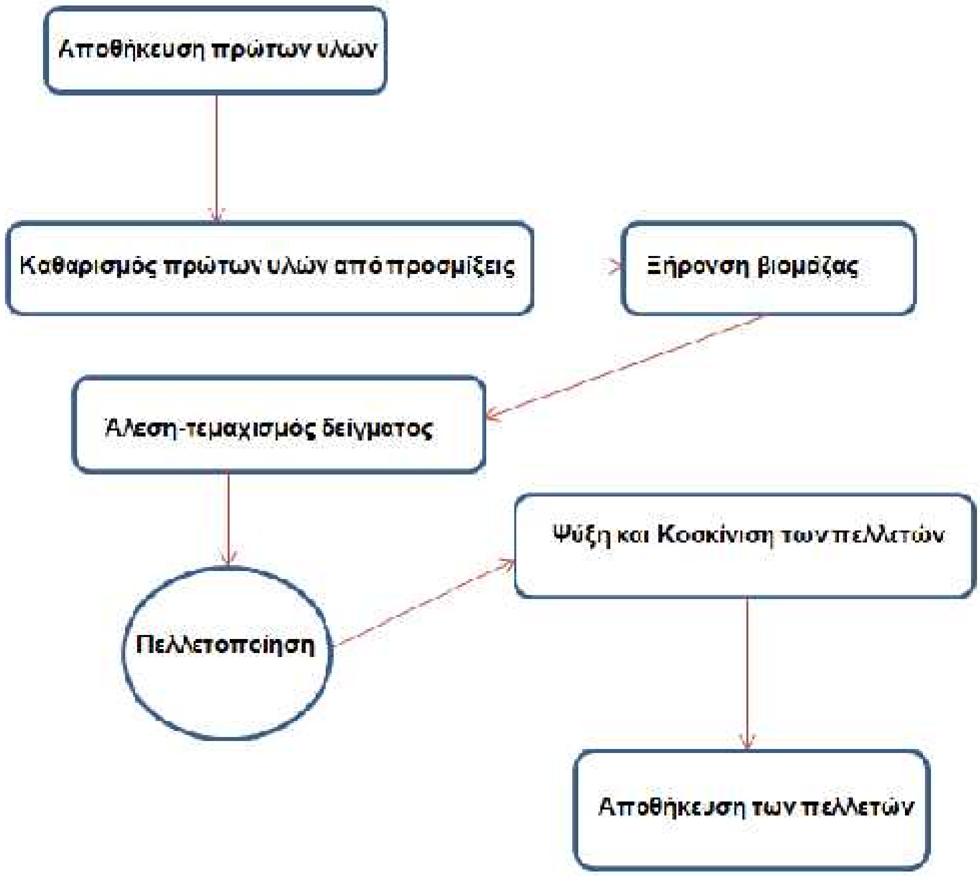
1) *Αποθήκευση πρώτων υλών που προορίζονται για συσσωματώματα*
2) *Καθαρισμός των πρώτων υλών από προσμίξεις*
3) *Ξήρανση της καθαρής βιομάζας*
4) *Άλεση και τεμαχισμός*
5) *Πελλετοποίηση*
6) *Ψύξη και κοσκίνιση των πελλετών*
7) *Αποθήκευση των προϊόντων*

6.1.1 Αποθήκευση των πρώτων υλών και τελικών προϊόντων

Η σωστή αποθήκευση των πρώτων υλών αλλά και των τελικών δειγμάτων προς ανάλυση ή πελλετοποίηση, που παραλαμβάνονται στην παραγωγική μονάδα και στο αναλυτικό χημικό εργαστήριο, είναι απαραίτητη καθώς διασφαλίζει τις ποσότητες της βιομάζας από πιθανές σημαντικές αλλοιώσεις των ιδιοτήτων τις. Πιο συγκεκριμένα ένα καλό και αξιόπιστο σύστημα αποθήκευσης διατηρεί τη βιομάζα μακριά από ακαθαρσίες και σκόνες αλλά κυρίως την προστατεύει από τη βροχή, η οποία μπορεί να αυξήσει την υγρασία της ραγδαία, σε βαθμό ώστε να είναι ασύμφορη η μετέπειτα ξήρανση της. Αυτό σημαίνει ότι η βιομάζα καθίσταται πλέον άχρηστη και δεν μπορούν οι ποσότητες αυτές να συμμετάσχουν στην παραγωγική διαδικασία.

Η αυτοματοποιημένη τροφοδοσία της πρώτης ύλης από το χώρο αποθήκευσης προς το χώρο παραγωγής προτιμάται, κυρίως για μονάδες μεγάλης κλίμακας, και είναι εφικτό να πραγματοποιηθεί μέσω κάποιας μεταφορικής ταινίας ή κοχλία. Προτιμάται όμως και λόγω της συρρίκνωσης του εργατικού κόστους στις μονάδες παραγωγής.

Η σωστή αποθήκευση των πρώτων υλών περιλαμβάνει την τοποθέτησή τους σε ειδικούς αεροστεγείς σάκους, μεγάλους ή μικρούς, που μεταφέρονται σε αποθήκες στις οποίες επικρατούν συνθήκες περιβάλλοντος με χαμηλά ποσοστά υγρασίας.



Εικόνα 25. Σχηματική απεικόνιση της παραγωγικής διαδικασίας των συσσωματωμάτων βιομάζας

6.2 Διαδικασία Πελλετοποίησης

Για την πελλετοποίηση/συσσωμάτωση της πρώτης ύλης της βιομάζας χρησιμοποιούνται κανονικοί μύλοι πελλετοποίησης ή αλλιώς πελλετοποιητές. Η πρώτη ύλη εισάγεται, σε μορφή σκόνης με μέγεθος κόκκων 2,5 mm, στο θάλαμο της μήτρας του πελλετοποιητή. Κατά τη συμπίεση της προετοιμασμένης πούδρας, η πρέσα συμπιέζει το υλικό μέσα από διάτρητη μεταλλική μήτρα κατάλληλης σκληρότητας, από την οποία εξέρχονται οι πελλέτες. Ρυθμιζόμενα κοπτικά εργαλεία εντός του θαλάμου είναι αυτά τα οποία κόβουν τα συσσωματώματα της βιομάζας στο επιθυμητό μήκος.

Υπάρχουν δυο βασικοί τύποι μύλων πελλετοποίησης, οι *επίπεδης μήτρας (flat type die)* και οι *δακτυλιοειδούς μήτρας (ring type die)*. Ο επίπεδος τύπος μήτρας συναντάται σε μηχανές πελλετοποίησης μικρότερης παραγωγικής δυναμικότητας, συνήθως μέχρι 1 τόνο/ώρα. Σύμφωνα με αυτήν την τυπολογία, *ένα ζευγάρι ράουλα περιστρέφεται με μεγάλη ταχύτητα πάνω από μια στρογγυλή επίπεδη μήτρα, με οπές ανάλογης διαμέτρου προς το επιθυμητό τελικό προϊόν, σε απόσταση μερικών δεκάτων του χιλιοστού από την επιφάνεια της μήτρας. Κατ' αυτόν τον τρόπο, συμπαρασύρεται υλικό και συμπιέζεται μέσω των οπών*. Αντιθέτως, στην περίπτωση της μήτρας τύπου δακτυλίου που χρησιμοποιείται σε μεγαλύτερες εγκαταστάσεις, υπάρχουν μικρές ρόδες που κινούνται στην εσωτερική περιφέρεια της μήτρας και εξωθούν τα συμπιεσμένα συσσωματώματα προς τα έξω, μέσω των οπών που διαθέτει η μήτρα στην περιφέρειά της.

Εικόνα 26. Μήτρα τύπου δακτυλίου (ring type die)

Εικόνα 27. Τομή της πρέσας, για την παρουσίαση της επίπεδης μήτρας (flat type die) [40]

Το επιθυμητό τελικό προϊόν είναι αυτό που καθορίζει την τελική επιλογή της μήτρας που θα χρησιμοποιηθεί για τη διαδικασία. Τα είδη του τελικού προϊόντος, από γεωμετρικής άποψης, είναι είτε μακριά είτε κοντά. Ανάλογα λοιπόν με το είδος που θα επιλεχτεί από τον κατασκευαστή, προσαρμόζεται και η αντίστοιχη μήτρα στην πρέσα παραγωγής των πελλετών.

6.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την πελλετοποίηση

Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την πορεία της διαδικασίας της συσσωμάτωσης αλλά κυρίως μεταβάλλον την ποιότητα και τα χαρακτηριστικά των τελικών εξαγόμενων προϊόντων είναι [14, 15]:

- Η υγρασία της εισερχόμενης στη μήτρα πούδρας
- Η θερμοκρασία λειτουργίας της μήτρας του πελλετοποιητή

➢ Τα τεχνικά χαρακτηριστικά της πρέσας του πελλετοποιητή

Μείζον ζήτημα για τη σωστή διαδικασία της παραγωγής είναι ο προσδιορισμός της υγρασίας του δείγματος, πριν αυτό εισέλθει στη μηχανή από το κανάλι εισόδου. *Τα επιθυμητά ποσοστά υγρασίας πριν τη διαδικασία της συσσωμάτωσης είναι 8-12 %* [14, 32]. Το ποσοστό της υγρασίας εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τη διαδικασία ξήρανσης που προηγήθηκε της πελλετοποίησης. Ειδικά υγρασιόμετρα ιόντων μας βοηθούν για την άμεση μέτρηση των επιπέδων της υγρασίας στο δείγμα, λίγο πριν αρχίσει η διαδικασία της συμπύκνωσης του δείγματος.

Εικόνα 28. Υγρασιόμετρο ιόντων

Σε περίπτωση που τα ποσοστά υγρασίας δεν είναι τα επιθυμητά προς πελλετοποίηση, ακολουθούμε κάποιους εμπειρικές εργαστηριακές μεθόδους για τη λύση του προβλήματος. Οι μέθοδοι που συνιστούνται για τέτοιου είδους περιπτώσεις είναι οι εξής:

- *Για ποσοστά υγρασίας μεγαλύτερα του 12%*, το δείγμα οδηγείται στο φούρνο ξήρανσης όπου και τοποθετείται για το πολύ 24 ώρες σε 105 ± 2^o C. Στη συνέχεια και αφού παραλάβουμε το δείγμα εκτός του φούρνου, επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία μέτρησης της υγρασίας με το υγρασιόμετρο ιόντων. Μετά την έξοδο από το φούρνο, χαρακτηρίζεται απίθανο να χρειαστεί η επανάληψη της χρονοβόρας διαδικασίας (εκτός των περιπτώσεων που το δείγμα έχει υγρανθεί από κάποιο εξωτερικό παράγοντα και μπορεί να είναι άχρηστο).

- *Για ποσοστά υγρασίας μικρότερα του 8 % υπάρχουν 2 εμπειρικές μέθοδοι*:

1) Ο ψεκασμός του δείγματος με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια δοκιμές με το υγρασιόμετρο, μέχρι να επιτύχουμε τα επιθυμητά ποσοστά υγρασίας. Η διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί μέχρι και 3 φορές μέχρι το ζητούμενο αποτέλεσμα.
2) Η ανάμειξη του δείγματος με μικρή σχετικά ποσότητα τριμμένης σόγιας ή αμύλου (αλεσμένα στα 2.5 mm) για την πρόσδοση ποσοστών υγρασίας και πρωτεϊνών στο δείγμα. Στη συνέχεια το δείγμα, ήδη αναμεμειγμένο με τη σόγια ή το άμυλο οδηγούνται στη τράπεζα τετραμερισμού όπου ανακατεύονται και συσσωματώνονται πλήρως. Έπειτα εκτελούνται οι μετρήσεις των ποσοστών της υγρασίας και αν είμαστε στα επιθυμητά όρια μπορούμε να προχωρήσουμε στη διαδικασία της πελλετοποίησης.

Σε περίπτωση που δεν πληρούνται οι παραπάνω προϋποθέσεις και δεν βρισκόμαστε στα επιθυμητά όρια υγρασίας, δεν μπορούμε να προχωρήσουμε στην συσσωμάτωση για δυο λόγους:

- Σε περιπτώσεις πολύ χαμηλής υγρασίας (<7-8%) το ξηρό υλικό εντός της πρέσας περνάει μέσα από τις οπές, γλιστρώντας ουσιαστικά, χωρίς να λαμβάνει χώρα η συσσωμάτωση.
- Αν η υγρασία σημειώνει υψηλές τιμές (>13-14%), το ‘υγρό’ υλικό που εισέρχεται αρχίζει σταδιακά να σχηματίζει κρούστα 1-2mm πάνω από τις οπές της μήτρας και εμποδίζει το εναπομείναν υλικό να ρέει μέσα από αυτές. Το αποτέλεσμα των επικαθίσεων αυτών είναι η αυτόματη διακοπή της συσσωμάτωσης.

Ταυτοχρόνως, η φύση του υλικού της βιομάζας επηρεάζει άρδην το τελικό προϊόν της διαδικασίας της συσσωμάτωσης. *Επιθυμητό είναι το υλικό προς επεξεργασία να είναι κολλώδες*, όπως για παράδειγμα το ελαιοπυρηνόξυλο και κάποια άλλα είδη ελαιούχων φυτών και βιοκαυσίμων. Το κατάλληλο ποσοστό υγρασίας σε τέτοια κολλώδη υλικά (με την κατάλληλη προκατεργασία ίσως) εξασφαλίζει τους ισχυρούς δεσμούς εντός του υλικού οι οποίοι έχουν ως αποτέλεσμα το πολύ καλής ποιότητας και αντοχής τελικό προϊόν [14].

6.4 Μηχανική αντοχή πελλετών

Η μηχανική αντοχή των συσσωματωμάτων βιομάζας ορίζεται ως η ικανότητα των πελλετών να μπορούν να ανθίστανται στην εφαρμογή φορτίων και δυνάμεων πάνω τους κατά τη διάρκεια της μεταφοράς τους. Χαρακτηρίζεται ως η πιο σημαντική φυσική ιδιότητα των πελλετών και ο προσδιορισμός της επιτυγχάνεται στο εργαστήριο με τη χρήση μιας μηχανικής διάταξης προσομοίωσης του δείγματος σε κατάσταση μεταφοράς του σε φορτηγό [19]. Πριν την έναρξη της διαδικασίας, κοσκινίζουμε το προς ανάλυση δείγμα (100 gr περίπου) σε κόσκινο με ανοίγματα μεγέθους 2,5mm και σημειώνουμε την τιμή της μάζας. Έπειτα τοποθετούμε το μισό δείγμα στην αριστερή και το υπόλοιπο μισό στη δεξιά υποδοχή της διάταξης. Το μόνο που απομένει για τη διαδικασία είναι η ρύθμιση των στροφών, στην οθόνη του μηχανήματος, η οποία είναι 500 στροφές ανά δεκάλεπτο και η ρύθμιση του χρόνου παραμονής που είναι 10 λεπτά.

Εικόνα 29. Προσομοιωτής μεταφοράς των πελλετών

Ο τελικός υπολογισμός της μηχανικής αντοχής βασίζεται στην παρακάτω σχέση: [19]

$$\text{Μηχανική αντοχή-DU (\%)} = \frac{m2}{m1} \times 100\ (\%)$$

Όπου: m_2 είναι η μάζα του δείγματος μετά τη διαδικασία προσομοίωσης σε gr

m_1 είναι η μάζα του δείγματος πριν τη διαδικασία σε gr

6.5 Πυκνότητα και χύδην πυκνότητα

Για τα συσσωματώματα βιομάζας η πυκνότητα σχετίζεται με το βάρος ενός μόνο κομματιού πελλέτας, το οποίο πρέπει να είναι πάνω από 1,15 g/cm^3. Μαζί με τη μηχανική αντοχή συνθέτους τις κυριότερες φυσικές ιδιότητες των πελλετών [11, 15]. Η διαδικασία που ακολουθείται για το προσδιορισμό της πυκνότητας ενός ατομικού σώματος έχει ως εξής:

Αρχικά, επιλέγουμε 10 πελλέτες από το συνολικό δείγμα, μετά τη διαδικασία της συμπύκνωσης. Έπειτα με τη βοήθεια ψηφιακού παχύμετρου υπολογίζουμε το μήκος l και τη διάμετρο d κάθε πελλέτας και την καταγράφουμε. Στη συνέχεια ζυγίζουμε σε ειδικό ζυγό ακριβείας κάθε πελλέτα ξεχωριστά και σημειώνουμε το βάρος της m σε gr. Οι μέσοι όροι των τιμών των οποίων καταγράφηκαν είναι και οι τελικές τιμές για το μήκος, τη διάμετρο και το βάρος για το κάθε ένα σωματίδιο. Ο όγκος κάθε πελλέτας υπολογίζεται εύκολα από τον τύπο: $\mathbf{V = \pi \times (\frac{d}{2})^2 \times l}$ και στη συνέχεια <u>με τη χρήση του τύπου</u> $\boldsymbol{\rho = \frac{m}{V}}$, υπολογίζουμε την *πυκνότητα ρ* κάθε ξεχωριστού σωματιδίου σε g/ cm^3 [16].

Η χύδην ή φαινόμενη πυκνότητα (bulk density) είναι ένας ακόμα ορισμός του κεφαλαίου αυτού και αναφέρεται σε σωρούς συσσωματωμάτων βιομάζας. Η μέθοδος προσδιορισμού της χύδην πυκνότητας απαιτεί τη χρήση ειδικού αεροστεγούς βάζου, γνωστού όγκου και μάζας. Αρχικά γεμίζουμε το βάζο μέχρι πάνω με πελλέτες και φροντίζουμε ώστε η στάθμη των συσσωρευμένων πελλετών να μην ξεπερνά σε καμία περίπτωση τη στάθμη του βάζου. Ύστερα ζυγίζουμε σε ειδικό ζυγό το βάζο με τα συμπυκνώματα εντός του και αφαιρούμε το βάρος του άδειου βάζου. *Σημειώνουμε την τιμή της μάζας των πελλετών σε gr. Η τελική χύδην πυκνότητα των πελλετών βιομάζας υπολογίζεται ως το πηλίκο της μάζας των πελλετών χωρίς το βάζο m ανά όγκο δοχείου V* συγκεκριμένων διαστάσεων, τον οποίο κάλυψαν εξ΄ ολοκλήρου οι πελλέτες, $\boldsymbol{\rho_D} = \frac{m}{V}$ [16].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Μέθοδος άμεσης και στοιχειακής ανάλυσης στερεών βιοκαυσίμων

7. ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΜΕΣΗΣ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΣΕ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ

Με τη δοκιμή αυτή προσδιορίζεται το ποσοστό μερικής υγρασίας (υγρασίας ανάλυσης), τέφρας, πτητικών, μονίμου άνθρακα (fixed carbon) σε δείγμα βιομάζας με τη μέθοδο ξήρανσης σε ρυθμιζόμενες θερμοκρασιακές και ατμοσφαιρικές συνθήκες.

7.1 Άμεση Ανάλυση βιοκαυσίμων

7.1.1 Εξοπλισμός

1) Μετρητικά όργανα

Αυτόματος θερμοζυγός πολλαπλών θέσεων της εταιρείας ELTRA Thermostep. Ο συγκεκριμένος φούρνος είναι θερμοστατικά ελεγχόμενος και ικανός για τη θέρμανση των δειγμάτων σε θερμοκρασία μέχρι και 1000^{o} C υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα οξυγόνου ή αζώτου. Οι φυσικές ή/και χημικές αλλαγές της σύστασης των δειγμάτων εκτιμώνται από την απώλεια βάρους των σε συγκεκριμένη περιοχή θερμοκρασιών.

Εικόνα 30. Θερμοζυγός πολλαπλών θέσεων της ELTRA Thermostep

2) Ειδικά αέρια

- **Αέριο Οξυγόνο** καθαρότητας τουλάχιστον 99,5%(V/V)
- **Αέριο Άζωτο** καθαρότητας τουλάχιστον 99,5%(V/V)

7.1.2 Θερμοσταθμική ανάλυση δειγμάτων (thermidogravimetric analyzer database report)

Κατά τη διάρκεια της TGA ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν δυο χωνευτήρια για κάθε είδος δείγματος βιομάζας. Αυτό γίνεται κάθε φορά σε τέτοιου είδους αναλύσεις για μεγαλύτερη ακρίβεια αποτελεσμάτων. Τα αποτελέσματα που καταγράφηκαν από τον θερμοζυγό είναι καταχωρημένα στον **Πίνακα 8** και στον **Πίνακα 9**.

Πίνακας 8. Αποτελέσματα της TGA ανάλυσης για τα δείγματα

		Βάρος (g)	Μερική υγρασία (%)	Τέφρα (%) επί ξηρού	Πτητικά (%) επί ξηρού
Crambe	Δείγμα 1^{o}	1,0392	1,5562	7,1283	77,4109
	Δείγμα 2^{o}	1,0019	1,5416	7,1706	76,9251
Ρετσινολαδιά	Δείγμα 1^{o}	1,0207	2,3531	9,9136	73,4752
	Δείγμα 2^{o}	1,0124	2,2996	9,9173	74,0825

Πίνακας 9. Τελικά αποτελέσματα για μερική υγρασία, τέφρα επί ξηρού και πτητικά επί ξηρού (%)

	Μερική υγρασία (%)	Τέφρα (%) επί ξηρού	Πτητικά (%) επί ξηρού
Crambe	1,55	7,15	77,17
Ρετσινολαδιά	2,29	9,92	73,78

7.1.3 Επιτρεπόμενα όρια αποκλίσεων διπλών μετρήσεων στον προσδιορισμό υγρασίας, τέφρας και πτητικών

Μετά το πέρας των μετρήσεων μας, θα πρέπει να ελέγξουμε αν πληρούν κάποια συγκεκριμένα όρια τα αποτελέσματα που έχουμε στα χέρια μας για το κάθε δείγμα. Στον **Πίνακα 10** παρακάτω δίνονται τα επιτρεπόμενα όρια αποκλίσεων διπλών μετρήσεων για το κάθε δείγμα.

Πίνακας 10. Επιτρεπόμενα όρια αποκλίσεων διπλών μετρήσεων για κάθε μέγεθος, του κάθε δείγματος

Μέγεθος	Επαναληψιμότητα/ Repeatability (r)
Μερική υγρασία	0,50
Τέφρα	0,13
Πτητικά	0,91

Η επαναληψιμότητα – repeatability (r) που αναφέρεται στον Πίνακα (??) είναι η μέγιστη διαφορά μεταξύ δύο μετρήσεων στην ίδια συσκευή. Πρέπει δηλαδή οι τυχόν διαφορές στις μετρήσεις που διενεργούνται στο κάθε δείγμα, να κυμαίνονται μεταξύ των αριθμών αυτών για το κάθε μετρούμενο μέγεθος.

Στις μετρήσεις που πραγματοποιήσαμε, όλα τα αποτελέσματα κυμαίνονται μεταξύ αυτών των αριθμών όποτε δεν παρουσιάζεται κάποιο πρόβλημα.

7.2 Στοιχειακή ανάλυση σε βιοκαύσιμα

Με τη στοιχειακή ή τελική ανάλυση (ultimate analysis) προσδιορίζεται η περιεκτικότητα των δειγμάτων της βιομάζας σε C, H, O, N και οργανικό S. Το O προσδιορίζεται έμμεσα σαν διαφορά του αθροίσματος των υπολοίπων από το 100 [17, 23].

7.2.1 Εξοπλισμός

1) Μετρητικά Όργανα

Στοιχειακός αναλυτής της εταιρείας Perkin Elmer, τύπος Series II CHN/CHNS και αναλυτικός ζυγός ικανός για ζύγιση 0,001mg της ίδιας εταιρείας.

2) Ειδικά Αέρια

- **Αέριο Οξυγόνο** καθαρότητας τουλάχιστον 99,95%(V/V)
- **Αέριο Ήλιο** καθαρότητας 99,9%(V/V)
- **Αέριο Άζωτο** καθαρότητας 99,95%(V/V)

7.2.2 Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης για τα δείγματα των βιοκαυσίμων

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης για τα δύο δείγματα βιομάζας, της crambe και της ρετσινολαδιάς καταγράφονται στον **Πίνακα 11**.

Πίνακας 11. Στοιχειακή Ανάλυση crambe και ρετσινολαδιάς

	Στοιχειακή Ανάλυση			
	Άνθρακας C (%) επί ξηρού	Υδρογόνο H (%) επί ξηρού	Άζωτο N (%) επί ξηρού	Θείο S (%) επί ξηρού
Crambe	54,99	7,28	2,85	0,729
Ρετσινολαδιά	49,33	5,52	2,06	0,283

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Μέθοδος προσδιορισμού ανώτερης και κατώτερης θερμογόνου δύναμης σε βιοκαύσιμα

8. ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΑΝΩΤΕΡΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΩΤΕΡΗΣ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ ΣΕ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ

Με τη δοκιμή αυτή προσδιορίζεται η ανώτερη θερμογόνος δύναμη ενός βιομαζικού στερεού καυσίμου υπό σταθερό όγκο, σε θερμιδόμετρο οβίδας, το οποίο έχει βαθμονομηθεί με την καύση δείγματος βενζοϊκού οξέος.

8.1 Εξοπλισμός

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της θερμογόνου δύναμης είναι τα εξής:

1) Ισοπεριβολικό θερμιδόμετρο LECO AC-350.
2) Αναλυτικός ζυγός, ικανός για ζύγιση 0,1mg, KERN 770.
3) Οβίδες (bombs) 1136, για όλα τα θερμιδόμετρα.

Εικόνα 31. Ισοπεριβολικό θερμιδόμετρο LECO AC-350 [36]

Εικόνα 32. Αναλυτικός ζυγός KERN μοντέλο 770 [36]

8.2 Χημικά αντιδραστήρια

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη θερμιδομέτρηση των δειγμάτων της βιομάζας είναι τα παρακάτω:

1) Αέριο **Οξυγόνο** καθαρότητας τουλάχιστον 99,5% (V/V), σε πίεση τέτοια ώστε να πληρούται η οβίδα στα 3 MPa.
2) Νήμα έναυσης από βαμβάκι.
3) Σύρμα έναυσης ειδικό, ενσωματωμένο στην κεφαλή της κάθε οβίδας ανθεκτικό για 100 εναύσεις.
4) Βενζοϊκό οξύ ποιότητας προτύπου θερμιδομέτρησης.

8.3 Θερμιδομέτρηση των δειγμάτων σε Ισοπεριβολικό Θερμιδόμετρο LECO AC-350

Για κάθε δείγμα εκτελούμε τουλάχιστον δύο αναλύσεις και ως τελική θερμογόνος δύναμη λαμβάνεται ο μέσος όρος τους. Η οβίδα (bomb 1136) ξεπλένεται αυτόματα μετά το τέλος κάθε θερμιδομέτρησης, ενώ τα εκπλύματα που δημιουργούνται συλλέγονται σε ειδικό δοχείο εκπλυμάτων.

Μόλις τερματιστεί η διαδικασία μέτρησης, τα αποτελέσματα θα εκτυπωθούν στον εκτυπωτή, απ' όπου θα πάρουμε την Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη στις μονάδες που έχουμε επιλέξει (cal/g) για στερεό βιοκαύσιμο που περιέχει την υγρασία ανάλυσης και σε θερμοκρασία t= { init. temp(περίπου 30oC)+DT (ανύψωση θερμοκρασίας) }. Πρέπει επίσης να σημειωθεί, ότι στο αποτέλεσμα που δίνει το όργανο έχει συμπεριληφθεί (αφαιρεθεί) 50 cal που αφορούν την καύση του νήματος (40 cal) και την έναυση του σύρματος (10 cal) σύμφωνα με τον κατασκευαστή του οργάνου.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη θερμιδομέτρηση των δειγμάτων μας στο Ισοπεριβολικό Θερμιδόμετρο LECO AC-350 παρουσιάζονται στον **Πίνακα 12.**

Πίνακας 12. Ανώτερη και κατώτερη θερμογόνος δύναμη crambe και ρετσινολαδιάς σύμφωνα με το πρότυπο EN 14918

	Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (cal/gr) 'ως έχει'	Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (cal/gr) 'ως έχει'	Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (cal/gr) 'επί ξηρού'	Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη HHV (cal/gr) 'επί ξηρού'
Crambe	4576,16	4967,44	5021,78	5396,46
Ρετσινολαδιά	3655,77	3970,17	4096,12	4382,57

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

Εργαστηριακή πελλετοποίηση των βιοκαυσίμων και προσδιορισμός των φυσικών ιδιοτήτων των πελλετών

9. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΠΕΛΛΕΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΠΕΛΛΕΤΩΝ

Η διαδικασία για την πελλετοποίηση δειγμάτων βιομάζας πραγματοποιήθηκε στα πρότυπα χημικά εργαστήρια του Εθνικού Κέντρου Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης (Ινστιτούτο Τεχνολογίας & Εφαρμογών Στερεών Καυσίμων) στην Πτολεμαΐδα.

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε είναι η εργαστηριακή πρέσα παραγωγής πελλετών της γερμανικής εταιρείας AMANDUS KAHL, ονομαστικής δυναμικότητας 70-100 κιλά προϊόντος πελλέτας ανά ώρα. Ο συγκεκριμένος πελλετοποιητής χρησιμοποιεί επίπεδη μήτρα (flat type die) πάνω στην οποία τα ειδικά ράουλα συμπίεσης συμπυκνώνουν το υλικό της βιομάζας και δημιουργούν τα συσσωματώματα.

Εικόνα 33. Πρέσα παραγωγής πελλετών AMANDUS KAHL

Για την εκκίνηση της διαδικασίας χρησιμοποιήσαμε το υλικό ελαιοπυρηνόξυλο το οποίο έχει τη δυνατότητα να θερμαίνει, γρηγορότερα από άλλα καύσιμα, τη μήτρα του πελλετοποιητή. *Θεωρούμε επομένως το ελαιοπυρηνόξυλο ως υλικό αναφοράς στη διαδικασία που ακολουθήσαμε.* Ο ρυθμός ροής του ελαιοπυρηνόξυλου θα πρέπει να είναι σχετικά γρήγορος ούτως ώστε το μηχάνημα να εξάγει τα πρώτα συσσωματώματα. Το ποσοστό υγρασίας του ελαιοπυρηνόξυλου πριν την έναρξη της διαδικασίας μετρήθηκε στα 9,4 %.

Εικόνα 34. Ελαιοπυρηνόξυλο

Εικόνα 35. Τελικές πελλέτες ελαιοπυρηνόξυλου

Στη συνέχεια τροφοδοτούμε τον πελλετοποιητή το υλικό αφού πρώτα έχουμε κάνει διερεύνηση για τις ιδιότητές του και κυρίως για το ποσοστό της υγρασίας του. Πιο αναλυτικά για κάθε ένα δείγμα βιοκαυσίμου που εξετάζουμε θα έχουμε:

1. Crambe

Εικόνα 36. Ποσοστό υγρασίας της crambe

Η αρχική μέτρηση της υγρασία της crambe ήταν 5,7 %. Με τη χρήση απιονισμένου νερού, 2 φορές από 1 % προσθήκη κατά βάρος, εφυγράναμε το υλικό για να πετύχει ένα ποσοστό υγρασίας περίπου 7-8 % που είναι το θεωρητικά επιθυμητό για τη βιομάζα . Οι τελικές πελλέτες ελαιοκράμβης που εξάγαμε χαρακτηρίζονται από χύδην πυκνότητα 651,6 kg/m^3 > της αρχικής πυκνότητας της αλεσμένης πρώτης ύλης της κράμβης που ήταν 609,3 kg/m^3. Η μηχανική αντοχή (DU%) για την crambe υπολογίστηκε 56,1 %.

Εικόνα 37. Πρώτη ύλη crambe

Εικόνα 38. Τελικές πελλέτες από crambe

2. Ρετσινολαδιά

Το αρχικό ποσοστό υγρασίας της ρετσινολαδιάς ανερχόταν στα 11,1 % που βρίσκεται εντός των επιθυμητών ορίων για την αποτελεσματική πελλετοποίηση της βιομάζας. Για το λόγο αυτό δεν πραγματοποιήσαμε κάποια προσθήκη μη χημικής ουσίας για την τροποποίηση της υγρασίας της.

Εικόνα 39. Ποσοστό υγρασίας της ρετσινολαδιάς

Με την ανάκτηση της κατάλληλης θερμοκρασίας από τη μήτρα του πελλετοποιητή η οποία είναι 35^{o} C και άνω αλλά απαραιτήτως μικρότερη των 90^{O} C, για να μην έχουμε αυτόματη απενεργοποίηση της μηχανής για λόγους ασφαλείας, η πελλετοποίηση πραγματοποιείται με ικανοποιητικούς ρυθμούς για το καύσιμο της ρετσινολαδιάς. Οι τελικές πελλέτες από ρετσινολαδιά χαρακτηρίζονται από χύδην πυκνότητα ίση με 701,48 kg/m^3 (ικανοποιεί το πρότυπο που απαιτεί χύδην πυκνότητα > 650 kg/m^3) σαφώς μεγαλύτερη από αυτήν πριν την συμπίεση, την οποία υπολογίσαμε 609,3 kg/m^3. Η μηχανική αντοχή των πελλετών από ρετσινολαδιά υπολογίσθηκε 78,64%.

Εικόνα 40. Ρετσινολαδιά

Εικόνα 41. Τελικές πελλέτες ρετσινολαδιάς

Πίνακας 13. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για την υγρασία και τις μηχανικές ιδιότητες των πελλετών

	Ποσοστό υγρασίας πριν την πελλετοποίηση (%)	Ποσοστό υγρασίας μετά την προσθήκη μη-χημικών ουσιών (%)	Χύδην Πυκνότητα (kg/m^3)	Μηχανική Αντοχή DU (%)	Είδος πελλέτας
Crambe	5,7	7,2	651,6	56,1	Κοντό και σκληρό
Ρετσινολαδιά	11,1	11,1	701,48	78,64	Κοντό και σκληρό

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

Φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS)

10. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (AAS)

10.1 Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων με τις μεθόδους AAS

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων και των ιχνοστοιχείων απαιτεί, λόγω των πολύ μικρών συγκεντρώσεων, αξιόπιστη μέθοδο μέτρησης, προσεκτική δειγματοληψία και σωστή συντήρηση των δειγμάτων. Ο προσδιορισμός γίνεται κατά κανόνα με τη φασματοφοτομετρία ατομικής απορρόφησης AAS (Atomic Absorption Spectrometry), μέθοδο ευαίσθητη σε μικρές παρεμποδίσεις [31].

Η φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (ΦΑΑ) αναπτύχθηκε για πρώτη φορά από τον Walsh (1955) και βασίζεται στη μέτρηση της απορροφήσεως ακτινοβολίας, χαρακτηριστικού μήκους κύματος, από ελεύθερα ουδέτερα άτομα ενός στοιχείου που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση. Η ατομοποίηση του προσδιοριζόμενου στοιχείου γίνεται συνήθως με φλόγα (φλογοφασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (ΦΦΑΑ)) ή με ηλεκτρικά θερμαινόμενο κλίβανο (άφλογος φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (ΑΦΑΑ)). Η διέγερση των ατόμων επιτελείται με απορρόφηση ακτινοβολίας, η οποία παράγεται από μια εξωτερική πηγή και διαβιβάζεται μέσα από το νέφος των ατόμων, αντιστοιχεί δε στην ενέργεια που απαιτείται για μια ηλεκτρονική μετάπτωση από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μια διεγερμένη κατάσταση. Επειδή ενδιαφέρει ο αριθμός N_o των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση, ο οποίος και αντιπροσωπεύει τη μεγάλη πλειονότητα των ατόμων μέσα στη φλόγα και όχι ο αριθμός Nu των διεγερμένων ατόμων, η θερμοκρασία της φλόγας πρέπει να διατηρείται κατά το δυνατό χαμηλή, με την προϋπόθεση όμως ότι η ενέργεια της φλόγας επαρκεί για την ατομοποίηση του προσδιοριζόμενου στοιχείου [30].

Σύμφωνα με τη μέθοδο AAS, μια πηγή εκπέμπει ακτινοβολία σταθερής έντασης, χαρακτηριστική του μετάλλου που ανιχνεύεται. Η ακτινοβολία αυτή διέρχεται από μια φλόγα και υφίσταται μια απορρόφηση ανάλογη με τον αριθμό των ατόμων του μετάλλου που βρίσκονται στη φλόγα. Τα άτομα προέρχονται από τα ιόντα του μετάλλου που υπάρχουν στο προς εξέταση δείγμα, το οποίο αναρροφάται και εισάγεται υπό τη μορφή υγρού διαλύματος στη φλόγα. Εκεί εξατμίζεται ο διαλύτης και τα ιόντα ατομοποιούνται. Αναλυτικότερα η AAS περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

1. Χώνεψη και διαλυτοποίηση των δειγμάτων με τη χρήση διαφόρων αντιδραστηρίων.
2. Αναρρόφηση του διαλύματος και εξάτμιση του διαλύτη.
3. Αποτέφρωση και απομάκρυνση οργανικών και γενικά του υποστρώματος.
4. Εξάχνωση του στερεού υπολείμματος και διάσπαση στα επί μέρους άτομά του (ατομοποίηση).
5. Εκπομπή από ειδική λυχνία μιας ακτινοβολίας, χαρακτηριστικής του υπό ανίχνευση μετάλλου.
6. Απορρόφηση της ακτινοβολίας από τα μη διεγερμένα άτομα, τα οποία είναι πολύ περισσότερα από τα διεγερμένα [31].

Στην φλογοφασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης, η απορρόφηση A διέπεται από το νόμο των Lambert- Beer και εκφράζεται ως

$$A= \log (Io/It)= k * L * N_o$$

Όπου:

A: η απορρόφηση

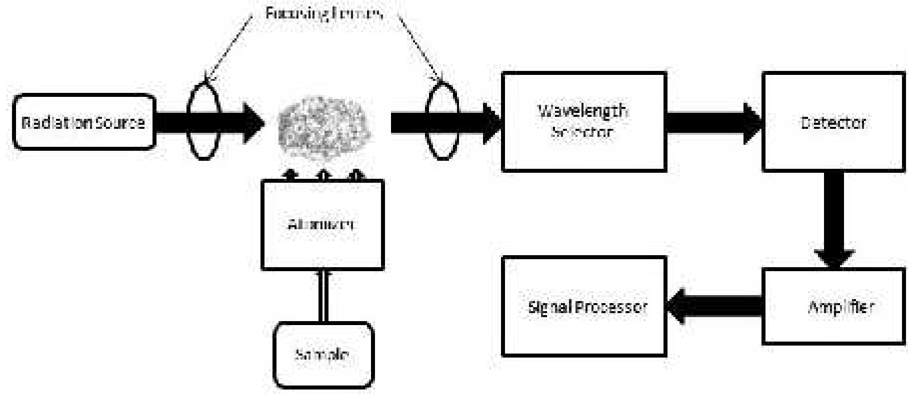
Io και It : η ένταση της προσπίπτουσας και της εξερχόμενης ακτινοβολίας

N_o: η συγκέντρωση των ατόμων στο νέφος (άτομα/ cm3)

L: το μήκος της διαδρομής μέσα στο νέφος (cm)

k: σταθερά εξαρτώμενη από το συντελεστή απορρόφησης [27], [31]

Λόγω των εξαιρετικά μικρών συγκεντρώσεων που προσδιορίζονται με τη ΦΑΑ, τα διαλύματα των προτύπων και των δειγμάτων πρέπει να παρασκευάζονται με δις απεσταγμένο ύδωρ, να διατηρούνται σε φιάλες πολυαιθυλενίου, γιατί μερικά μέταλλα προσροφούνται στην επιφάνεια των υάλινων φιαλών. Επιπλέον όλα τα σκεύη πρέπει να εκπλύνονται επιμελώς με διαλύματα απορρυπαντικών, αραιού οξέος και δις απεσταγμένου νερού [30].



Εικόνα 42. Αρχή λειτουργίας φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης AAS [38]

Παρεμποδίσεις στη φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης

Με τον όρο παρεμποδίσεις, εννοούμε κάθε αιτία που προκαλεί κάποιο σφάλμα στην τελική τιμή του αποτελέσματος. Οι παρεμποδίσεις στη Φ.Α.Α διακρίνονται σε:

1. **Φασματικές παρεμποδίσεις**. Στη Φ.Α.Α οι φασματικές παρεμποδίσεις προέρχονται κυρίως από τη φωτεινή πηγή και τη φλόγα. Σαν φωτεινή πηγή χρησιμοποιείται λυχνία κοίλης καθόδου h.c.l. Στις λυχνίες αυτές οι παρεμποδίσεις μπορεί να οφείλονται στο αέριο πληρώσεως ή στη μη καθαρότητα του μετάλλου. Παράλληλα στις διάφορες πολλαπλές λυχνίες, ο συνδυασμός των στοιχείων πρέπει να γίνει με προσοχή ώστε να μη δημιουργούνται παρεμποδίσεις μεταξύ των στοιχείων που προσδιορίζονται από τη λυχνία. Πολλές φορές κατά τη λειτουργία μιας πολλαπλής λυχνίας παρατηρείται εξαέρωση του στοιχείου μιας καθόδου, με αποτέλεσμα να καλυφθεί με το στοιχείο αυτό η ενεργός επιφάνεια των άλλων καθόδων, όταν ψυχθεί η λυχνία. Οι φασματικές

παρεμποδίσεις, που οφείλονται στη φλόγα, περιορίζονται τελείως με τη χρήση διακοπτόμενης φωτεινής δέσμης. Οι διακοπές της φωτεινής δέσμης επιτυγχάνονται ηλεκτρονικώς ή μηχανικώς με ένα περιστρεφόμενο διακόπτη (Chopper) [30].

2. **Φυσικές παρεμποδίσεις**. Σαν φυσικές παρεμποδίσεις μπορούν να ορισθούν τα σφάλματα που οφείλονται στις φυσικές διεργασίες της μεθόδου και όχι στις χημικές. Στη Φ.Α.Α οι φυσικές διεργασίες που διεξάγονται είναι η αναρρόφηση του διαλύματος του δείγματος, ο ψεκασμός του στο εσωτερικό του λύχνου, η μεταφορά των σταγονιδίων στη φλόγα και τέλος η εξαέρωση του διαλύτη και των στερεών συστατικών του διαλύματος στο χώρο της φλόγας. Ένα άλλο φυσικό φαινόμενο που παρατηρείται είναι ο σκεδασμός του φωτός. Οι φυσικές ιδιότητες του διαλύματος του δείγματος που επηρεάζουν τις παραπάνω φυσικές διεργασίες είναι η πυκνότητα, το ιξώδες, η επιφανειακή τάση [30].

Το ιξώδες και η πυκνότητα επηρεάζουν άμεσα την ταχύτητα αναρροφήσεως του διαλύματος και αν υπάρχει διαφορά στο ιξώδες και στην πυκνότητα μεταξύ των διαλυμάτων του δείγματος και των προτύπων, θα παρατηρηθούν σφάλματα στο αποτέλεσμα. Η επιφανειακή τάση του διαλύματος επιδρά άμεσα στο μέγεθος των σταγονιδίων κατά τον ψεκασμό του στο χώρο της φλόγας και έτσι όταν χρησιμοποιούνται διαλύματα μικρότερης επιφανειακής τάσης, αυξάνεται σημαντικά ο αριθμός των σταγονιδίων με μικρότερη διάμετρο [30].

Ουσίες που ελαττώνουν την τάση ατμών του ψεκαζόμενου διαλύματος επιβραδύνουν την εξάτμιση του διαλύτη, με αποτέλεσμα την ελάττωση της συγκεντρώσεως των ατόμων του προσδιοριζόμενου στοιχείου μέσα στη φλόγα. Τέλος, η μεταβολή της θερμοκρασίας του διαλύματος μεταβάλλει τις τιμές του ιξώδους, της πυκνότητας, της επιφανειακής τάσης και κατά συνέπεια την όλη πορεία της μετρήσεως [30].

1) **Χημικές παρεμποδίσεις**. Κάθε συστατικό του διαλύματος του δείγματος που μπορεί να μεταβάλλει τελικά τη συγκέντρωση των ελεύθερων ατόμων του στοιχείου που προσδιορίζεται μέσα στη φλόγα, ορίζεται ότι προκαλεί χημική παρεμπόδιση εφόσον βέβαια η μεταβολή αυτή οφείλεται μόνο στο χημικό σύστημα. Για να αποδοθεί καλύτερα η χημική παρεμπόδιση, πρέπει να μελετηθούν οι αντιδράσεις του ιόντος μετάλλου, που προσδιορίζεται στο χώρο της φλόγας [30].

Έστω ότι θα προσδιοριστεί το μέταλλο Μ, που περιέχεται στην ένωση ΜΑ και ότι η ένωση αυτή βρίσκεται στο χώρο της φλόγας. Η συγκέντρωση των διαφόρων σωματιδίων στο χώρο αυτό εκφράζεται συνήθως με τη μερική πίεση τους σε ατμόσφαιρες ή με τον αριθμό των σωματιδίων στη μονάδα του όγκου. Οι δυο αυτές εκφράσεις της συγκέντρωσης συνδέονται με τη σχέση:

$$\rho = n * k * T \qquad [27, 30]$$

όπου:

ρ: η μερική πίεση σε atm ενός συγκεκριμένου είδους σωματιδίων

n: ο αριθμός των σωματιδίων στη μονάδα του όγκου (cm^3)

k: η σταθερά Boltzmann με τιμή 1,365.10-22 atm.cm^3 και

T: η απόλυτη θερμοκρασία

Στο χώρο της φλόγας, η ένωση ΜΑ θα διασπαστεί στα επιμέρους στοιχεία που την αποτελούν, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$MA = M + A$$

Παράλληλα το στοιχείο Μ ιονίζεται σύμφωνα με την αντίδραση:

$$M = m + e$$

Και το στοιχείο Μ αντιδρά με ένα στοιχείο Χ της φλόγας ή του διαλύματος :

M + X = MX

10.2 Εξοπλισμός

- **Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης Shimadzu**, τύπου AA-6300. Όργανο διπλής δέσμης, το οποίο έχει βαθμονομημένο μονοχρωμάτορα, φωτοπολλαπλασιαστή ως ανιχνευτή, προσαρμοζόμενο άνοιγμα παραθύρων, εύρος περιοχής μήκους κύματος 190-800 nm και πρόβλεψη για σύνδεση με καταγραφικό.
- **Καυστήρας**, του οποίου η χρήση συστήνεται από τον κατασκευαστή του οργάνου. Για μερικά στοιχεία απαιτείται ο κατάλληλος καυστήρας για φλόγα πρωτοξειδίου.
- **Καθοδικές λυχνίες**, οι οποίες προτιμώνται από απλές λυχνίες ενός στοιχείου, αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και πολλαπλές λυχνίες. Επιπροσθέτως, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και λυχνίες ψυχρής καθόδου, εφόσον είναι διαθέσιμες.
- **Καταγραφικό**
- **Βαλβίδες εκτόνωσης πίεσης**. Τα αέρια που διοχετεύονται, το καύσιμο και το οξειδωτικό, θα πρέπει να παραμένουν σε πιέσεις λίγο υψηλότερες από την ορισμένη πίεση λειτουργίας του οργάνου και αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση των κατάλληλων βαλβίδων.
- **Διαχωριστικές χοάνες** των 250 mL ή και μεγαλύτερες για την εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες.
- **Υάλινα σκεύη**. Όλα τα υάλινα σκεύη, καθώς και τα σκεύη πολυαιθυλενίου, πολυπροπυλενίου ή Teflon συμπεριλαμβανομένων και των δοχείων δειγματοληψίας, θα πρέπει να πλυθούν και να ξεπλυθούν με νερό, 1:1 HNO3, 1:1 HCl – νερό και τέλος με απιονισμένο νερό.

Εικόνα 43. Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης AAS, Shimadzu AA-6300

10.3 Χημικά Αντιδραστήρια

Σε όλους τους ελέγχους και τις μετρήσεις θα πρέπει να χρησιμοποιούνται αντιδραστήρια αναλυτικής καθαρότητας. Επιβάλλεται όλα τα αντιδραστήρια να πληρούν τις προδιαγραφές της Επιτροπής Αναλυτικών Αντιδραστηρίων της American Chemical Society, όπου είναι διαθέσιμες τέτοιες προδιαγραφές.

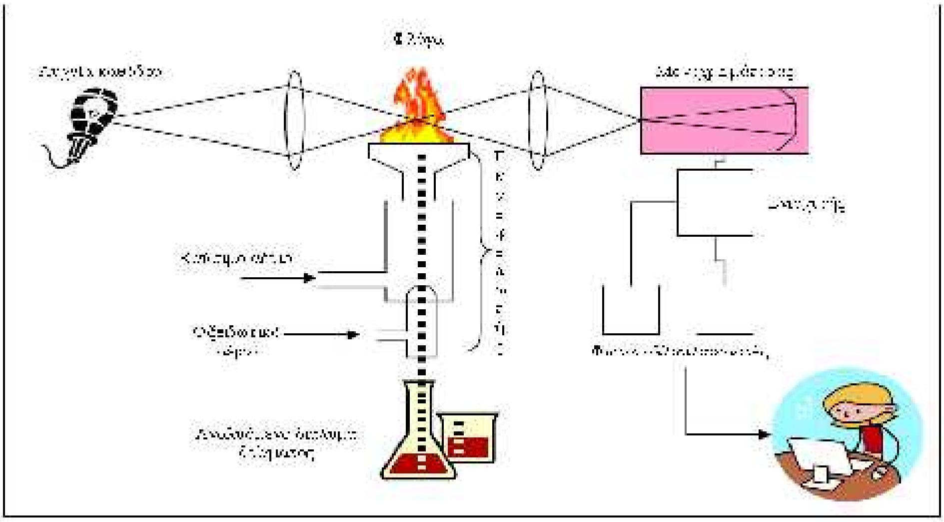
- **Νερό πολύ υψηλής καθαρότητας**
- **Υπερκάθαρο νερό**, το οποίο παρασκευάζεται με τη διοχέτευση απεσταγμένου νερού μέσω μιας μικτής κλίνης ιονοεναλλακτικής ρητίνης κατιόντων και ανιόντων. Χρησιμοποιείται για την προετοιμασία όλων των αντιδραστηρίων, των προτύπων για την καμπύλη αναφοράς και ως μέσο αραίωσης
- **Νιτρικό οξύ (πυκνό)**
- **Νιτρικό οξύ (1:1)**
- **Υδροχλωρικό οξύ (1:1)**
- **Πυκνά πρότυπα διαλύματα μετάλλων**
- **Καύσιμο και οξειδωτικό**

10.4 Προσδιορισμός περιεκτικοτήτων των στοιχείων στα δείγματα των βιοκαυσίμων

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης της Crambe και της ρετσινολαδιάς, αρχικά λήφθηκε μια ποσότητα 0,5g από κάθε δείγμα αρχικού πετρώματος, η οποία λειοτρίβεται, περνώντας από κόσκινο 200μm και ακολούθως κατεργάζεται με 20ml HCl 1:1. Απομακρύνονται με διήθηση τυχόν προσμίξεις οι οποίες παραμένουν αδιάλυτες. Το διήθημα συμπληρώνεται σε ογκομετρική των 250 ml και το δείγμα οδηγείται προς μέτρηση των στοιχείων Ca, Si, Al, Fe, Mg, Na και K. Το ζητούμενο αποτέλεσμα είναι η % περιεκτικότητα των οξειδίων στο δείγμα.

Ο προσδιορισμός των κύριων στοιχείων Ca και Mg έγινε σύμφωνα με το πρότυπο EN 12485:2001, EN 459-2:2010, EN 459-3:2010. Για την προετοιμασία του αρχικού διαλύματος, ζυγίστηκαν 0,25g κάθε δείγματος σε ένα χωνευτήρι πλατίνας, προσθέτοντας παράλληλα 1,5g τετραβορικού λιθίου. Το μίγμα θερμάνθηκε στους 1000^o C μέχρις ότου να παραχθεί ένα διαυγές τήγμα. Ακολούθως, το χωνευτήριο σκεπάστηκε και αφέθηκε ώστε να ψυχθεί. Το ψυχρό τήγμα διαλύθηκε προσθέτοντας 50ml υδροχλωρικού οξέος, υπό συνεχή ανάδευση και θέρμανση στους 100^o C. Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε ογκομετρικό κύλινδρο των 250ml προσθέτοντας ποσότητα νερού μέχρι την χαραγή [23, 27].

Ο προσδιορισμός των στοιχείων Si, Al, Fe και Mn έγινε με τη μέθοδο της φλόγας ατομικής απορρόφησης (FAAS) σύμφωνα με το πρότυπο EN 12485:2001.



Εικόνα 44. Διάγραμμα ροής του οργάνου με φλόγα (FAAS), από την εισαγωγή του δείγματος έως την τελική μεταφορά δεδομένων σε υπολογιστή [31]

Για τον προσδιορισμό των χημικών στοιχείων, προστέθηκε διάλυμα νιτρικού λανθανίου. Παράλληλα, τα αποτελέσματα ελέγχθηκαν με διαλύματα βαθμονόμησης ώστε να διορθωθούν χημικές παρεμβολές εξαιτίας του σχηματισμού ενδιαμέσων συστατικών. Κάθε μεταβολή εξαιτίας του ιονισμού στη φλόγα, απομακρύνεται προσθέτοντας διαλύματα βαθμονόμησης και χλωριδίου του κεσίου.

- ✓ Οι περιεκτικότητες (%) των στοιχείων που βρέθηκαν στα δυο δείγματα βιομάζας, crambe και ρετσινολαδιά, παρουσιάζονται στους **Πίνακες 14** και **15** για σύσταση 'ως έχει' και για σύσταση 'επί ξηρού'.

Πίνακας 14. Συγκέντρωση ανόργανων στοιχείων σε 'ως έχει' σύσταση δείγματος

Στοιχείο	Al (%)	Si (%)	K (%)	Na (%)	Ca (%)	Mg (%)	Fe (%)
Crambe	0,0175	0,0074	0,9264	0,0287	0,6569	0,1834	0,0095
Ρετσινολαδιά	0,0127	0,0318	2,4577	0,0395	0,936	0,2033	0,0086

Πίνακας 15. Συγκέντρωση μετάλλων σε 'επί ξηρού' (dry basis) σύσταση των δειγμάτων

Στοιχείο	Al (%)	Si (%)	K (%)	Na (%)	Ca (%)	Mg (%)	Fe (%)
Crambe	0,0178	0,0076	0,9410	0,0291	0,6673	0,1863	0,0096
Ρετσινολαδιά	0,013	0,0325	2,5164	0,0404	0,9584	0,2081	0,0088

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

Θεωρητικό υπόβαθρο μελέτης και ανάπτυξης των υλικών

11. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΜΕΛΕΤΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Ο χαρακτηρισμός και η μελέτη των πειραματικών αποτελεσμάτων προκύπτουν χρησιμοποιώντας, ανάλογα με την ανάγκη διαφόρων ειδών πειραματικές τεχνικές, όπως οι παρακάτω:

- XRD (X Ray Diffraction)
- SEM/EDAX (Scanning Electron Microscopy / Energy Dispersive X-ray Analysis)
- HRTEM-TEM-SAD/EDAX (High Resolution TEM – Selected Area Diffraction/Energy)
- EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy)
- SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy)
- Mossbauer Spectroscopy
- AFM – MFM (Atomic Force Microscopy – Magnetic Force Microscopy)
- STM, LEED-Auger (Scanning Tunneling Microscopy, Low Electron Energy Diffraction)
- VSM-SQUID-Extraction-Pulsed Magnetometer-EMMA (Vibrating Sample Magnetometer – Electromagnetic Measurement Analysis)
- DTA/DSC (Differential Thermal Calorimetry / Differential Scanning Calorimetry)

Στην παρούσα εργασία για τη μελέτη των κρυσταλλογραφικών χαρακτηριστικών, της μικροδομής και της μικροχημείας των πελλετών από crambe και ρετσινολαδιά, χρησιμοποιήθηκε η εξής τεχνική:

- ***SEM (Scanning Electron Microscopy) / EDAX (Energy Dispersive X-ray Analysis)***

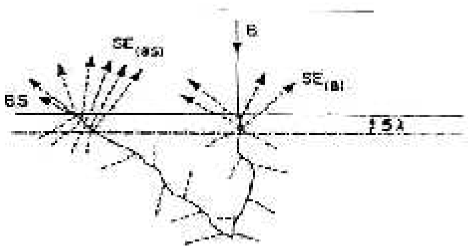
11.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης(SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης παρέχει πληροφορίες σχετικά με το σχήμα και το μέγεθος των κρυσταλλικών στερεών σωματιδίων. Επιπλέον δίνει λεπτομέρειες για την επιφάνεια των στερεών και υπάρχει και η δυνατότητα για ποιοτική ή και ημιποσοτική ανάλυση των στοιχείων του υλικού. Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης η επιφάνεια του στερεού δείγματος σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Με τη διαδικασία αυτή λαμβάνονται πολλά είδη σημάτων από την επιφάνεια, τα οποία χρησιμοποιούνται για μελέτες επιφανειών και για στοιχειακή ανάλυση. Η αυξημένη διακριτική ικανότητα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης έναντι του οπτικού μικροσκοπίου οφείλεται αφενός στο μικρότερο μήκος κύματος της δέσμης των ηλεκτρονίων σε σχέση με το μήκος κύματος του φωτός και αφετέρου στη δυνατότητα εξέτασης του δείγματος σε μεγαλύτερο βάθος πεδίου.

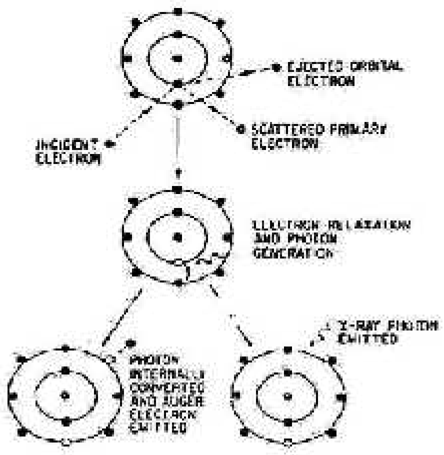
Οι αλληλεπιδράσεις ενός στερεού με μια δέσμη ηλεκτρονίων διακρίνονται σε *ελαστικές* και *ανελαστικές*. Οι ελαστικές αλληλεπιδράσεις επηρεάζουν τις τροχιές των ηλεκτρονίων της δέσμης, χωρίς να μεταβάλλουν σημαντικά τις ενέργειές τους. Οι ανελαστικές έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταφορά μέρους ή όλης της ενέργειας των ηλεκτρονίων στο στερεό. Το διεγερμένο στερεό εκπέμπει δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, ακτίνες X και μερικές φορές φωτόνια μεγαλύτερου μήκους κύματος. Όταν ένα ηλεκτρόνιο συγκρούεται με ένα άτομο, η κατεύθυνση του ηλεκτρονίου αλλάζει, αλλά η ταχύτητα του δεν επηρεάζεται σχεδόν καθόλου και έτσι η κινητική ενέργεια του παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη. Η γωνία εκτροπής για μια δεδομένη σύγκρουση είναι τυχαία και ποικίλει μεταξύ 0-180^{o}. Μερικά από τα ηλεκτρόνια τελικά χάνουν ενέργεια από ανελαστικές συγκρούσεις και παραμένουν στο στερεό. Ωστόσο, η πλειονότητα τους υφίσταται πολυάριθμες ελαστικές συγκρούσεις με αποτέλεσμα να εξέρχονται τελικά από την επιφάνεια ως *οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons,BS)*

Εικόνα 45. Αλληλεπιδράσεις μεταξύ δέσμης ηλεκτρονίων και δείγματος [29]

Η δέσμη των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων έχει πολύ μεγαλύτερη διάμετρο από την προσπίπτουσα δέσμη και είναι ένας από τους παράγοντες που περιορίζουν την διακριτική ικανότητα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Η ένταση των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων εξαρτάται από την τοπογραφία του δείγματος, από τον ατομικό αριθμό των στοιχείων τα οποία το αποτελούν και από την ένταση της δέσμης των ηλεκτρονίων. Οι ελαστικές συγκρούσεις αυξάνονται σε υλικά τα οποία περιέχουν υψηλούς ατομικούς αριθμούς και όταν η ένταση της δέσμης των ηλεκτρονίων είναι χαμηλή. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας και έχουν προκύψει από διείσδυση της προσπίπτουσας δέσμης σε βάθος μερικών μm. Μαζί με τα οπισθοσκεδαζόμενα εκπέμπονται από την επιφάνεια του στερεού και ηλεκτρόνια ενέργειας μικρότερης των 50keV. Τα ηλεκτρόνια αυτά ονομάζονται *δευτερογενή (Secondary Electrons, SE)* και προέρχονται από ανελαστικές αλληλεπιδράσεις, ενώ είναι λιγότερα από τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Εξαιτίας της χαμηλής ενέργεια τους παράγονται από βάθος μερικών νανομέτρων και εξέρχονται σε δέσμη, η οποία είναι ελαφρά μεγαλύτερη σε διάμετρο από την προσπίπτουσα δέσμη. Η ένταση των δευτερογενών ηλεκτρονίων εξαρτάται από τη γωνία της προσπίπτουσας δέσμης ως προς την επιφάνεια του δείγματος.



Εικόνα 46. Εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων (BS) και δευτερογενών (SE) ηλεκτρονίων από την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων B [29]



Εικόνα 47. Σχηματική παρουσίαση παραγωγής χαρακτηριστικών ακτίνων X [29]

Χαρακτηριστικές ακτίνες X παράγονται κατά την αλληλεπίδραση της δέσμης των ηλεκτρονίων με το δείγμα, όταν διεγερμένα ηλεκτρόνια επιστρέφουν σε επίπεδα χαμηλότερης ενέργειας των ατομικών τροχιακών τους. Αν η ενέργεια της δέσμης των ηλεκτρονίων είναι αρκετά υψηλή, τότε είναι δυνατή η απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από κάποιο εσωτερικό φλοιό του ατόμου. Η σύγκρουση έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός διεγερμένου ιόντος, το οποίο έχει χάσει ηλεκτρόνιο από εσωτερικό τροχιακό. Επειδή μια τέτοια δομή είναι ασταθής, άλλο ηλεκτρόνιο από εξωτερικό τροχιακό υψηλότερης ενέργειας μεταπίπτει και συμπληρώνει το κενό τροχιακό υπό την εκπομπή ενός φωτονίου. Το φωτόνιο αυτό αντιστοιχεί σε ηλεκτρομαγνητική εκπομπή στην περιοχή των ακτίνων X. Οι χαρακτηριστικές ακτίνες X έχουν προέλθει από τη διείσδυση της δέσμης των ηλεκτρονίων σε πολύ μεγαλύτερο βάθος πεδίου.

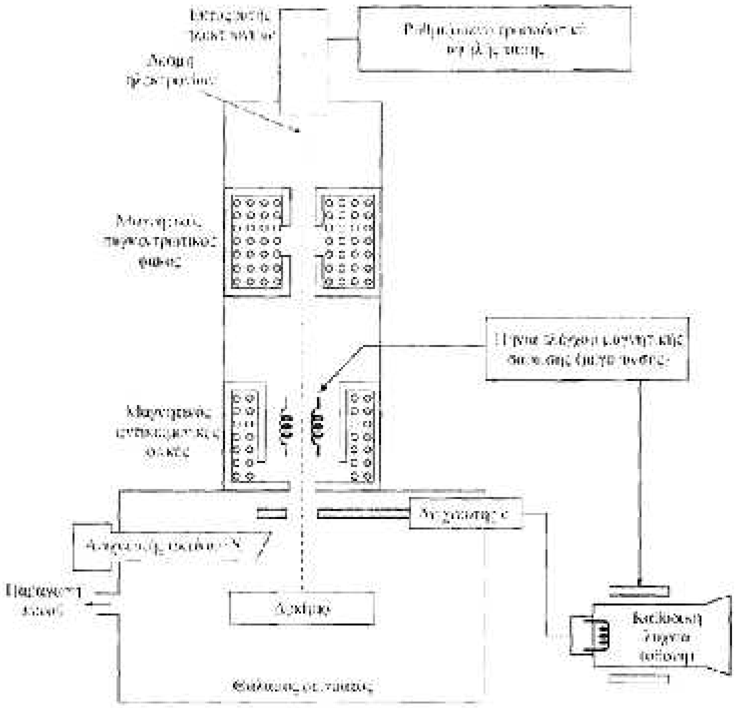
Οργανολογία

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από την πηγή ηλεκτρονίων, το μαγνητικό σύστημα εστίασης, το θάλαμο του δείγματος εφοδιασμένο με το κατάλληλο σύστημα κενού και από τους ανιχνευτές.

Την πηγή ηλεκτρονίων αποτελεί ένα λεπτό νήμα, σχήματος V, από μέταλλο το οποίο διαρρέεται από ρεύμα, θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία (2700K) και εκπέμπει ηλεκτρόνια. Για να ελευθερωθεί ένα ηλεκτρόνιο θα πρέπει να πάρει ενέργεια μεγαλύτερη από το έργο εξόδου του μετάλλου. Το μέταλλο που χρησιμοποιείται κυρίως είναι το βολφράμιο, γιατί παρουσιάζει χαμηλό έργο εξόδου, ενώ η δέσμη που παράγεται χαρακτηρίζεται από σταθερότητα. Στα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης εκπομπής πεδίου (field emission), όπως και στην περίπτωση του ΗΜ, η εκπομπή δημιουργείται μέσω του φαινομένου της σήραγγος. Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια λόγω της μεγάλης διαφοράς δυναμικού που εφαρμόζεται μεταξύ καθόδου (νήμα βολφραμίου) και ανόδου (μεταλλική πλάκα) επιταχύνονται μέσω οπής προς την άνοδο. Η διάμετρος της οπής και επομένως και της παραγόμενης δέσμης ηλεκτρονίων είναι 10-50 μm ενώ τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται με τάση που φτάνει τα 35keV. Η διάμετρος της δέσμης ηλεκτρονίων είναι εξαιρετικής σημασίας για τη διακριτική ικανότητα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου [29].

Η διάμετρος δέσμης μειώνεται με το μαγνητικό σύστημα εστίασης, το οποίο αποτελείται από ζεύγη μαγνητών ευθυγραμμισμένα μεταξύ πηγής ηλεκτρονίων και δείγματος, τα οποία λειτουργούν ως συγκεντρωτικού και αντικειμενικοί φακοί. Τα ζεύγη μαγνητών που αποτελούν το συγκεντρωτικό φακό. Το σύστημα του αντικειμενικού φακού βρίσκεται ακριβώς πριν από το δείγμα και είναι υπεύθυνο για τη μείωση της διαμέτρου της δέσμης τα 5-200 nm και για την εκτροπή της δέσμης προκειμένου να σαρώσει περιοχή του δείγματος.

Το δείγμα είναι τοποθετημένο στο θάλαμο δείγματος, η ατμόσφαιρα του οποίου ελέγχεται από το σύστημα κενού. Χρησιμοποιείται κενό για να αποφεύγονται οι ανελαστικές σκεδάσεις των ηλεκτρονίων με τα μόρια του αέρα, για να αποφεύγεται η οξείδωση των μαγνητών και να διατηρείται το σύστημα καθαρό. Το δείγμα τοποθετείται σε ειδική βάση (stage) που επιτρέπει τη μετακίνηση, την κλίση και την περιστροφή του δείγματος για μεγαλύτερη ελευθερία επιλογής της περιοχής που θα σαρωθεί. Τα δείγματα απαιτείται να είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος και της θερμότητας για να αποφευχθεί η ανάπτυξη επιφανειακών φορτίων και η πιθανότητα θερμικής αποσύνθεσής τους. Η τεχνική που εφαρμόζεται για τη λήψη των εικόνων από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μη αγώγιμων δειγμάτων, είναι η επικάλυψή τους με λεπτό μεταλλικό υμένιο. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται κυρίως είναι ο χρυσός, ο γραφίτης και ο λευκόχρυσος και το υμένιο παράγεται με επίπαση εξαχνωμένου μετάλλου σε υψηλό κενό (sputtering).



Εικόνα 48. Σχεδιάγραμμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) [29]

Όταν τα ηλεκτρόνια διεισδύσουν στο δείγμα, θα λάβουν χώρα οι αλληλεπιδράσεις οι οποίες περιγράφηκαν πιο πάνω. Κατά τη διάρκεια της σάρωσης, κατάλληλοι ανιχνευτές συλλέγουν τα ηλεκτρόνια και λαμβάνεται σήμα το οποίο αντιστοιχεί στο δεδομένο σημείο της επιφάνειας. Το σήμα αποθηκεύεται στον υπολογιστή, όπου τελικά μετατρέπεται σε εικόνα. Στην εικόνα απεικονίζονται με υψηλή λάμψη οι περιοχές που δίνουν ισχυρό σήμα στον ανιχνευτή, ενώ οι σκοτεινές είναι οι περιοχές με ασθενές σήμα. Η προβαλλόμενη εικόνα έχει μια σαφή τρισδιάστατη ποιότητα, επειδή τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης εστιάζουν σε πολύ μεγάλο βάθος. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια συλλέγονται από ανιχνευτή διόδου ημιαγωγού, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια από σπινθηριστή και φωτοπολλαπλασιαστή και οι χαρακτηριστικές ακτίνες X από φασματόμετρα διασποράς ενέργειας (EDS). Από πίνακες χαρακτηριστικών ενεργειών όλων των στοιχείων γίνεται ταυτοποίηση των κορυφών του φάσματος των ακτινών Χ.

Οι αναλύσεις της μελέτης μας με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια της Σχολής Θετικών Επιστημών του τμήματος Φυσικής του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, σε συνεργασία με την κ. Παυλίδου Ελένη, αναπληρώτρια καθηγήτρια του τμήματος. *Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις των δειγμάτων είναι το SEM JEOL JSM-840A*, JEOL Technics Co, Ltd., Tokyo, Japan). Το μηχάνημα αυτό διαθέτει τάση εργασίας (working tension) 15KV.

Εικόνα 49. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM, JEOL JSM-840A

Εικόνα 50. Μηχάνημα ανάλυσης των αποτελεσμάτων

11.1.1 Προετοιμασία του δείγματος

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έχει το πλεονέκτημα ότι χρειάζεται ελάχιστη προετοιμασία δείγματος. Όμως, η προσεκτική προετοιμασία και η σωστή χρήση του μικροσκοπίου θα έχουν ως αποτέλεσμα εικόνες υψηλής ποιότητας και αξιόπιστες φασματομετρικές πληροφορίες. Προκειμένου να δημιουργήσουμε υψηλής ποιότητας εικόνες, είναι απαραίτητο οι επιφάνειες των δειγμάτων να μην έχουν μολυνθεί, να υπάρχει αντίσταση του δείγματος στο υψηλό κενό και στην ηλεκτρονική ακτίνα, απουσία ηλεκτρικής φόρτισης και αρκετά υψηλή παροχή ηλεκτρονίων. Δείγματα από ηλεκτρικά αγώγιμα υλικά πρέπει αρχικά να τεμαχιστούν στο κατάλληλο μέγεθος και έπειτα να τοποθετηθούν με ασφάλεια στο μικροσκόπιο. Η κάθε περιοχή της επιφάνειας προετοιμάζεται με τον ίδιο τρόπο όπως και στο οπτικό μικροσκόπιο. Παρόλα αυτά θα πρέπει να δώσουμε ιδιαίτερη προσοχή στον καθαρισμό αλλά και στα υπολείμματα των υλικών του καθαρισμού [49].

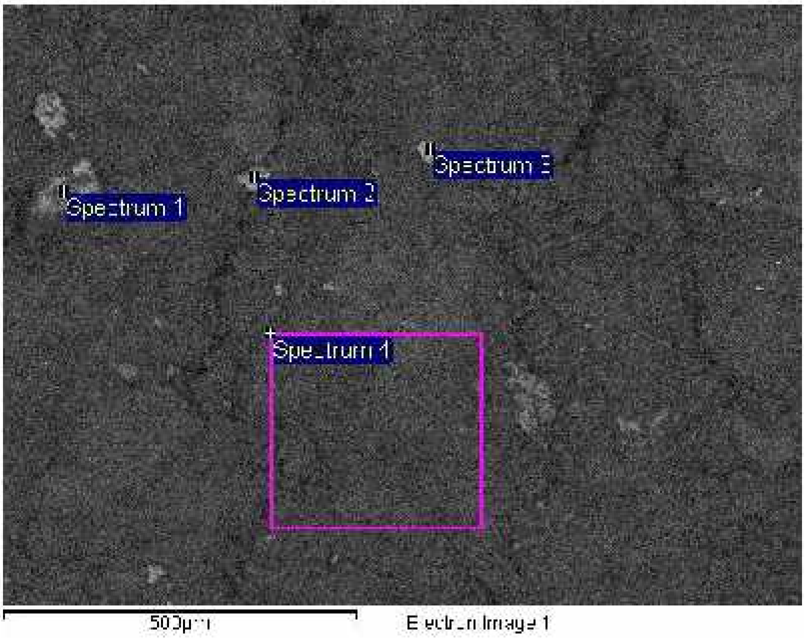
Εάν κατά τη διάρκεια της μέτρησης έχουμε φόρτιση της επιφάνειας, παρατηρείται ανάκλαση της εκπεμπόμενης ακτίνας, πράγμα που αποτυπώνεται στην εικόνα και έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της εκπομπής δευτερευόντων ηλεκτρονίων. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί είτε με τη χρήση ανιχνευτού για μη αγώγιμα υλικά σε περιβάλλον χαμηλού κενού, είτε με τη χρήση αγώγιμων επικαλυπτικών στρωμάτων. Το στρώμα πρέπει να είναι αρκετά παχύ ούτως ώστε να δημιουργεί ένα αγώγιμο μονοπάτι, αλλά και όσο γίνεται πιο λεπτό, για την αποφυγή της κάλυψης των λεπτομερειών. Συνήθως χρησιμοποιείται στρώμα από χρυσό, γραφίτη ή λευκόχρυσο.

11.2 Εργαστηριακές μετρήσεις της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας

Κατά τη διαδικασία της εργαστηριακήε ηλεκτρονικής μικροσκοπίας πραγματοποιήθηκαν αρκετές μετρήσεις για τα δείγματα των συσσωματωμάτων Crambe και ρετσινολαδιάς.

11.2.1 Δείγμα βιομάζας Crambe

- 1η Μέτρηση



Εικόνα 51. Εικόνα SEM με επίπεδο μεγέθυνσης 100x, υπό κλίμακα 500μm και απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων για το δείγμα Crambe (1η μέτρηση)

Στην **Εικόνα 51** φαίνεται η μορφολογία της επιφάνειας του Crambe pellet. Όπου Spectrum 1, 2, 3 και 4 είναι τα τέσσερα σημεία που πραγματοποιήθηκε μέτρηση για τη συγκεκριμένη περιοχή του δείγματος.

Πίνακας 16. Αποτελέσματα 1ης μέτρησης

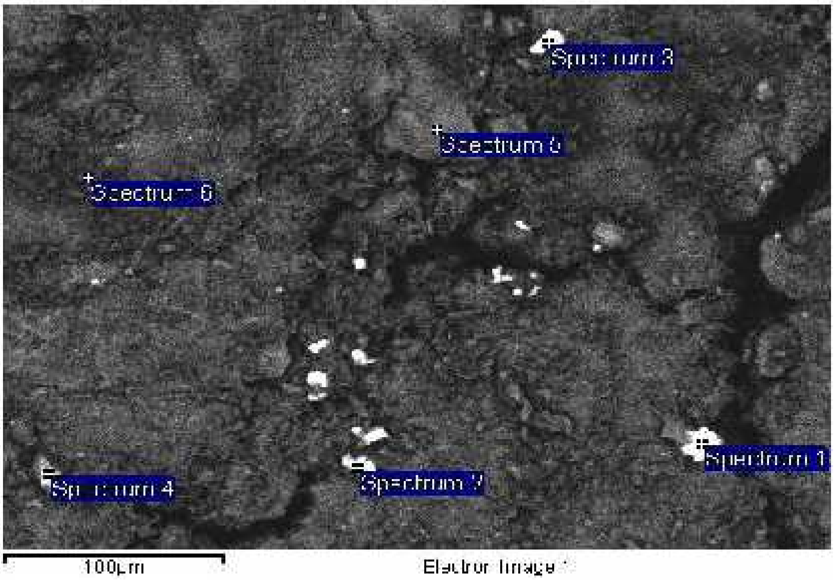
Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Fe
Spectrum 1	Yes	22.50	2.29	6.71	41.15	1.60	9.37	0.55	15.83
Spectrum 2	Yes	8.16	-0.62	-0.49	0.40	35.80	0.59	56.16	-0.01
Spectrum 3	Yes	11.72	0.69	-0.75	0.38	32.82	0.22	54.64	0.28
Spectrum 4	Yes	56.51	2.29	0.23	2.91	4.13	23.35	8.29	2.29
Mean		24.72	1.16	1.43	11.21	18.59	8.38	29.91	4.60
Std. deviation		22.05	1.41	3.55	19.99	18.23	10.84	29.61	7.56
Max.		56.51	2.29	6.71	41.15	35.80	23.35	56.16	15.83
Min.		8.16	-0.62	-0.75	0.38	1.60	0.22	0.55	-0.01

All results in atomic%

✓ *Το αρνητικό πρόσημο κάποιων συγκεντρώσεων αντιστοιχεί σε μηδενική συγκέντρωση του στοιχείου στην περιοχή* στην οποία παρατηρήθηκε. Το αρνητικό πρόσημο σε αμελητέες συγκεντρώσεις δεν επηρεάζει καθόλου το τελικό αποτέλεσμα.

➢ 2η Μέτρηση



Εικόνα 52. Εικόνα SEM με επίπεδο μεγέθυνσης 300x, υπό κλίμακα 100μm και απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων για το δείγμα Crambe (2η μέτρηση)

Στην **Εικόνα 52** φαίνεται η μορφολογία μιας άλλης περιοχής του δείγματος Crambe. Όπου Spectrum 1, 2, 3, 4 και 5 είναι τα πέντε σημεία, επί των οποίων πραγματοποιήθηκε μέτρηση.

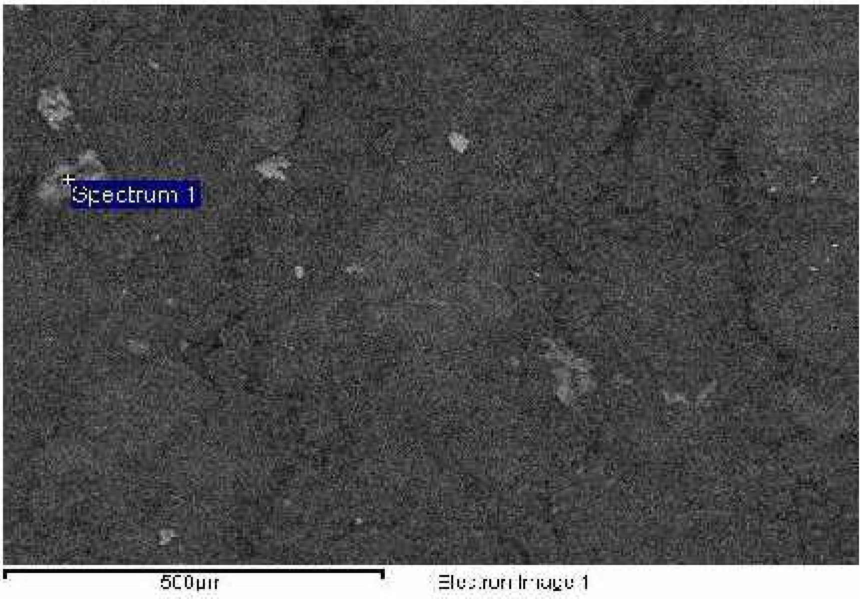
Πίνακας 17. Αποτελέσματα 2ης μέτρησης

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	C	O	Mg	Al	Si	P	K	Ca
Spectrum 1	Yes	81.39	4.47	0.06	-0.01	0.05	5.76	0.06	8.21
Spectrum 2	Yes	74.60	12.50	0.00	0.03	0.02	5.57	0.00	7.28
Spectrum 3	Yes	82.37	4.47	0.07	-0.04	0.02	5.38	0.09	7.64
Spectrum 4	Yes	73.15	21.91	0.12	0.00	0.01	0.01	0.05	4.74
Spectrum 5	Yes	90.75	4.74	0.04	0.02	-0.09	0.03	1.85	2.65
Spectrum 6	Yes	94.93	4.28	0.17	0.00	0.05	0.28	0.19	0.20
Mean		82.87	8.73	0.08	0.00	0.00	2.84	0.37	5.12
Std. deviation		8.64	7.21	0.06	0.02	0.05	3.00	0.73	3.20
Max.		94.93	21.91	0.17	0.03	0.05	5.76	1.85	8.21
Min.		73.15	4.28	0.00	-0.04	-0.09	0.01	0.00	0.20

All results in atomic%

➢ $3^{η}$ Μέτρηση και φάσμα SEM



Spectrum processing :
No peaks omitted

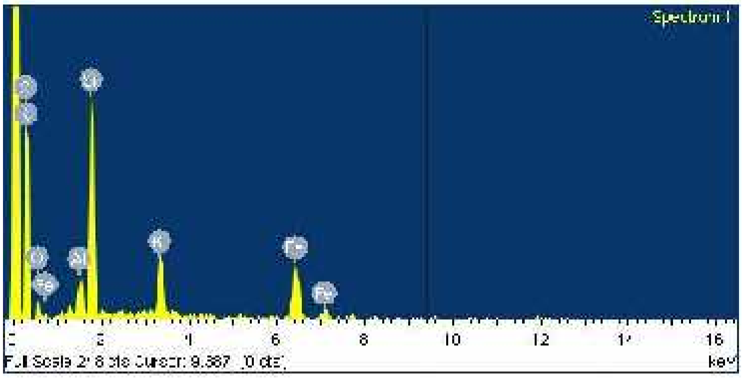
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 2

Standard :
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
P GaP 1-Jun-1999 12:00 AM
K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM
Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Εικόνα 53. Εικόνα SEM προς ανάλυση φάσματος, με επίπεδο μεγέθυνσης 100x, υπό κλίμακα 500μm με απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων

Πίνακας 18. Συγκεντρώσεις στοιχείων στο Spectrum 1

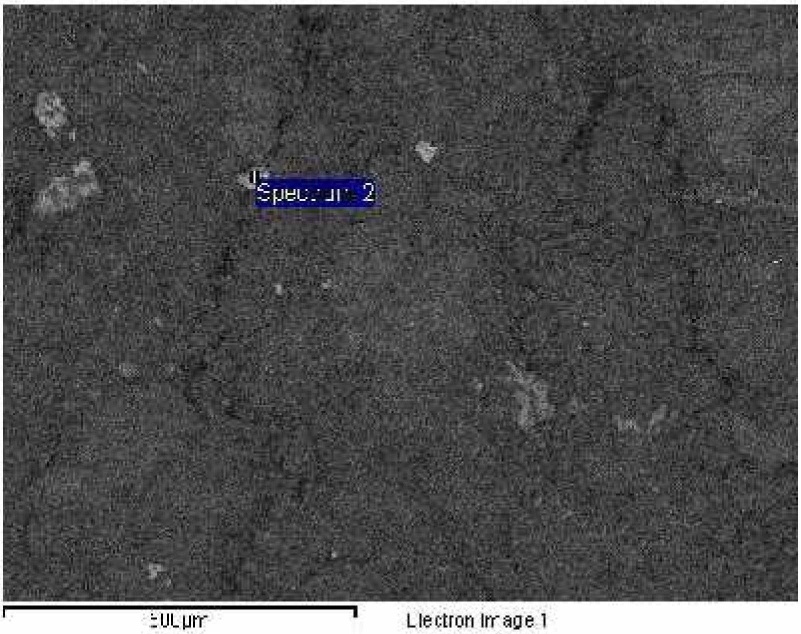
Element	Weight%	Atomic%
O K	11.71	22.50
Mg K	1.81	2.29
Al K	5.89	6.71
Si K	37.59	41.15
P K	1.61	1.60
K K	11.92	9.37
Ca K	0.71	0.55
Fe K	28.76	15.83
Totals	100.00	



Εικόνα 54. Φάσμα SEM

Για τη συγκεκριμένη μέτρηση, που καταγράφεται στον **Πίνακα 18**, αναφέρονται η κατά βάρος και η κατά άτομο σύσταση του δείγματος στη συγκεκριμένη περιοχή (Spectrum 1). Στη συνέχεια απεικονίζεται το Φάσμα SEM με αντιστοιχία κάθε κορυφής των στοιχείων. Για την κατασκευή του φάσματος, χρησιμοποιήθηκε Φασματογράφος ενεργειακής διασποράς ακτίνων X- EDS. Το διάγραμμα έχει στον κάθετο άξονα την ένταση και στον οριζόντιο την ενέργεια των ακτίνων X. Οι κορυφές είναι χαρακτηριστικές του κάθε στοιχείου όπως φαίνεται στην εικόνα. Κυρίαρχο στοιχείο φαίνεται να είναι το πυρίτιο ενώ το κάλιο και ο σίδηρος βρίσκονται σε επίσης ψηλές συγκεντρώσεις. Το ποσοστό του ασβεστίου είναι πολύ μικρό και γι αυτό δεν αναγνωρίζεται σε κάποια από τις έντονες κορυφές.

➢ $4^{η}$ Μέτρηση και Φάσμα SEM



Spectrum processing :
No peaks omitted

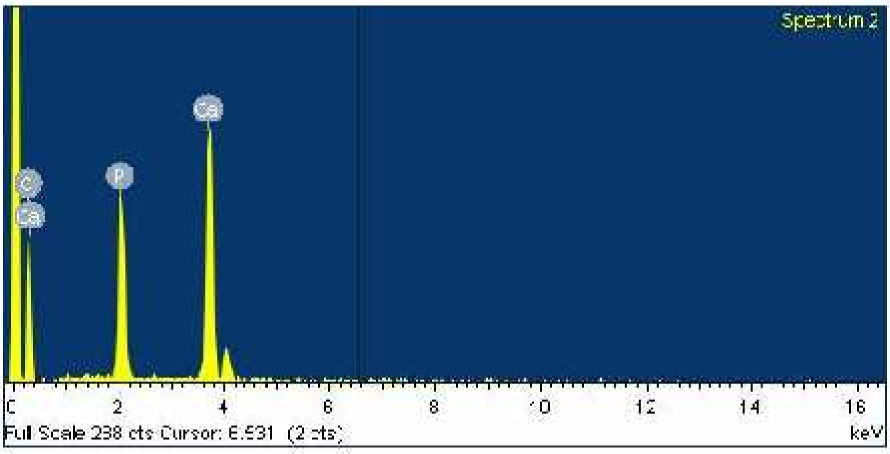
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 2

Standard :
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
P GaP 1-Jun-1999 12:00 AM
K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM
Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Εικόνα 55. Εικόνα SEM προς ανάλυση φάσματος, με επίπεδο μεγέθυνσης 100x, υπό κλίμακα 500μm με απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων

Πίνακας 19. Συγκεντρώσεις στοιχείων στο Spectrum 2

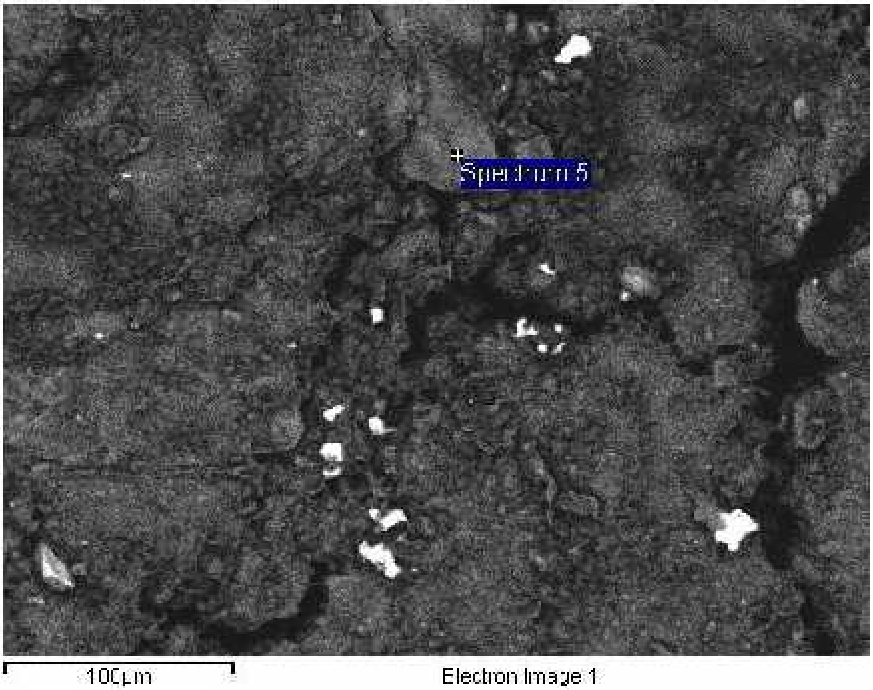
Element	Weight%	Atomic%
O K	3.74	8.16
Mg K	-0.43	-0.62
Al K	-0.38	-0.49
Si K	0.32	0.40
P K	31.72	35.80
K K	0.65	0.59
Ca K	64.39	56.16
Fe K	-0.02	-0.01
Totals	100.00	



Εικόνα 56. Φάσμα SEM

Για τη συγκεκριμένη μέτρηση, που καταγράφεται στον **Πίνακα 19**, αναφέρονται η κατά βάρος και η κατά άτομο σύσταση του δείγματος στη συγκεκριμένη περιοχή (Spectrum 2). Στη συνέχεια απεικονίζεται το Φάσμα SEM με αντιστοιχία κάθε κορυφής των στοιχείων. Παρατηρούμε στο Φάσμα SEM της **Εικόνας 56** τις έντονες κορυφές του ασβεστίου, οι οποίες δεν υπήρχαν στην περιοχή του Spectrum 1, που οφείλονται στο μεγαλύτερο ποσοστό του στη συγκεκριμένη περιοχή. Υψηλό χαρακτηρίζεται εξίσου και το ποσοστό του φωσφόρου, δίνοντας την ένδειξη ότι υπάρχει κάποιο οστικό υπόλειμμα στην περιοχή υψηλής συγκέντρωσης φωσφόρου.

➢ 5η Μέτρηση και Φάσμα SEM



Spectrum processing :
No peaks omitted

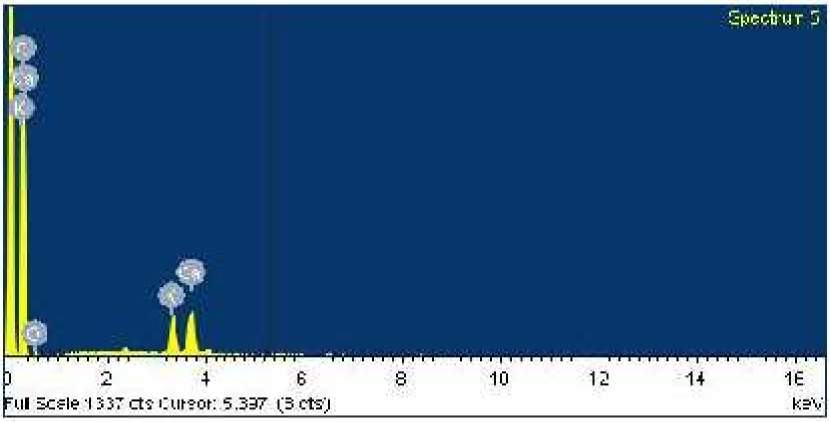
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
P GaP 1-Jun-1999 12:00 AM
K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM
Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM

Εικόνα 57. Εικόνα SEM προς ανάλυση φάσματος, με επίπεδο μεγέθυνσης 300x, υπό κλίμακα 100μm και απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων

Πίνακας 20. Συγκεντρώσεις στοιχείων στο Spectrum 5

Element	Weight%	Atomic%
C K	81.08	90.75
O K	5.65	4.74
Mg K	0.08	0.04
Al K	0.05	0.02
Si K	-0.19	-0.09
P K	0.07	0.03
K K	5.38	1.85
Ca K	7.89	2.65
Totals	100.00	



Εικόνα 58. Φάσμα SEM

Για τη συγκεκριμένη μέτρηση, που καταγράφεται στον **Πίνακα 20**, αναφέρονται η κατά βάρος και η κατά άτομο σύσταση του δείγματος στη συγκεκριμένη περιοχή (Spectrum 5). Στη συνέχεια απεικονίζεται το Φάσμα SEM με αντιστοιχία κάθε κορυφής των στοιχείων. Παρατηρούμε στο Φάσμα SEM, της **Εικόνας 58** την υψηλή συγκέντρωση άνθρακα, γεγονός που προμηνύει είτε την ύπαρξη υπολείμματος καύσης στην μετρούμενη περιοχή της επιφάνειας είτε ότι είναι καθαρά οργανική η αναλογία των στοιχείων εκεί. Υποδεέστερες ως προς τη συγκέντρωση άνθρακα, χαρακτηρίζονται οι συγκεντρώσεις ασβεστίου και καλίου.

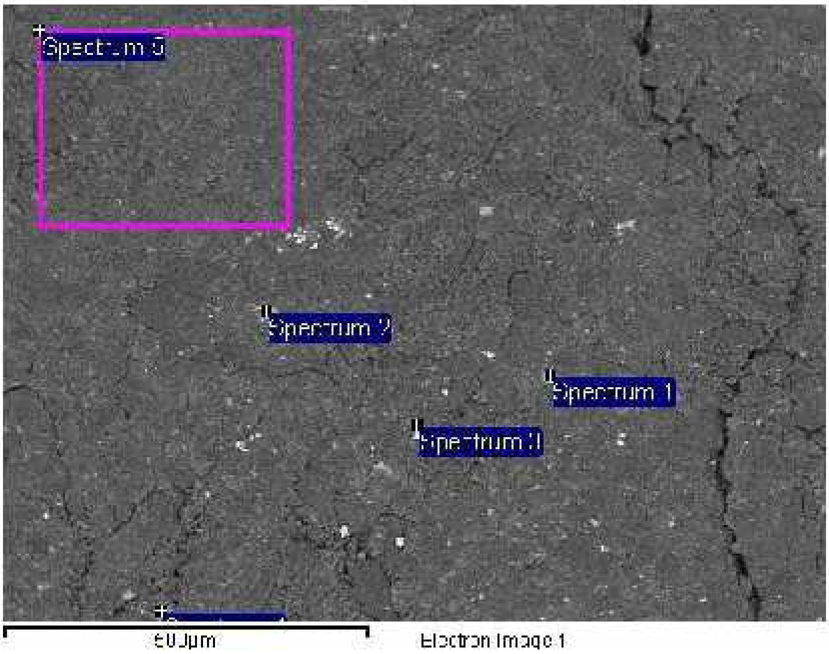
11.2.2 Δείγμα βιομάζας Ρετσινολαδιά

- 1η Μέτρηση

Πίνακας 21. Αποτελέσματα 1ης μέτρησης

Spectrum	In stats.	C	O	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Cr	Fe
Spectrum 1	Yes	75.98	9.86	0.79	1.87	4.96	0.78	2.10	2.82	0.00	0.83
Spectrum 2	Yes	79.84	7.11	-0.02	0.01	12.91	0.04	0.00	0.05	0.04	0.02
Spectrum 3	Yes	82.36	3.58	0.29	0.07	0.47	1.15	5.01	7.20	0.20	0.17
Spectrum 4	Yes	79.07	5.22	0.89	3.03	1.01	0.14	0.85	1.94	4.71	3.13
Spectrum 5	Yes	84.32	13.60	0.07	0.06	0.17	0.09	0.82	0.71	0.03	0.13
Mean		80.31	7.87	0.41	0.98	3.91	0.44	1.76	2.55	0.91	0.86
Std. deviation		3.19	3.96	0.42	1.40	5.39	0.50	1.98	2.81	2.12	1.31
Max.		84.32	13.60	0.89	3.03	12.91	1.15	5.01	7.20	4.71	3.13
Min.		75.98	3.58	-0.02	-0.07	0.17	0.04	0.00	0.05	-0.20	0.02

All results in atomic%



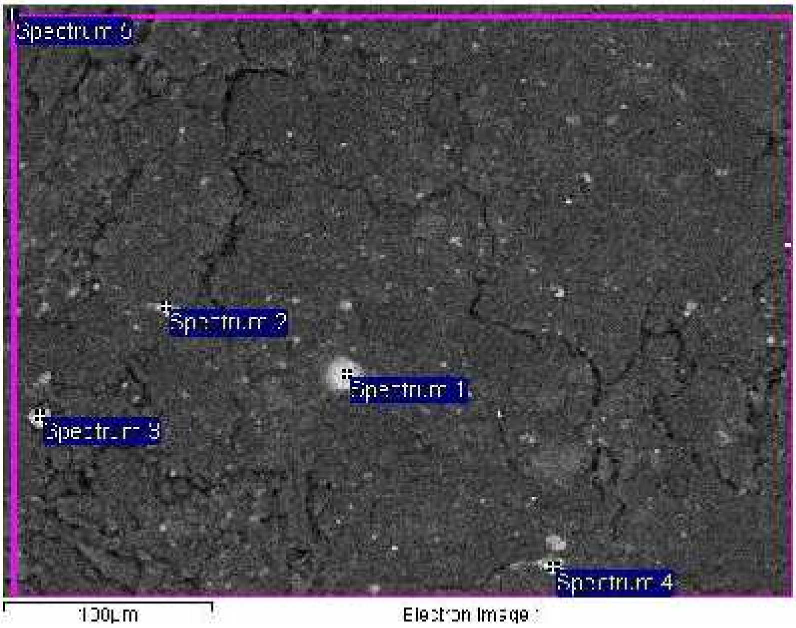
Εικόνα 59. Εικόνα SEM με επίπεδο μεγέθυνσης 100x, υπό κλίμακα 500μm και απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων για το δείγμα της ρετσινολαδιάς (1η μέτρηση)

➢ $2^η$ Μέτρηση

Πίνακας 22. Αποτελέσματα $2^{η}$ς μέτρησης

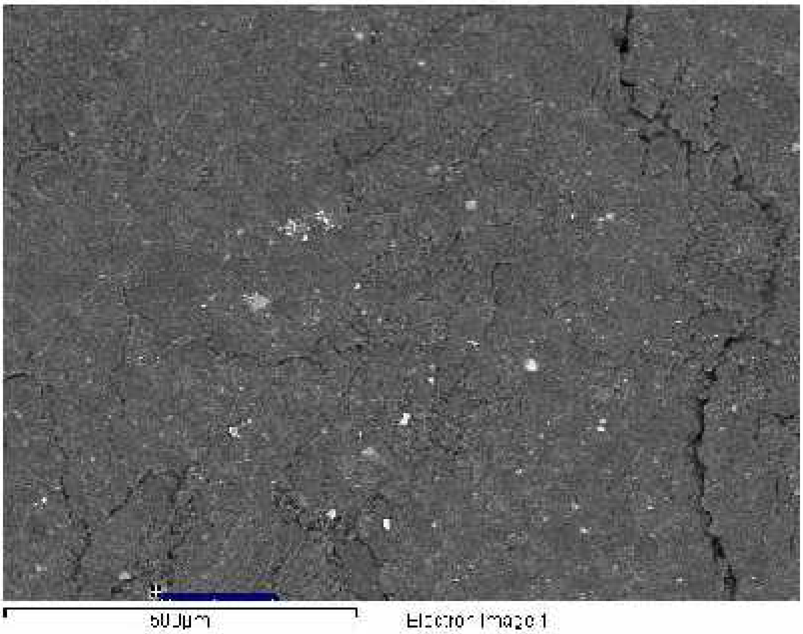
Spectrum	In stats	C	O	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Cr	Fe
Spectrum 1	Yes	74.96	10.41	0.83	2.13	5.35	0.80	2.07	2.78	-0.02	0.69
Spectrum 2	Yes	76.00	13.54	-0.03	1.42	0.62	0.44	0.13	0.16	0.02	7.70
Spectrum 3	Yes	59.53	4.80	0.24	0.08	0.14	12.96	0.21	21.95	0.20	-0.10
Spectrum 4	Yes	81.80	5.83	-0.03	0.19	7.71	0.00	0.21	0.02	0.55	3.73
Spectrum 5	Yes	87.43	10.52	0.07	0.14	0.30	0.15	0.86	0.61	-0.09	0.02
Mean		75.94	9.02	0.21	0.79	2.82	2.87	0.70	5.10	0.13	2.41
Std. deviation		10.45	3.63	0.36	0.93	3.49	5.65	0.82	9.48	0.26	3.34
Max.		87.43	13.54	0.83	2.13	7.71	12.96	2.07	21.95	0.55	7.70
Min.		59.53	4.80	0.03	0.08	0.14	0.00	0.13	0.02	0.09	0.10

All results in atomic%



Εικόνα 60. Εικόνα SEM με επίπεδο μεγέθυνσης 300x, υπό κλίμακα 100μm και απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων για το δείγμα της Ρετσινολαδιάς ($2^η$ μέτρηση)

➢ 3η Μέτρηση και Φάσμα SEM



Spectrum processing :
No peaks omitted

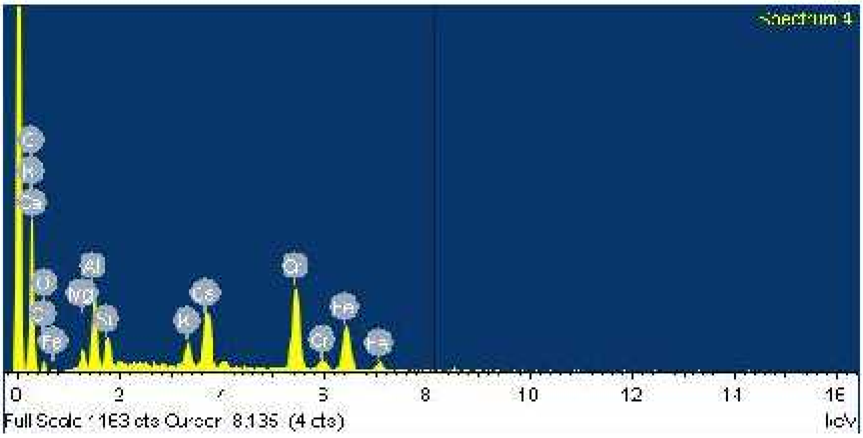
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 5

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
P GaP 1-Jun-1999 12:00 AM
K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM
Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM
Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Εικόνα 61. Εικόνα SEM προς ανάλυση φάσματος, με επίπεδο μεγέθυνσης 100x, υπό κλίμακα 500μm και απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων

Πίνακας 23. Συγκεντρώσεις στοιχείων στο Spectrum 4

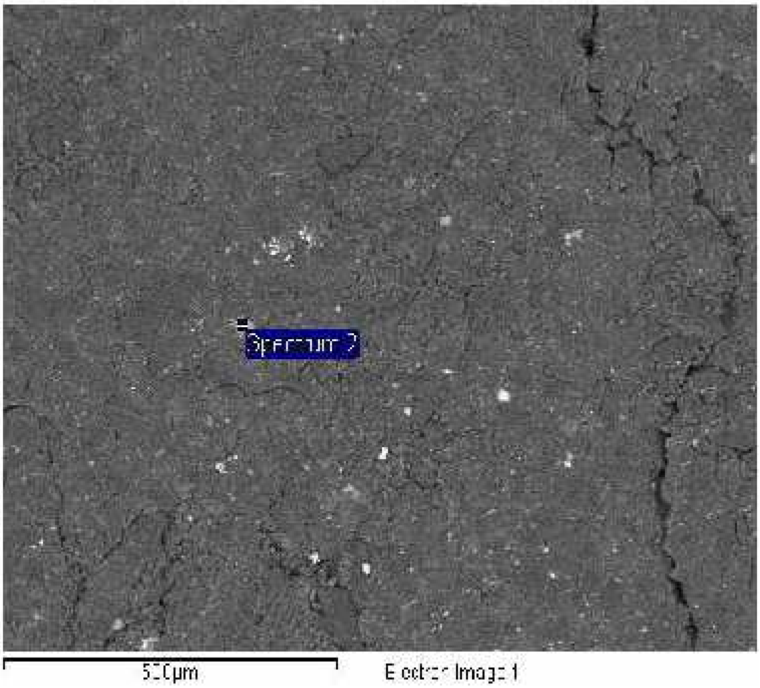
Element	Weight%	Atomic%
C K	55.86	79.07
O K	4.91	5.22
Mg K	1.28	0.89
Al K	4.81	3.03
Si K	1.67	1.01
P K	0.26	0.14
K K	1.96	0.85
Ca K	4.58	1.94
Cr K	14.40	4.71
Fe K	10.27	3.13
Totals	100.00	



Εικόνα 62. Φάσμα SEM

Για τη συγκεκριμένη μέτρηση, που καταγράφεται στον **Πίνακα 23**, αναφέρονται η κατά βάρος και η κατά άτομο σύσταση του δείγματος στη συγκεκριμένη περιοχή (Spectrum 4). Στη συνέχεια απεικονίζεται το Φάσμα SEM, **Εικόνα 62**, με αντιστοιχία κάθε κορυφής των στοιχείων. *Παρατηρείται συγκέντρωση χρωμίου αδικαιολογήτως υψηλή στη συγκεκριμένη περιοχή, πράγμα το οποίο δεν είναι επιθυμητό λόγω της τοξικότητας του χρωμίου.* Χαρακτηριστική του φάσματος, είναι και η έντονη παρουσία του άνθρακα με πιθανότερη ερμηνεία την ύπαρξη του ως υπόλειμμα κάποιας καύσης.

- 4^{η} Μέτρηση και Φάσμα SEM



Spectrum processing :
No peaks omitted

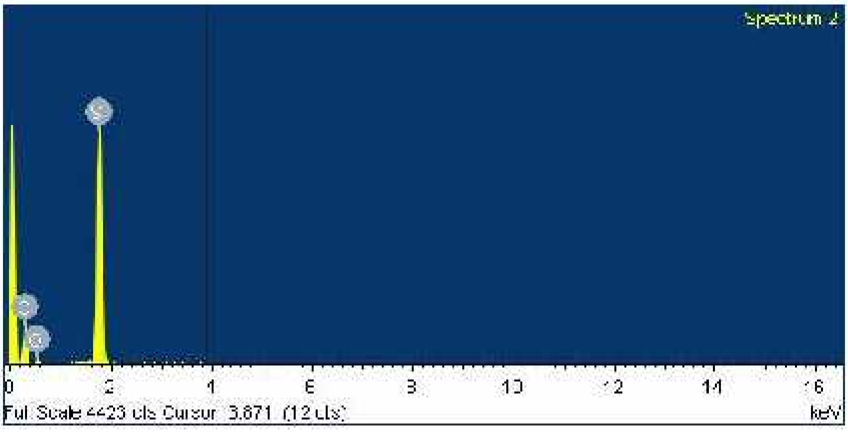
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 6

Standard :
C $CaCO_3$ 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO_2 1-Jun-1999 12:00 AM
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al_2O_3 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO_2 1-Jun-1999 12:00 AM
P GaP 1-Jun-1999 12:00 AM
K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM
Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM
Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Εικόνα 63. Εικόνα SEM προς ανάλυση φάσματος, με επίπεδο μεγέθυνσης 100x, υπό κλίμακα 500μm και απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων

Πίνακας 24. Συγκεντρώσεις στοιχείων στο Spectrum 2

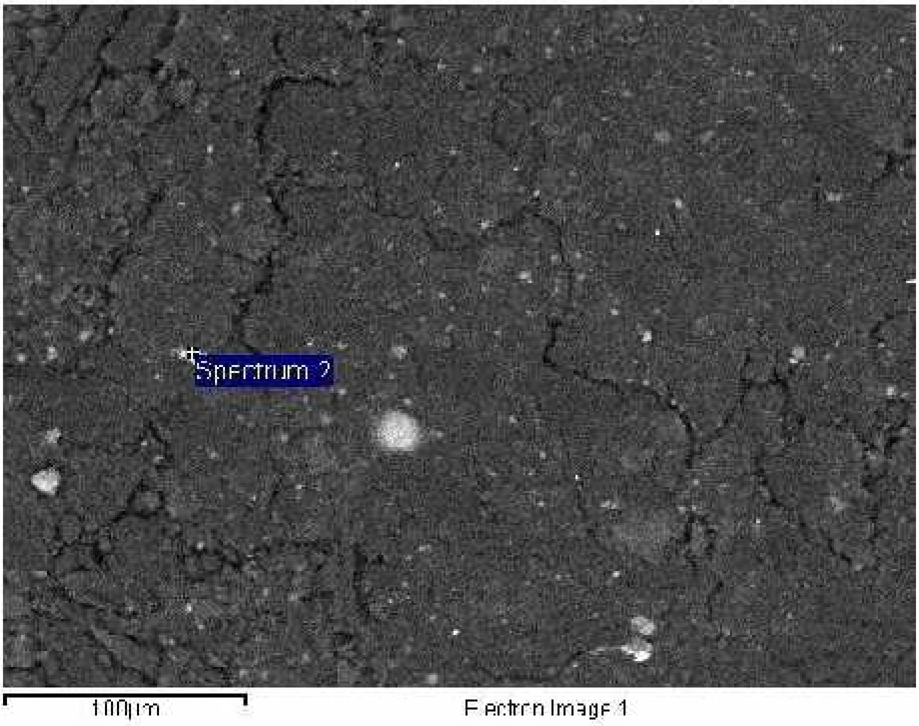
Element	Weight%	Atomic%
C K	66.53	79.84
O K	7.89	7.11
Mg K	-0.03	-0.02
Al K	0.03	0.01
Si K	25.15	12.91
P K	0.10	0.04
K K	0.01	0.00
Ca K	0.15	0.05
Cr K	0.13	0.04
Fe K	0.07	0.02
Totals	100.00	



Εικόνα 64. Φάσμα SEM

Για τη συγκεκριμένη μέτρηση, που καταγράφεται στον **Πίνακα 24**, αναφέρονται η κατά βάρος και η κατά άτομο σύσταση του δείγματος στη συγκεκριμένη περιοχή (Spectrum 2). Στη συνέχεια απεικονίζεται το Φάσμα SEM με αντιστοιχία κάθε κορυφής των στοιχείων. Παρατηρούμε στο Φάσμα SEM, της **Εικόνας 64** την υψηλή κορυφή του πυριτίου, που σημαίνει την παρουσία χαλαζία SiO_2, πράγμα το οποίο δεν είναι ασυνήθιστο καθώς ο χαλαζίας υφίσταται γενικά σε ορυκτά στη φύση.

➢ 5η Μέτρηση και Φάσμα SEM



Spectrum processing :
No peaks omitted

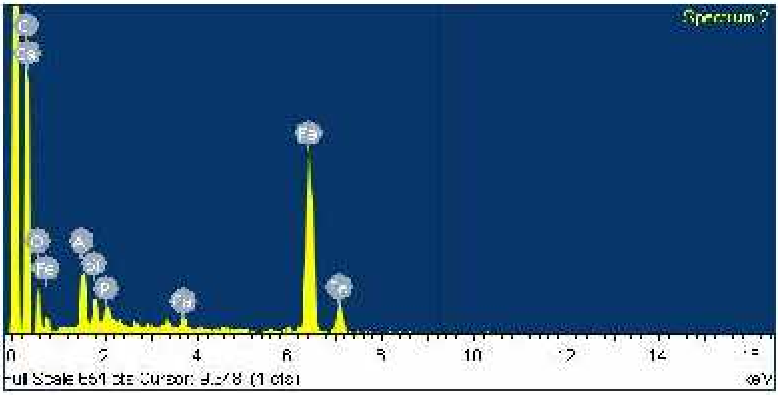
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 5

Standard :
C $CaCO_3$ 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO_2 1-Jun-1999 12:00 AM
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al_2O_3 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO_2 1-Jun-1999 12:00 AM
P GaP 1-Jun-1999 12:00 AM
K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM
Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM
Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Εικόνα 65. Εικόνα SEM προς ανάλυση φάσματος, με επίπεδο μεγέθυνσης 300x, υπό κλίμακα 100μm και απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων

Πίνακας 25. Συγκεντρώσεις στοιχείων στο Spectrum 2

Element	Weight%	Atomic%
C K	55.54	76.00
O K	13.20	13.54
Mg K	-0.05	-0.03
Al K	2.33	1.42
Si K	1.06	0.62
P K	0.83	0.44
K K	0.31	0.13
Ca K	0.39	0.16
Cr K	0.08	0.02
Fe K	26.21	7.70
Totals	100.00	



Εικόνα 66. Φάσμα SEM

Για τη συγκεκριμένη μέτρηση, που καταγράφεται στον **Πίνακα 25**, αναφέρονται η κατά βάρος και η κατά άτομο σύσταση του δείγματος στη συγκεκριμένη περιοχή (Spectrum 2). Στη συνέχεια απεικονίζεται το Φάσμα SEM, **Εικόνα 66**, με αντιστοιχία κάθε κορυφής των στοιχείων. Παρατηρείται πολύ υψηλή συγκέντρωση σιδήρου, δηλαδή οξειδίων του σιδήρου όπως ο αιματίτης Fe_2O_3 και ο γκετίτης FeO(OH) την ίδια στιγμή που στον περιβάλλοντα χώρο των οξειδίων αυτών, βρίσκονται τα υπόλοιπα στοιχεία που φαίνονται στο φάσμα, πλην του σιδήρου.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, τα καινοτόμα πράσινα βιουλικά της Crambe Abyssinica και της ρετσινολαδιάς (castor bean) επιλέχθηκαν για περαιτέρω χημική ανάλυση και πειράματα για βελτιστοποίηση της πελλετοποίησης τους και του τελικού προϊόντος εξ' αυτών.

Το πρώτο κομμάτι του πειραματικού μέρους της παρούσας μελέτης, περιλαμβάνει την άμεση, τη στοιχειακή αλλά και την ανάλυση στοιχείων μέσω της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης, στα πρότυπα εργαστήρια του ΕΚΕΤΑ - Ι.Τ.Ε.Σ.Κ στην Πτολεμαΐδα. Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων, το δείγμα της Crambe χαρακτηρίζεται καταλληλότερο, καθώς εμφανίζει χαμηλότερη υγρασία ανάλυσης και επομένως υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο σε σχέση με τη ρετσινολαδιά. Επιπροσθέτως η Crambe χαρακτηρίζεται από σημαντικά χαμηλότερο ποσοστό τέφρας, ιδιότητα στενά συνδεδεμένη με ανόργανο μέρος των δειγμάτων. Μέσω της μεθόδου φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης συμπεραίνουμε τη υψηλή συγκέντρωση, σε σχέση με τη Crambe, κάποιων ανεπιθύμητων στοιχείων στην τέφρα της ρετσινολαδιάς όπως του καλίου.

Το δεύτερο μέρος του πειραματικού μέρους ασχολείται με τη διαδικασία πελλετοποίησης των δυο δειγμάτων βιομάζας, και μελετά τις παραμέτρους εκείνες που θα πρέπει να προσεχθούν και να ρυθμιστούν κατάλληλα ούτως ώστε τα τελικά σύμπηκτα των υλικών να διέπονται από υψηλή αντοχή, πυκνότητα και ενεργειακό περιεχόμενο. Ο σημαντικότερος παράγοντας για τη ρύθμιση της ποιότητας των τελικών συσσωματωμάτων είναι η αρχική υγρασία του υλικού πριν την είσοδο στη μήτρα της πρέσας. Το εύρος του ποσοστού υγρασίας δειγμάτων βιομάζας που εγγυάται την κανονική λειτουργία της πρέσας AMANDUS KAHL & Co είναι 8-12 %. Το pellet της ρετσινολαδιάς, με ποσοστό υγρασίας σημαντικά μεγαλύτερο από το αντίστοιχο της Crambe, 11% σε σχέση με 7.5%, χαρακτηρίζεται από σημαντικά μεγαλύτερη μηχανική αντοχή και μεγαλύτερη χύδην πυκνότητα σε σχέση με το δεύτερο, το οποίο διέπεται από σχετικώς καλή πυκνότητα αλλά χαμηλότατη μηχανική αντοχή.

Το στάδιο της πελλετοποίησης είναι η μόνη φάση της παραγωγικής διαδικασίας των πελλετών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν και πρόσθετες ενώσεις στην υπάρχουσα σύσταση. Οι λόγοι είναι αφενός για την αύξηση της υγρασίας των δειγμάτων και αφετέρου για την ενίσχυση της συνεκτικότητας και των δεσμών εντός του υλικού. Κάτι τέτοιο επιτυγχάνεται με την προσθήκη νερού (όπως επιλέχθηκε στη μελέτη μας), άμυλου, πρωτεϊνών, τριμμένης σόγιας ή ινών τα οποία θα λειτουργήσουν ως φυσικό συγκολλητικό εντός του υλικού και θα προσδώσουν μεγαλύτερη μηχανική αντοχή και χύδην πυκνότητα στα τελικά εξερχόμενα pellets.

Στο τρίτο και τελευταίο κομμάτι της πειραματικού μέρους διενεργήθηκε χημική ανάλυση των εξωτερικών επιφανειών των συμπήκτων με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης στα εργαστήρια του τμήματος Φυσικής του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Κατά τη διαδικασία της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM πραγματοποιήθηκε υπολογισμός της ακριβής σύστασης των δειγμάτων με χρήση χημικής ανάλυσης EDS. Ιδιαίτερη εντύπωση προκαλούν οι μεγάλες διαφορές στη σύσταση από περιοχή σε περιοχή των δειγμάτων , γεγονός που οφείλεται στην ανομοιογένεια των δειγμάτων της βιομάζας γενικά. Το τελικό αποτέλεσμα της ανάλυσης επιβεβαίωσε την ύπαρξη περισσότερων ανόργανων συστατικών στη ρετσινολαδιά, σε σχέση με το μεγάλο οργανικό μέρος της Crambe. Τέλος, ανησυχητική θα πρέπει να θεωρηθεί η ύπαρξη ποσοστού χρωμίου σε περιοχές της ρετσινολαδιάς, μέτρηση που καθιστά τοξικό το φυτό αυτό.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Ζερβός Α., «Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας», Αθήνα 2006.

[2] Μαρνέλλος Γ., Σημειώσεις μαθήματος «Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας», 2007.

[3]Δημητρακοπούλου,Α., «Οι Α.Π.Ε και τα περιβαλλοντικά προγράμματα στα σχολεία της δευτεροβάθμιας εκπαίδευσης», Πάτρα, 2010.

[4] Κ.Α.Π.Ε, «Οδηγός για τη Βιομάζα», 2002.

[5] Vinterback, J., «Pellets 2002: the first world conference on pellets», Biomass and Bioenergy 6, 513-520, 2004.

[6] Κίττας, Κ., Γέμτος, Θ., Φούντας, Σ., Μπαρτζάνας, Θ., «Βιοκαύσιμα και Ενεργειακές Καλλιέργειες», ΤΕΕ – ΚΔΘ, Λάρισα, Νοέμβριος 2007.

[7] Τσιλιγκιρίδης, Γ., «Σημειώσεις για το μάθημα «Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας». Τμήμα εκδόσεων Α.Π.Θ, 2008.

[8] Σωτηρόπουλος, Δ., «Μέθοδος άμεσης ανάλυσης σε ορυκτά στερεά καύσιμα», 2002.

[9] Σωτηρόπουλος, Δ., «Μέθοδος προσδιορισμού ανώτερης και κατώτερης Θερμογόνου δύναμης σε στερεά καύσιμα», 2003.

[10] Κυρίτσης, Σ., «Αεριοποίησης Βιομάζας για την Αποκεντρωμένη Συμπαραγωγή Θερμότητας και Ηλεκτρισμού», Δεκέμβριος 2010.

[11] Wu, M.R., Schott, D.L., Lodewijks, G., «Physical properties of solid biomass», Biomass and Bionenergy 35, 2093-2105, 2011.

[12] Obernberger, I., Brunner, T., Barnthaler, G., «Chemical properties of solid biofuels-significance and impact», Biomass and Bionenergy 30, 973-982, 2006.

[13] Samuelsson, R., Larsson, S.H., Thyrel, M., Lestander, T.A., «Moisture content and storage time influence the binding mechanisms I biofuel wood pellets», Applied Energy 99, 109-115, 2012.

[14] Nielsen, N.P.K., Gardner, D.J., Poulsen, T., Felby, C., «Importance of temperature, moisture content, and species for the conversion process of wood residues into fuel pellets», Wood Fiber Sci 41, 414-425, 2009.

[15] Larsson, S.H., Thyrel, M., Geladi, P., Lestander, T.A., « High quality biofuel pellet production from pre-compacted low density raw material», Bioresource Technology 99, 7176-7182, 2008.

[16] Obernberger, I., Thek, G., «Phusical charactrerisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour», Biomass and Bioenergy 27, 653-669, 2004

[17] Gillespie, G.D., Everard, C.D., Fagan, C.C., McDonell, K.P., «Prediction of quality parameters of biomass pellets from proximate and ultimate analysis», Fuel 111, 771-777, 2013.

[18] Gonzalez, J.F., Ledesma, B., Alkassir, A., Gonzalez, J., «Study of the influence of the composition of several biomass pellets on the drying process», Biomass and Bioenergy 35, 4399-4406, 2011.

[19] Temmerman, M., Rabier, F., Jensen, P.D., Hartmann, H., Bohm, T., «Comparative study of durability test methods for pellets and briquettes», Biomass and Bioenergy 30, 964-972, 2006.

[20] Lazzeri, L., Leoni, O., Conte, L.S., Palmieri, S., «Some technological characteristics and potential uses of Crambe abyssinica products», Industrial Crops 3, 103-112, 1994.

[21] Masterbrock, H.D., Wallenburg, S.C., Van Soest, L.J.M., «Variation for agronomic characteristics in crambe (Crambe abyssinica Hochst. Ex Fries)», Industrial Crops and Products 2, 129-136, 1994.

[22] Vassiliev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., «An overview of the chemical composition of biomass», Fuel 89, 913-933, 2010.

[23] Alakangas, E., Valtanen, J., Levlin,.J., «CEN technical specification for solid biofuels-Fuel specification and classes», Biomass and Bioenergy 30, 908-914, 2006.

[24] Simone, M., Barontini, F., Nicolella, C., Tognotti, L., «Gasification of pelletized biomass in a pilot scale downdraft gasifier», Bioresource Technology 116, 403-412, 2012.

[25] Wagner, C., Esbensen, K.H., «A critical review of sampling standards for solid biofuels-Missing contributions in the Theory of Sampling (TOS)», Renewable and Sustainable Energy Reviews 16, 504-517, 2012.

[26] Hilton, J.W., Cho, C.Y, Slinger, S.J., «Effect of extrusion processing and steam pelleting diets on pellet durability, pellet water absorption, and the physiological response of rainbow trout (Salmo Gairdneri R.)», Aquaculture 25, 185-194, 1981.

[27] Allan, J.E., «Atomic absorption spectrophotometry absorption lines and detection limits in the air-acetylene flame», Spectrochimica Acta, Vol.18, pp 259-268, Pergamon Press Ltd., Printed in Northern Ireland, 1962 .

[28] Dong, L., Liu, H., Riffat, S., «Development of small-scale and micro-scale biomass-fuelled CHP systems – A literature review», Elsevier Applied Thermal Engineering 29, 2119-2126, 2009.

[29] Skoog, D., Holler, F., Nieman, T., « Principles of Instrumental Analysis, 5th Edition Saunders», Philadelphia, 1997.

[30] Χατζηιωάννου, Θ.Π., Κουππάρη, Μ.Α., «Ενόργανη Ανάλυση», Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα, 1997.

[31] Τσικριτζής, Ι.Λ., «Μελέτη της βιοσυσσώρευσης βαρέων μετάλλων και ραδιονουκλιδίων σε φυτικούς οργανισμούς στη Δυτική Μακεδονία». Διδακτορική διατριβή τμήματος Βιολογίας Α.Π.Θ, ISSN 1101-5049, 2002.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

[32] The Bioenergy System Planners Handbook-BISYPLAN http://bisyplan.bioenarea.eu/

[33] BP Statistical Review 2013 http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/statistical-review/statistical_review_of_world_energy_2013.pdf

[34] ΚΑΠΕ http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass_guide.pdf

[35] Energy Information Administration, Annual Energy Outlook 2013 http://www.eia.gov/forecasts/aeo/er/pdf/appa.pdf

[36] Pellets Atlas, 2008. English handbook for Wood Pellet Combustion. Biomass energy. Last assess 2012. http://biomassenergy.gr/

[37] http://lignite.gr

[38] http://wikipedia.org

[39] http://dspace.lib.ntua.gr/

[40] http://www.amandus-kahl-group.de

[41] http://www.retsch-fr.com

[42] European Commission - Crops for industry and energy in Europe http://ec.europa.eu/research/agriculture/pdf/crops_for_industry_and_energy_in_europe.pdf

[43] http://www.chemeng.ntua.gr/courses/bpy/files/gasification.pdf

[44] http://www.iene.gr/energyB2B/articlefiles/biomaza/kakaras.pdf

[45] http://www.chemeng.ntua.gr/courses/bpy/files/karakousis.pdf

[46] http://www.survey.ntua.gr/environ/6420/APE-kef1-6.pdf

[47] http://www.perkinelmer.com

[48] http://jeolusa.com

[49] http://www.chemeng.ntua.gr/files/SEM.doc

[50] Eurostat, 2009. Panorama of Energy, Energy statistics to support EU policies and solutions

[51] http://www.biofuels.gr