



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΕΠΙΚΙΚΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΣΥΝ-ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΑΓΡΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ
ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ
ΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ

ΓΕΩΡΓΙΑ ΦΡΑΓΚΟΥ
Μηχανικός Περιβάλλοντος

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΔΙΟΝΥΣΙΑ ΚΟΛΟΚΟΤΣΑ, ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΡΙΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

ΦΡΑΝΤΣΕΣΚΑ-ΜΑΡΙΑ ΠΕΛΛΕΡΑ, ΔΙΔΑΚΤΟΡΑΣ

ΧΑΝΙΑ, 2019

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

AC: Ενεργός άνθρακας

ADF: Ίνες αδιάλυτες σε όξινο διάλυμα

ADL: Λιγνίνη αδιάλυτη σε όξινο διάλυμα απορρυπαντικών

FA: Ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα

FC: Μόνιμος άνθρακας

FT-IR: Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier

Hd: Υγρασία

HDPE: Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας

HHV: Ανώτερη θερμογόνοος δύναμη

HNO₃: Νιτρικό οξύ

ICP-MS: Φασματομετρία μάζας επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος

KBr: Βρωμιούχο κάλιο

LDPE: Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας

LOI: Απώλειας πύρωσης

Na₂SO₄: Θεικό νάτριο

NDF: Ίνες αδιάλυτες σε ουδέτερο διάλυμα απορρυπαντικών

N₂ : Αέριο άζωτο

OP: Υπολείμματα χυμοποίησης πορτοκαλιών

PET: Τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο

PP: Πολυπροπυλένιο

PS: Πολυστυρένιο

PVC: Πολυβινυλοχλωρίδιο

SASH: Υπολειμματική τέφρα σφαγείων

TGA: Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση

VM: Πτητική ύλη

WP: Απόβλητα πολυπροπυλενίου

XRF: Φθορισμός ακτινών X

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ολοκληρώνοντας την παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που συνέβαλαν στην ολοκλήρωσή της, ο καθένας με το δικό του τρόπο.

Αρχικά οφείλω να ευχαριστήσω τον Επιβλέποντα Καθηγητή κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα και να διευρύνω τις γνώσεις μου πάνω σε αυτό, καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή που μου προσέφερε.

Τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου θα ήθελα επίσης να εκφράσω στα υπόλοιπα δύο μέλη της εξεταστικής επιτροπής, συγκεκριμένα την κα. Διονυσία Κολοκοτσά και την κα. Φραντσέσκα Μαρία Πελλέρα, για την πρόθυμη συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή μου, καθώς και για το χρόνο που διέθεσαν για την αξιολόγηση της εργασίας μου.

Επίσης θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην κα. Ελένη Καστανάκη και στον κ. Ιωάννη Μουκαζή για την τεράστια συμπαράσταση και συμβολή τους καθ' όλη την περίοδο σχεδιασμού και διεξαγωγής των πειραμάτων, χωρίς τη συμβολή τους δεν θα ήταν εφικτή η πραγματοποίηση της παρούσας διατριβής.

Στο σημείο αυτό οφείλω επίσης να ευχαριστήσω το προσωπικό του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, καθώς και όλους τους συναδέλφους που εργάζονταν σε αυτό, για τις συμβουλές τους, την κατανόηση που υπέδειξαν κατά την εκπόνηση των πειραμάτων αλλά και για την αρμονική συνύπαρξη.

Για την σημαντική παροχή εξοπλισμού, συμβουλών, γνώσεων και πληροφοριών οφείλω ακόμη να ευχαριστήσω:

- *Το Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος*
- *Το Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης*
- *Το Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης*
- *Το Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης*
- *Το Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης*
- *Το Εργαστήριο Εξευγενισμού & Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης*

Τέλος πάνω από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου, που με στηρίζουν όλα αυτά τα χρόνια σε κάθε μου απόφαση και επιθυμία, με όλους τους δυνατούς τρόπους, δείχνοντάς μου απεριόριστη υπομονή και προσφέροντάς μου απλόχερα αγάπη και αισιοδοξία.

*Γεωργία Φράγκου
Χανιά 2019*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας μελέτης είναι η αξιοποίηση αγροβιομηχανικών και πλαστικών αποβλήτων για την παραγωγή ελαίου και εξανθρακώματος μέσω πυρόλυσης με χρήση μικροκυμάτων.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκε τροποποιημένος οικιακός φούρνος μικροκυμάτων στον οποίο τα υπολείμματα χυμοποίησης πορτοκαλιών πυρολύθηκαν με πλαστικά απόβλητα πολυπροπυλενίου. Προκειμένου να συλλέγονται τα αέρια πυρόλυσης κατά τη διάρκεια της διεργασίας, πραγματοποιήθηκε διάτρηση μιας οπής στο επάνω μέρος του φούρνου. Η διεργασία λάμβανε χώρα σε αντιδραστήρα στον οποίο είχε εφαρμοστεί κατάλληλος προσαρμογέας, ώστε να είναι εφικτή η διοχέτευση των αερίων στον συμπυκνωτή. Στην έξοδο ο συμπυκνωτής συνδεόταν με τη φιάλη συλλογής του συμπυκνώματος, ενώ τα παραγόμενα αέρια, απομακρύνονταν με τη βοήθεια αντλίας κενού, πριν την οποία παρεμβαλλόταν μια παγίδα αερίων.

Οι παράμετροι που εξετάστηκαν στα πειράματα πυρόλυσης ήταν το είδος του απορροφητή, ο χρόνος πυρόλυσης και η εφαρμοσμένη ισχύς. Ως απορροφητές μικροκυμάτων εξετάστηκαν η ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα, η υπολειμματική τέφρα σφαγίων, καθώς και ο ενεργός άνθρακας. Αρχικά πυρολύθηκαν τα υπολείμματα χυμοποίησης πορτοκαλιών και στη συνέχεια πυρολύθηκε μίγμα των υπολειμμάτων χυμοποίησης και των αποβλήτων πολυπροπυλενίου. Με βάση τις χαμηλές τιμές της θερμοκρασίας, αλλά και τη μικρή μείωση της μάζας που παρατηρήθηκε, τόσο στην περίπτωση της πυρόλυσης, όσο και της συν-πυρόλυσης, διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη απορροφητών μικροκυμάτων στην διαδικασία είναι αναγκαία. Στο τέλος κάθε πειραματικής δοκιμής αξιολογήθηκε η αποδόση της διεργασίας σε έλαιο, σε εξανθράκωμα και σε αέρια. Από τους απορροφητές που εξετάστηκαν ο ενεργός άνθρακας παρουσίασε τις υψηλότερες θερμοκρασίες, την μεγαλύτερη ελάττωση μάζας, καθώς και τη μεγαλύτερη παραγωγή ελαίου. Ως εκ τούτου, για τις περαιτέρω δοκιμές συν-πυρόλυσης χρησιμοποιήθηκε ο ενεργός άνθρακας ως απορροφητής.

Η πειραματική διαδικασία, συν τοις άλλοις, προέβλεπε τον προσδιορισμό των κύριων χαρακτηριστικών του παραγόμενου εξανθρακώματος και του ελαίου. Για το εξανθράκωμα πραγματοποιήθηκε προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση, προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης και περιεκτικότητας σε μέταλλα, καθώς και ανάλυση FT-IR. Αντίστοιχα για το έλαιο πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση και προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν η συν-πυρόλυση των αποβλήτων με χρήση απορροφητή μικροκυμάτων δεν παρουσίασε αύξηση της παραγωγής των

προϊόντων πυρόλυσης. Ωστόσο, η συν-πυρόλυση των αποβλήτων είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή βελτιωμένων προϊόντων ως προς τα κύρια χαρακτηριστικά τους.

ABSTRACT

The objective of the present study is to evaluate agro-industrial and plastic waste for the production of oil and char by microwave pyrolysis.

Orange juice residues and plastic polypropylene waste was pyrolyzed in a modified household microwave oven. The microwave oven was modified to collect the pyrolysis gases during reaction by drilling a hole on its top. The process took place in a reactor which had been fitted with a suitable adapter to allow the flue gas to be fed to the condenser. At its outlet, the condenser was connected to the condensate flask. The produced gases were removed by means of a vacuum pump, before which a gas trap was inserted.

The parameters tested in the pyrolysis experiments were the type of absorber, pyrolysis time and the applied power. Lignite fly ash, residual slaughterhouse ash and activated carbon were examined as microwave absorbers. At first, orange juice residues were pyrolyzed, followed by a mixture of orange juice residues and polypropylene waste. The low temperature and the small mass decrease in the case of pyrolysis but also in co-pyrolysis experiments indicated that the addition of microwave absorbers in the process is necessary. At the end of each experimental test, the yields of oil, char and gas were evaluated. Among the absorbers, the activated carbon recorded the highest temperatures, the greatest mass reduction and the highest oil production. Therefore, for the further co-pyrolysis tests activated carbon was used as an absorber.

During the experimental procedure the main characteristics of the pyrolysis products were also determined. Specifically, the char was characterized by proximate and elemental analysis, high heating value, the concentration of metals and FT-IR analysis. The collected oil was characterized regarding elemental analysis and high heating value. Finally, according to the results obtained by co-pyrolysis using a microwave absorber, there was no increase in the production of the pyrolyzed products but there was an improvement of the pyrolysis products with respect to their main characteristics.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ	ii
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	iii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	ii
ABSTRACT	iv
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	vi
Ευρετήριο εικόνων	viii
Ευρετήριο πινάκων	ix
Ευρετήριο γραφημάτων.....	x
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	4
1.1. Αγροβιομηχανικά απόβλητα.....	4
1.1.1. Υπολείμματα χυμοποίησης πορτοκαλιών	5
1.1.2. Διαχείριση αγροβιομηχανικών αποβλήτων.....	6
1.2. Πλαστικά απόβλητα.....	8
1.2.1. Πολυπροπυλένιο	9
1.2.2. Διαχείριση πλαστικών αποβλήτων	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	13
2.1. Πυρόλυση.....	13
2.1.1. Πυρόλυση με μικροκύματα.....	14
2.2. Απορροφητές μικροκυμάτων	16
2.2.1. Απορροφητές μικροκυμάτων με βάση τα μέταλλα.....	17
2.2.1.1. Ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα	17
2.2.1.2. Υπολειμματική τέφρα σφαγείων	20
2.2.2. Απορροφητές μικροκυμάτων με βάση τον άνθρακα	21
2.2.2.1. Ενεργός άνθρακας.....	22
2.3 Συν-πυρόλυση αποβλήτων	23
2.3.1. Συν-πυρόλυση βιομάζας και πλαστικών αποβλήτων.....	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	27
Υλικά και μέθοδοι	27
3.1. Υλικά.....	27

3.1.1. Προέλευση υλικών	27
3.1.2. Συλλογή και προεπεξεργασία υλικών	27
3.1.3. Χαρακτηρισμός αρχικών υλικών	28
3.1.4. Χαρακτηρισμός ελαίου και εξανθρακώματος.....	29
3.2. Πειραματική διαδικασία	29
3.3. Αναλυτικές μέθοδοι	31
3.3.1. Υγρασία, τέφρα, πτητική ύλη και μόνιμος άνθρακας.....	31
3.3.2. Στοιχειακή ανάλυση (CHNS/O).....	32
3.3.3. Θερμογόνος δύναμη	33
3.3.4. Μη διαλυτές ίνες (Crude Fibres).....	33
3.3.5. Προσδιορισμός συγκέντρωσης μετάλλων μέσω όξινης χώνευσης..	34
3.3.6. Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση – TGA	35
3.3.7. FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)	35
3.3.8. Απώλεια πύρωσης (LOI).....	36
3.3.9. Φασματομετρία φθορισμού ακτινών X - XRF	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	38
Επεξεργασία δεδομένων.....	38
4.1. Υγρασία, τέφρα, πτητική ύλη και μόνιμος άνθρακας.....	38
4.2. Θερμογόνος δύναμη.....	39
4.3. Μη διαλυτές ίνες (Crude Fibres)	39
4.4. Απώλεια πύρωσης (LOI)	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	41
Αποτελέσματα	41
5.1. Χαρακτηρισμός υλικών	41
5.1.1. Χαρακτηρισμός υπολειμμάτων χυμοποίησης και πλαστικών αποβλήτων.....	41
5.1.2. Χαρακτηρισμός απορροφητών μικροκυμάτων	51
5.1.2. Πυρόλυση μικροκυμάτων	55
5.1.3. Χαρακτηρισμός εξανθρακώματος και ελαίου.....	69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	82
Σύνοψη, συμπεράσματα και προτάσεις.....	82
6.1. Σύνοψη και συμπεράσματα.....	82
6.2 Προτάσεις.....	88

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	89
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	96

Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1. Υπολείμματα χυμοποίησης πορτοκαλιών	5
Εικόνα 2. Αγροβιομηχανικά απόβλητα διαθέσιμα για κατανάλωση ενέργειας στην Ευρώπη (Monforti et al., 2015)	7
Εικόνα 3. Κατανομή παγκόσμιας παραγωγής αποβλήτων (Plastics Europe, 2018)	8
Εικόνα 4. Παγκόσμια χρήση πλαστικών (https://www.fabbaloo.com)	10
Εικόνα 5. Ποσοστά ανακύκλωσης, ανάκτησης ενέργειας και υγειονομικής ταφής πλαστικών αποβλήτων ανά χώρα το 2016 (Plastics Europe, 2018).....	12
Εικόνα 6. Συμβατική θέρμανση και θέρμανση με μικροκύματα (www.intechopen.com)	15
Εικόνα 7. Απορρόφηση μικροκυμάτων από αγωγούς, μονοτές και απορροφητές (Jones et al., 2002)	16
Εικόνα 8. Ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα	18
Εικόνα 9. Παραγωγή και χρήση της ιπτάμενης τέφρας (Lehne, J., & Preston, F. (2018)	19
Εικόνα 10. Υπολειμματική τέφρα σφαγείων	21
Εικόνα 11. Μορφές ενεργού άνθρακα (www.stroumboulis.gr)	22
Εικόνα 12. Πειραματική διάταξη. (1) Τροποποιημένος φούρνος μικροκυμάτων (2) Αντιδραστήρας (3) Θερμοστοιχείο τύπου k (4) Συμπυκνωτής (5) Συλλογή συμπυκνώματος (6) Παγίδα n-C ₆ H ₁₄ -C ₃ H ₆ O (7) Αντλία κενού	30
Εικόνα 13. Υπολείμματα χυμοποίησης πορτοκαλιών και πλαστικά απόβλητα πολυπροπυλενίου	96
Εικόνα 16. Απορροφητές μικροκυμάτων: Ενεργός άνθρακας, Ιπτάμενη τέφρα, Υπολειμματική τέφρα σφαγείων.....	96
Εικόνα 17. Προετοιμασία δείγματος.....	97
Εικόνα 18. Διάταξη πειράματος.....	97
Εικόνα 19. Προϊόντα πυρόλυσης.....	98
Εικόνα 20. Προετοιμασία δειγμάτων για μέτρηση τέφρας.....	98
Εικόνα 21. Μέτρηση τέφρας των εξανθρακωμάτων	99

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά ακατέργαστων υλικών	42
Πίνακας 2. Αποτελέσματα θερμοβαρυντομετρικής ανάλυσης υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών και πλαστικών αποβλήτων πολυπροπυλενίου	48
Πίνακας 3. Ανάλυση XRF ιπτάμενης λιγνιτικής τέφρας.....	54
Πίνακας 4. Ανάλυση XRF υπολειμματικής τέφρας σφάγγιων (Moukazis, 2017)	54
Πίνακας 5. Αποτελέσματα πυρόλυσης υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών.....	55
Πίνακας 6. Αποτελέσματα πυρόλυσης υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών με ιπτάμενη τέφρα ως απορροφητή μικροκυμάτων	56
Πίνακας 7. Αποτελέσματα πυρόλυσης υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών με υπολειμματική τέφρα σφαγείων ως απορροφητή μικροκυμάτων	56
Πίνακας 8. Αποτελέσματα πυρόλυσης υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών με ενεργό άνθρακα ως απορροφητή μικροκυμάτων σε ισχύ 460W	57
Πίνακας 9. Αποτελέσματα πυρόλυσης υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών με ενεργό άνθρακα ως απορροφητή μικροκυμάτων σε ισχύ 335W	57
Πίνακας 10. Αποτελέσματα συν-πυρόλυσης υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών και πλαστικών αποβλήτων πολυπροπυλενίου	60
Πίνακας 11. Αποτελέσματα συν-πυρόλυσης υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών και πλαστικών αποβλήτων πολυπροπυλενίου με ενεργό άνθρακα ως απορροφητή μικροκυμάτων, ισχύς 460 W	61
Πίνακας 12 Αποτελέσματα συν-πυρόλυσης υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών και πλαστικών αποβλήτων πολυπροπυλενίου με ενεργό άνθρακα ως απορροφητή μικροκυμάτων, ισχύς 335 W.	61
Πίνακας 13. Απόδοση παραγωγής μαζών κατά την πυρόλυση των υπολειμμάτων χυμοποίησης.....	64
Πίνακας 14. Απόδοση παραγωγής μαζών κατα τη συν-πυρόλυση υπολειμμάτων χυμοποίησης και αποβλήτων πολυπροπυλενίου.....	65
Πίνακας 15. Χαρακτηριστικά εξανθρακώματος.....	70
Πίνακας 16. Θερμογόνος δύναμη στερεών καυσίμων (www.engineeringtoolbox.com)	73
Πίνακας 17. Αποτελέσματα μετρήσεων της συγκέντρωσης μετάλλων των εξανθρακωμάτων	78
Πίνακας 18. Χαρακτηρισμός ελαίου	80

Ευρετήριο γραφημάτων

Γράφημα 1. Κατανομή των στοιχείων άνθρακα, υδρογόνου, αζώτου, θείου και οξυγόνου στα ακατέργαστα υλικά	43
Γράφημα 2. Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση για τα υπολείμματα χυμοποίησης πορτοκαλιών.....	45
Γράφημα 3. Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση για τα πλαστικά απόβλητα πολυπροπυλενίου	47
Γράφημα 4. Ανάλυση FTIR υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών.....	49
Γράφημα 5. Ανάλυση FTIR πλαστικών αποβλήτων πολυπροπυλενίου.....	50
Γράφημα 6. Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση ιπτάμενης λιγνιτικής τέφρας.....	52
Γράφημα 7. Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση υπολειμματικής τέφρας σφαγείων	52
Γράφημα 8. Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση ενεργού άνθρακα	53
Γράφημα 9. Απώλεια μάζας συναρτήσει χρόνου πυρόλυσης.....	58
Γράφημα 10. Απώλεια μάζας συναρτήσει χρόνου συν-πυρόλυσης	62
Γράφημα 11. Απόδοση παραγωγής προϊόντων κατά την πυρόλυση	64
Γράφημα 12. Απόδοση παραγωγής προϊόντων κατά την συν-πυρόλυση.....	65
Γράφημα 13. Προφίλ θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια πυρόλυσεως με και χωρίς απορροφητές μικροκυμάτων.....	67
Γράφημα 14. Προφίλ θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια συν-πυρόλυσεων με και χωρίς απορροφητές μικροκυμάτων.....	68
Γράφημα 15. Διάγραμμα Van Krevelen	72
Γράφημα 16. Αποτελέσματα ανάλυσης FT-IR εξανθρακωμάτων από την πυρόλυση των υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών	75
Γράφημα 17. Αποτελέσματα ανάλυσης FT-IR εξανθρακωμάτων από την πυρόλυση υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών με προσθήκη απορροφητή μικροκυμάτων.....	76
Γράφημα 18. Αποτελέσματα ανάλυσης FT-IR εξανθρακωμάτων από την συν-πυρόλυση των υπολειμμάτων χυμοποίησης και των πλαστικών αποβλήτων πορτοκαλιού	77

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η συνεχής αύξηση των αγροβιομηχανικών και των πλαστικών αποβλήτων σε παγκόσμιο επίπεδο κάνει επιτακτική την ανάγκη για ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων διαχείρισης και αξιοποίησης τους. Ταυτόχρονα, τα ορυκτά καύσιμα είναι μια μη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, η οποία δεν είναι σε θέση να ικανοποιήσει εξ ολοκλήρου και σε βάθος χρόνου την αυξανόμενη ζήτηση ενέργειας παγκοσμίως. Ως εκ τούτου, οι έρευνες για την παραγωγή εναλλακτικών πηγών ενέργειας έχουν ενταθεί τα τελευταία χρόνια. Τα αγροβιομηχανικά απόβλητα και τα πλαστικά απόβλητα αποτελούν δυνητικούς πόρους για την παραγωγή εναλλακτικών πηγών καυσίμων. Η μετατροπή των αποβλήτων αυτών σε πηγή ενέργειας έχει γίνει ένας ελκυστικός τρόπος αξιοποίησής τους προκειμένου να ικανοποιηθούν οι αυξημένες απαιτήσεις σε ενέργεια (Mahari et al., 2018).

Τα αποτελέσματα προγενέστερων ερευνητικών μελετών υπέδειξαν ότι οι τεχνολογίες θερμικής μετατροπής, όπως η καύση, η αεριοποίηση και η πυρόλυση έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας επειδή είναι πολύ ταχύτερες από τις βιολογικές διεργασίες (π.χ. αναερόβια χώνευση). Επιπλέον, οι θερμοχημικές τεχνολογίες μπορούν να εφαρμοστούν για παραγωγή ενέργειας από ορισμένα απόβλητα, όπως τα πλαστικά, τα οποία δεν μπορούν να διασπαστούν μέσω των βιολογικών διεργασιών.

Η πυρόλυση έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μεγάλου εύρους στερεών, αέριων και υγρών καυσίμων από απόβλητα. Μέσω της διεργασίας αυτής είναι εφικτό να ανακτηθεί ένα μέρος της ενεργειακής αξίας των αποβλήτων. Η επεξεργασία των αποβλήτων, χρησιμοποιώντας πυρόλυση με μικροκύματα, έχει μαγνητίσει την προσοχή των ερευνητών λόγω των βασικών πλεονεκτημάτων της έναντι της συμβατικής πυρόλυσης, όπως ο μικρός χρόνος επεξεργασίας, η υψηλή ενεργειακή απόδοση και η συγκρίσιμη ή η καλύτερη απόδοση του ελαίου πυρόλυσης. Η προσθήκη του κατάλληλου απορροφητή μικροκυμάτων είναι το κλειδί για την επίτευξη γρήγορων ρυθμών θέρμανσης στην πυρόλυση με μικροκύματα (Yerrayya et al., 2018).

Μέσω της συν-πυρόλυσης αγροβιομηχανικών και πλαστικών αποβλήτων αξιοποιούνται δύο απόβλητα των οποίων η σωστή διαχείριση αποτελεί ένα μείζον θέμα για το περιβάλλον. Οι μεγάλες ποσότητες αγροβιομηχανικών αποβλήτων που παράγονται ετησίως είναι δύσκολα διαχειρίσιμες, λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου, της έντονης μεταβλητότητας και της εποχικότητας στην παραγωγή. Ταυτόχρονα, τα πλαστικά έχουν χαμηλό ρυθμό ανακύκλωσης και τα περισσότερα από αυτά είναι μη βιοδιασπώμενα. Επιπλέον, τα πλαστικά

είναι οργανικά πολυμερή που παράγονται κυρίως από προϊόντα πετρελαίου με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα και υδρογόνο, και λίγο ή καθόλου οξυγόνο προσφέροντας έτσι υψηλή θερμογόνο δύναμη. Έτσι η συν-πυρόλυση αγροβιομηχανικών και πλαστικών αποβλήτων θα μπορούσε να οδηγήσει σε ένα θετικά συνεργιστικό αποτέλεσμα, δηλαδή καλύτερη απόδοση και καλύτερες ιδιότητες των προϊόντων πυρόλυσης (Uzoejinwa et al., 2018).

Με βάση τα ανωτέρω, στην παρούσα μελέτη, υπολείμματα χυμοποίησης πορτοκαλιών πυρολύθηκαν παρουσία τριών απορροφητών μικροκυμάτων: ιπτάμενης λιγνιτικής τέφρας, υπολειμματικής τέφρας σφαγείων και ενεργού άνθρακα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η συν-πυρόλυση των υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών με τα πλαστικά απόβλητα πολυπροπυλενίου με απορροφητή μικροκυμάτων τον ενεργό άνθρακα. Η ποσότητα και η ποιότητα των προϊόντων αξιολογήθηκε σε κάθε περίπτωση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1. Αγροβιομηχανικά απόβλητα

Ο γεωργικός τομέας αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές ανθρώπινες δραστηριότητες και αναπόφευκτα είναι συνδεδεμένος με την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υπολειμμάτων. Οι αγροβιομηχανίες είναι συνήθως μικρές μονάδες, οι οποίες επεξεργάζονται αγροτικά προϊόντα με στόχο την παραγωγή εδώδιμων αγαθών (Pereda Reyes & Sárvari Horváth, 2015). Ανάλογα με το είδος των παραγόμενων αγαθών γίνεται η κατηγοριοποίησή τους ως εξής:

- γαλακτοβιομηχανίες,
- ζυθοποιίες και οινοποιίες,
- βιομηχανίες παραγωγής και συσκευασίας κρέατος (συμπεριλαμβανομένων των κτηνοτροφικών μονάδων και των ορνιθοτροφείων),
- βιομηχανίες παραγωγής ζάχαρης και
- βιομηχανίες παραγωγής ποικίλων τροφών όπως καφές, ρύζι, κλπ.

Τα αγροβιομηχανικά απόβλητα αποτελούνται από ζωικά απόβλητα, απόβλητα επεξεργασίας τροφίμων και απόβλητα καλλιέργειών. Τα διάφορα παραπροϊόντα μπορεί να είναι υγρά ή/και στερεά απόβλητα. Εκτιμάται ότι περίπου 998 εκατομμύρια τόνοι αγροβιομηχανικών αποβλήτων παράγονται ετησίως των οποίων η εκμετάλλευση και η σωστή περιβαλλοντική διαχείριση αποτελεί μια σημαντικότερη πρόκληση διεθνώς (Obi et al., 2016). Το υψηλό οργανικό φορτίο, η έντονη μεταβλητότητα και η εποχικότητα στην παραγωγή καθιστούν δύσκολη τη διαχείρισή τους. Πάρα ταύτα, η ανεξέλεγκτη διάθεση των αγροβιομηχανικών αποβλήτων μπορεί να προκαλέσει ρύπανση του εδάφους και των υδατικών συστημάτων, καθώς και εκπομπές αερίων στην ατμόσφαιρα (Παπαϊωάννου, 2013).

Από τα αγροβιομηχανικά υποπροϊόντα του Ελλαδικού χώρου, σημαντικό ενδιαφέρον από πλευράς ποσοτήτων παρουσιάζουν τα (Παπαϊωάννου, 2013):

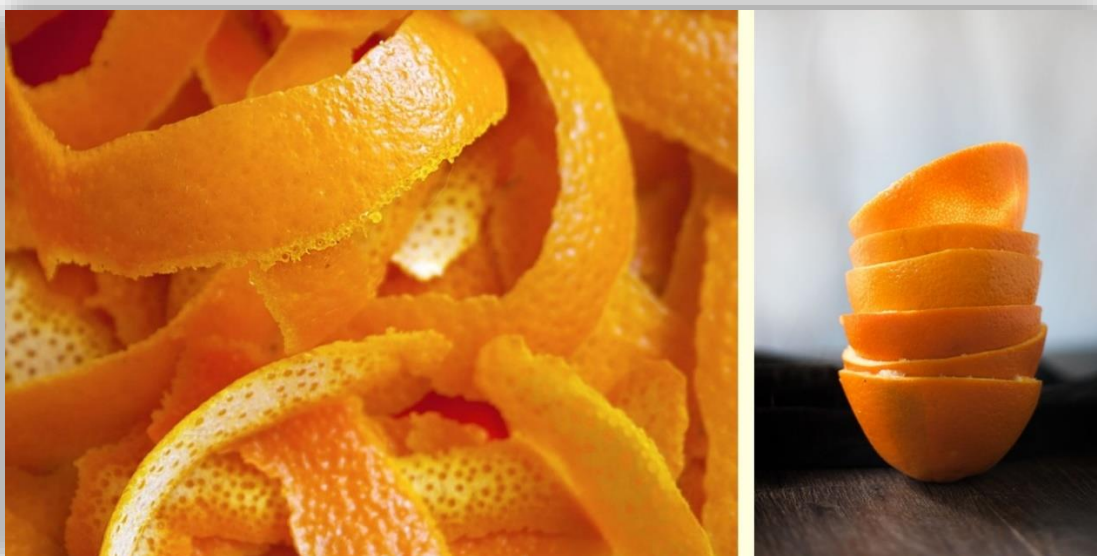
- Άχυρα των δημητριακών
- Στελέχη του καλαμποκιού και του βάμβακος
- Υποπροϊόντα ελαιουργείων
- Υπολείμματα βιομηχανιών παραγωγής χυμών
- Υποπροϊόντα οινοποιίας

Η υψηλή ζήτηση και κατανάλωση των προϊόντων αυτών μπορούν να δικαιολογήσουν την αυξημένη παραγωγή υπολειμμάτων.

1.1.1. Υπολείμματα χυμοποίησης πορτοκαλιών

Το πορτοκάλι είναι ένα εσπεριδοειδές που καταναλώνεται σε μεγάλες ποσότητες παγκοσμίως, γεγονός που το καθιστά ένα από τα πιο σημαντικά προϊόντα της παγκόσμιας γεωργικής παραγωγής. Η μεγάλη ζήτηση του φρούτου αυτού συνδέεται με την περιεκτικότητά του σε πολλά θρεπτικά συστατικά, αλλά και με το χαμηλό κόστος του (Rezzadori et al., 2012).

Κατά τη χυμοποίηση, μόνο το 50% από το βάρος του φρέσκου πορτοκαλιού μετατρέπεται σε χυμό δημιουργώντας έτσι μεγάλες ποσότητες αποβλήτων εκ των οποίων το 75-80% είναι στερεά και το 20-25% υγρά (Calabrò et al., 2018). Ενώ τα υγρά απόβλητα επεξεργάζονται στους υπάρχοντες βιολογικούς καθαρισμούς, τα στερεά απόβλητα παραμένουν πρόβλημα. Τα στερεά απόβλητα πορτοκαλιού είναι ένα πολύτιμο αγροβιομηχανικό απόβλητο, το οποίο αποτελείται κυρίως από κυτταρίνη, πηκτίνες, ημικυτταρίνες, χρωστικές χλωροφύλλης και άλλες ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους, όπως η λιμονίνη (Rezzadori et al., 2012).



Εικόνα 1. Υπολείμματα χυμοποίησης πορτοκαλιών

Σύμφωνα με τον Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (FAO) η παγκόσμια παραγωγή πορτοκαλιών το 2016 ανερχόταν στα 67 εκατομμύρια τόνους, εκ των οποίων 19 εκατομμύρια τόνοι οδηγήθηκαν προς μεταποίηση για την παραγωγή χυμών. Συγκεκριμένα, στην Ελλάδα οι ποσότητες αυτές ήταν 800 και 120 χιλιάδες τόνοι, αντίστοιχα (FAO, 2016). Προκύπτει έτσι ότι περίπου 60 χιλιάδες τόνοι υπολειμμάτων φλοιού πορτοκαλιού παρήχθησαν στην Ελλάδα το έτος 2016.

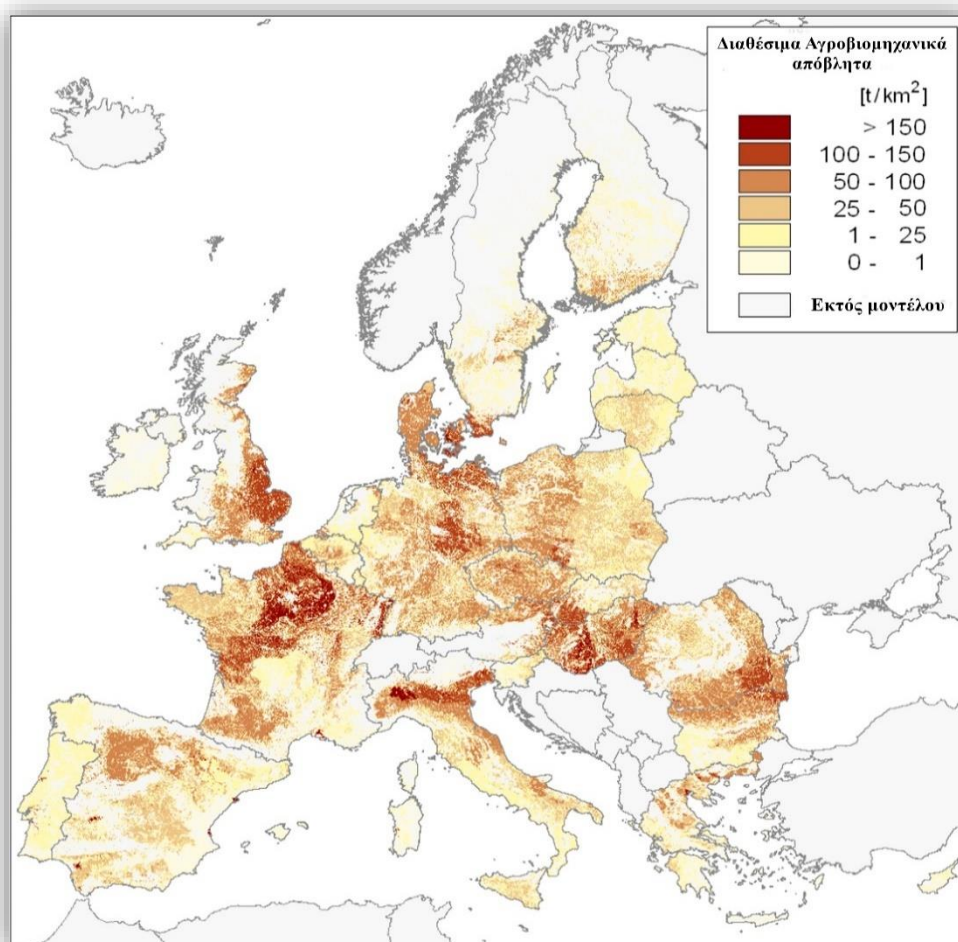
Στις περισσότερες περιπτώσεις, αυτή η τεράστια ποσότητα αποβλήτων βιομάζας διασκορπίζεται στο έδαφος σε περιοχές παρακείμενες στην εγκατάσταση παραγωγής, αποτεφρώνεται, εναποτίθεται σε χώρους υγειονομικής ταφής ή χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ζωοτροφών. Αυτές οι μέθοδοι διαχείρισης των αποβλήτων παράγουν ρυπογόνα λύματα που μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά το έδαφος και τα επιφανειακά νερά (Zhou et al., 2019).

1.1.2. Διαχείριση αγροβιομηχανικών αποβλήτων

Επί του παρόντος, υπάρχουν τρεις κοινές μέθοδοι για τη διάθεση των αγροβιομηχανικών αποβλήτων. Συγκεκριμένα η κομποστοποίηση, η υγειονομική ταφή και η ανοικτή καύση. Ωστόσο, καμία από αυτές τις μεθόδους δεν είναι πλήρως πρακτική για τη διάθεση των αποβλήτων φρούτων, δεδομένου ότι θα μπορούσαν να συμβάλλουν σε διάφορα περιβαλλοντικά ζητήματα. Η αποδέσμευση της δυσάρεστης οσμής κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης οδηγεί σε κακή ποιότητα αέρα, ενώ η υγειονομική ταφή οδηγεί στην απελευθέρωση αερίων θερμοκηπίου, που συμβάλλουν στην υπερθέρμανση του πλανήτη και στο σχηματισμό τοξικών ενώσεων, όπως και οι διοξίνες από την ανοικτή καύση που μπορούν να επιφέρουν αρνητικές επιδράσεις στην υγεία (Lam et al., 2016).

Τα στερεά αγροβιομηχανικά απόβλητα αποτελούνται κυρίως από τρία δομικά συστατικά: κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη. Έτσι, θεωρείται ότι μπορούν να ενταχθούν στην κατηγορία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλη πρώτη ύλη για παραγωγή υγρών, στερεών ή αερίων καυσίμων με τη χρήση μεθόδων όπως η αναερόβια χώνευση, η αεριοποίηση και η πυρόλυση. Τα υγρά καύσιμα που παράγονται από τέτοιου είδους υλικά είναι η βιοαιθανόλη και το βιοέλαιο. Το στερεό καύσιμο που μπορεί να παραχθεί είναι το εξανθράκωμα. Όσον αφορά στα αέρια καύσιμα, παράγονται κυρίως, υδρογόνο, μίγμα αερίων και μεθάνιο. Μία εναλλακτική λύση για τη βελτίωση

της διαχείρισης των υπολειμμάτων αυτών είναι η εφαρμογή μεθόδων αξιοποίησής τους για την παραγωγή οργανικών λιπασμάτων και αντιοξειδωτικών ενώσεων ή η χρήση τους ως υπόστρωμα για την παραγωγή ενώσεων με υψηλή προστιθέμενη αξία, όπως μικροβιακές πρωτεΐνες, οργανικά οξέα, αιθανόλη, ένζυμα και βιολογικά ενεργούς δευτερογενείς μεταβολίτες καθώς και απορροφητικά υλικά (Rezzadori et al., 2012).



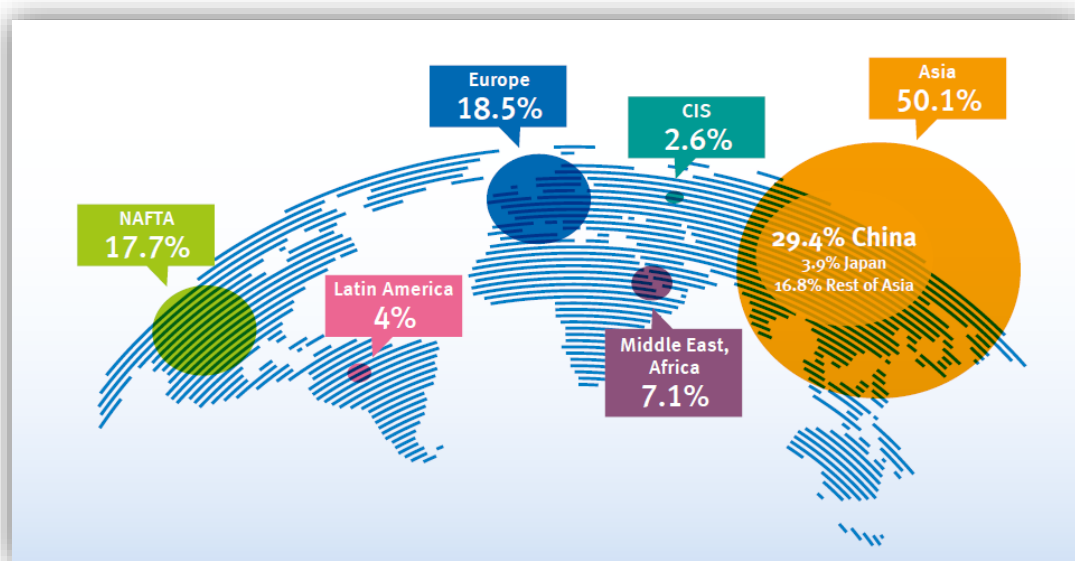
Εικόνα 2. Αγροβιομηχανικά απόβλητα διαθέσιμα για κατανάλωση ενέργειας στην Ευρώπη (Monforti et al., 2015)

Εντούτοις, τα απόβλητα αυτά, αντί να θεωρούνται και να αντιμετωπίζονται ως πρόβλημα, ουσιαστικά αποτελούν ανανεώσιμους φυσικούς πόρους οι οποίοι, μέσω ενός κατάλληλα οργανωμένου σχεδίου ολοκληρωμένης αξιοποίησης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν αντί να εναποτεθούν για υγειονομική ταφή και κομποστοποίηση.

1.2. Πλαστικά απόβλητα

Τα πλαστικά καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα συνθετικών πολυμερών υλικών (όπως πολυπροπυλένιο, πολυαιθυλένιο, πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυστυρένιο, νάιλον και πολυανθρακικό). Τα περισσότερα πλαστικά παράγονται από μη ανανεώσιμες πρώτες ύλες (π.χ. φυσικό αέριο, πετρέλαιο ή άνθρακα). Επίσης, ανανεώσιμες πηγές ή πηγές βιολογικής προέλευσης, όπως φυτικές πρωτεΐνες, φυτικά έλαια ή υδατάνθρακες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή πλαστικών (de Vargas Mores et al., 2018), όμως αυτή τη στιγμή τα βιοαποδομήσιμα πλαστικά αντιπροσωπεύουν ένα πολύ μικρό μερίδιο. Τα πολυμερή αυτά μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες με βάση τα φυσικά χαρακτηριστικά τους (Landrock, 1995):

- 1) Θερμοσκληρυντές (σκληρό πλαστικό που δεν μπορεί να λιώσει και να αναδιαμορφωθεί)
- 2) Θερμοπλαστικά (μπορούν να επανέλθουν ξανά σε ένα υγρό και να επαναμορφοποιηθούν ή να ανακυκλωθούν επανειλημμένα)
- 3) Ελαστομερή (μαλακά ελαστικά πλαστικά)



Εικόνα 3. Κατανομή παγκόσμιας παραγωγής αποβλήτων (Plastics Europe, 2018)

Επιπλέον, τα πλαστικά ως υλικά συμβάλλουν στην αντιμετώπιση ορισμένων από τις προκλήσεις της κοινωνίας μας. Πρόκειται για καινοτόμα υλικά, ελαφρού βάρους και χαμηλού κόστους. Λόγω των εκτεταμένων εφαρμογών των πλαστικών η παραγωγή τους παρουσιάζει συνεχή ανάπτυξη τα τελευταία 50 χρόνια και αναμένεται να διπλασιαστεί τα επόμενα 20 χρόνια (Gu et al., 2017).

Περίπου 348 εκατομμύρια τόνοι πλαστικών παρήχθησαν το 2017 παγκοσμίως με το 18% να ανήκει στην Ευρώπη (Plastics Europe, 2018).

Αν και η διαχείριση των πλαστικών αποβλήτων βελτιώνεται στην ΕΕ, ένα μεγάλο ποσοστό πλαστικών αποβλήτων εξακολουθεί να μεταφέρεται σε χώρους υγειονομικής ταφής σε πολλές χώρες (ο μέσος όρος της ΕΕ είναι 27%). Η πλειοψηφία (41%) πλαστικών αποβλήτων στην ΕΕ αποστέλλεται για αποτέφρωση, κυρίως ως μέρος μικτών αστικών αποβλήτων. Περίπου το 30% των πλαστικών αποβλήτων ανακυκλώνεται (Plastics Europe, 2018) και όχι εξ ολοκλήρου εντός της ΕΕ. Ο συνολικός ρυθμός ανακύκλωσης των πλαστικών αποβλήτων παραμένει χαμηλός σε σύγκριση με άλλα υλικά όπως το χαρτί, το γυαλί ή τα μέταλλα. Η ευρεία διαθεσιμότητα αυτών των υλικών και το συγκριτικά χαμηλό κόστος παραγωγής τους αποτελούν παράγοντες, που αποθαρρύνουν την ανακύκλωσή τους.

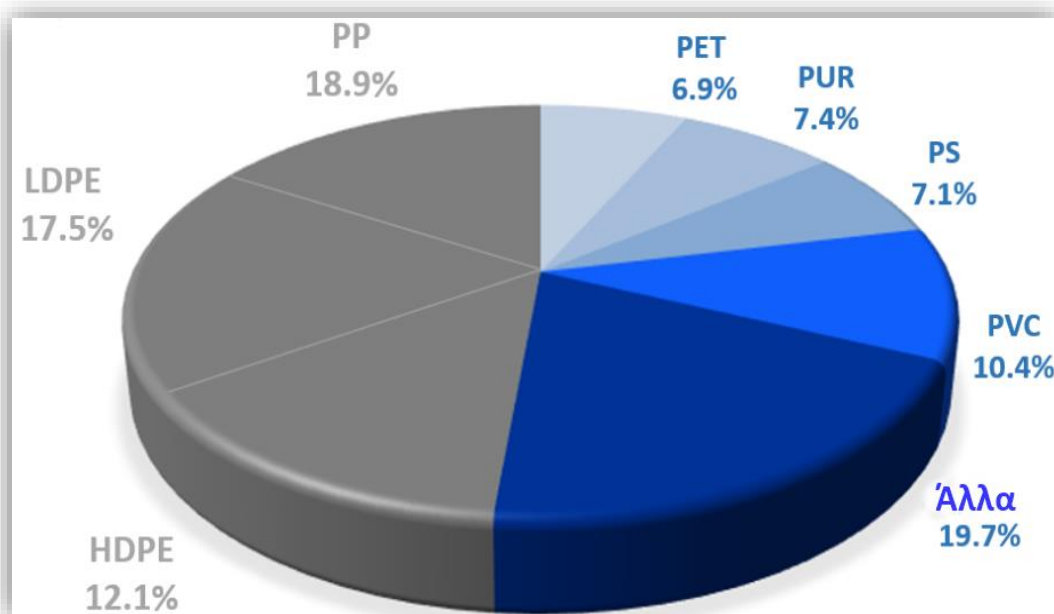
Δεν υπάρχουν αποδεδειγμένα στοιχεία σχετικά με το χρόνο που τα περισσότερα πλαστικά χρειάζονται για να διασπαστούν. Ορισμένα πλαστικά έχουν σχεδιαστεί για να είναι βιοαποδομήσιμα σε ελεγχόμενο περιβάλλον, όπως η υγειονομική ταφή, αλλά είναι αβέβαιο εάν αυτό θα συμβεί υπό άλλες συνθήκες (π.χ. θερμοκρασίες θαλάσσιου νερού). Ως εκ τούτου, μπορούν να προκληθούν επικίνδυνες επιπτώσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον, στα οικοσυστήματα γλυκού νερού, στο χώμα και κατά συνέπεια στην ανθρώπινη υγεία. Για τους λόγους αυτούς εντείνεται η ανάγκη να αυξηθούν οι προσπάθειες ανακύκλωσης των αποβλήτων αυτών. Η ανακύκλωση των πλαστικών είναι επίσης απαραίτητη προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η κατανάλωση των φυσικών πόρων (Leal Filho et al., 2019).

1.2.1. Πολυπροπυλένιο

Το πολυπροπυλένιο (PP) είναι ένα πλαστικό πολυμερές με χημικό τύπο $(C_3H_6)_n$ το οποίο χρησιμοποιείται σε ευρεία ποικιλία εφαρμογών. Οι κυριότερες ιδιότητές του είναι μεγάλη ακαμψία, χαμηλή πυκνότητα υλικού και η αντίσταση σε υψηλές θερμοκρασίες. Ένα εμπορικό PP έχει σημείο τήξης που κυμαίνεται από 160 έως 166 °C. Επιπλέον προσφέρει καλή αντοχή σε κρούση, καλή χημική αντίσταση, καλή σκληρότητα υλικού, διαφάνεια για χρήση σε συσκευασία και ευκολία στην κατεργασία και στη μορφοποίησή του (www.textile-plastic-materials-recycling.com).

Από την άλλη πλευρά, το PP εμφανίζει σημαντικά μεγαλύτερη συρρίκνωση λόγω υγρασίας, αυξημένη θερμική διαστολή και χαμηλότερη αντοχή στην

κρούση σε σύγκριση με άλλα υλικά συσκευασίας. Επίσης δεν παρουσιάζει ικανοποιητική συμπεριφορά στην υπεριώδη ακτινοβολία και στην οξείδωση παρουσία ορισμένων μετάλλων, όπως ο χαλκός. Λοιπά μειονεκτήματά του αποτελούν, το γεγονός ότι είναι δύσκολο στη διάλυση και στη συγκόλλησή του, καθώς και ότι δεν είναι εύφλεκτο και έχει χαμηλή αντίσταση στην ακτινοβολία. Παρ' όλα αυτά τα περισσότερα μειονεκτήματα μπορούν να παρακαμφθούν είτε τελείως, είτε σε μεγάλο βαθμό με συνετό σχεδιασμό και σωστή επεξεργασία. Το PP δεν είναι επιβλαβές για την υγεία, όμως μπορεί να αποδώσει πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) στον περιβάλλοντα αέρα κατά την επεξεργασία του σε υψηλή θερμοκρασία (Χουρδάκη, 2013).



Εικόνα 4. Παγκόσμια χρήση πλαστικών (<https://www.fabbaloo.com>)

Η σημερινή παγκόσμια ζήτηση για το πολυμερές αυτό δημιουργεί μια ετήσια παραγωγή περίπου 45 εκατομμυρίων τόνων, η οποία εκτιμάται ότι θα αυξηθεί σε περίπου 62 εκατομμύρια μετρικούς τόνους έως το 2020. Οι κύριοι χρήστες πολυπροπυλενίου είναι η βιομηχανία συσκευασίας, η οποία καταναλώνει περίπου το 30% του συνόλου, ακολουθούμενη από τη βιομηχανία ηλεκτρικού εξοπλισμού, η οποία χρησιμοποιεί περίπου το 13%. Οι οικιακές συσκευές και η αυτοκινητοβιομηχανία καταναλώνουν 10% και ακολουθούν τα δομικά υλικά με 5% της αγοράς. Άλλες εφαρμογές αποτελούν από κοινού το υπόλοιπο της παγκόσμιας κατανάλωσής του. Το πολυμερές αυτό συνεισφέρει περίπου το 24.3% στην κατηγορία των πλαστικών αποβλήτων (gr.cnsantongplastic.com).

Σύμφωνα με τα στοιχεία για την παραγωγή και ανακύκλωση του PP που παρέχονται από το American Chemistry Council, το πολυμερές αυτό είναι ένα από τα λιγότερο ανακυκλωμένα πλαστικά. Η πλειονότητα αυτών των θερμοπλαστικών καταλήγει σε χώρους υγειονομικής ταφής ως απόβλητα. Το γεγονός αυτό θέτει σοβαρές περιβαλλοντικές ανησυχίες καθώς τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται σε πλαστικά προϊόντα μπορεί να περιέχουν τοξικά μέταλλα όπως ο μόλυβδος και το κάδμιο (www.thebalancesmb.com).

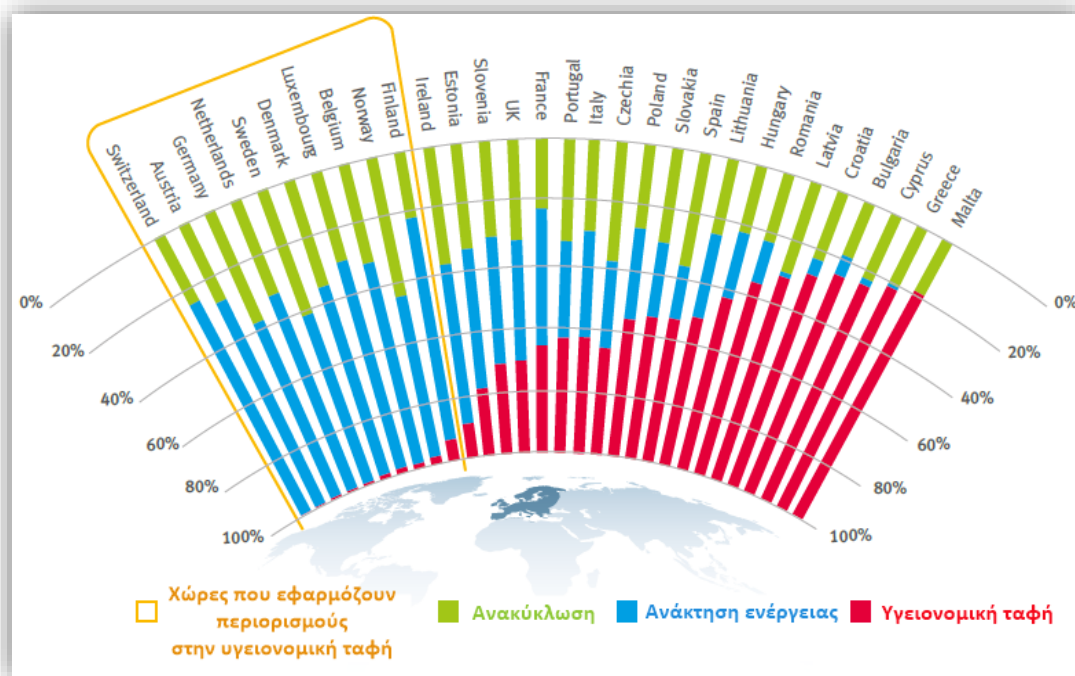
1.2.2. Διαχείριση πλαστικών αποβλήτων

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι διαχείρισης των αστικών και βιομηχανικών πλαστικών αποβλήτων, λόγω χάρη υγειονομική ταφή, ανακύκλωση υλικών, αποτέφρωση και πυρόλυση. Ωστόσο, οι περισσότερες από αυτές τις μεθόδους διάθεσης θέτουν σοβαρές απειλές για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία, ενδεικτικά η δημιουργία τοξικών ουσιών όπως τα πολυχλωροδιφαινύλια (PCBs) μέσω της αποτέφρωσης (Al-Salem et al., 2017).

Η μηχανική ανακύκλωση είναι η βασική τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την ανακύκλωση πλαστικών αποβλήτων. Σε πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η μείωση του μεγέθους των πλαστικών. Περαιτέρω βήματα περιλαμβάνουν την απομάκρυνση των μολυσματικών ουσιών και των ακαθαρσιών. Το κύριο μειονέκτημα της μηχανικής ανακύκλωσης είναι η δυσκολία στη διαλογή κάθε τύπου πλαστικού κλάσματος από μια μεγάλη ποσότητα μικτών πλαστικών αποβλήτων, καθώς και τα υψηλά επίπεδα επιμολύνσεων. Η μηχανική ανακύκλωση μπορεί να θεωρηθεί μια οικονομικά βιώσιμη μέθοδος μόνον όταν οι συγκεκριμένοι τύποι πλαστικών αποβλήτων είναι διαθέσιμοι σε επαρκείς ποσότητες (Al-Salem et al., 2017).

Αν και η ανακύκλωση πλαστικών μπορεί να μειώσει κάποια ποσότητα αποβλήτων δεν λύνει εξολοκλήρου το πρόβλημα. Δεδομένου της μεγάλης ζήτησης πλαστικών, η μείωση των ορυκτών καυσίμων όπως ο άνθρακας, το φυσικό αέριο και ιδιαίτερα το πετρέλαιο που συνθέτουν το ίδιο το πλαστικό έχει κερδίσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών, οι οποίοι προσπαθούν να ανακαλύψουν και να αναπτύξουν δυνητικούς ενεργειακούς πόρους λόγω της αύξησης της ενεργειακής ζήτησης. Πρόσφατα, η παραγωγή ενέργειας από τα απόβλητα υπήρξε έξυπνος τρόπος για την πλήρη αξιοποίηση των αποβλήτων και ταυτόχρονα για την κάλυψη της αυξημένης ζήτησης ενέργειας. Η μετατροπή των πλαστικών σε πολύτιμη ενέργεια είναι δυνατή καθώς προέρχονται από πετροχημική πηγή, η οποία έχει ουσιαστικά υψηλή θερμογόνο δύναμη. Ως εκ τούτου, η πυρόλυση είναι μια από τις οδούς για την ελαχιστοποίηση των

πλαστικών αποβλήτων, η οποία έχει κερδίσει πρόσφατα ενδιαφέρον (Khoo, 2019).



Εικόνα 5. Ποσοστά ανακύκλωσης, ανάκτησης ενέργειας και υγειονομικής ταφής πλαστικών αποβλήτων ανά χώρα το 2016 (Plastics Europe, 2018)

Κατά την πυρόλυση των πλαστικών, τα θερμικά αποδομήσιμα μόρια πολυμερούς μακράς αλυσίδας μετατρέπονται σε βραχύτερα, λιγότερο σύνθετα μόρια μέσω της θερμότητας και της πίεσης. Τα διάφορα είδη πλαστικών αποβλήτων μετατρέπονται σε μίγμα αερίων, υγρών καυσίμων και στερεών καταλοίπων. Η μέθοδος αυτή δεν προκαλεί μεγάλη περιβαλλοντική ρύπανση όταν το μίγμα τροφοδοσίας δεν περιέχει θείο και χλωριούχα πολυμερή. Μπορεί να θεωρηθεί ως πράσινη τεχνολογία, όταν το παραπροϊόν πυρόλυσης που είναι αέριο έχει σημαντική θερμογόνο δύναμη ώστε να δύναται να επαναχρησιμοποιηθεί για να αντισταθμίσει τη συνολική ενεργειακή απαίτηση της μονάδας πυρόλυσης. Σε αντίθεση με την ανακύκλωση δεν προκαλεί επιμόλυνση του νερού. Επίσης προσφέρει το πλεονέκτημα του εύκολου χειρισμού και ευελιξίας, ενώ ταυτόχρονα δεν απαιτείται η εντατική διαδικασία διαλογής, καθώς οι αντιδραστήρες μπορούν να διαχειριστούν μικτούς τύπους πλαστικών (Khoo, 2019).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1. Πυρόλυση

Η πυρόλυση αποτελεί μια θερμική διεργασία, η οποία αν και αναπτύχθηκε στα τέλη του 19^{ου} αιώνα, μόλις τα τελευταία 20-30 χρόνια άρχισε να εφαρμόζεται στην επεξεργασία των ΑΣΑ. Πρόκειται για μια από τις πιο αποτελεσματικές και περιβαλλοντικά ελκυστικές τεχνικές θερμοχημικής επεξεργασίας. Κατά τη μέθοδο αυτή, τα απόβλητα θερμαίνονται σε θερμοκρασίες 400-600 °C, σε ανοξική ατμόσφαιρα όπου το οργανικό μέρος τους αποσυντίθενται παράγοντας προϊόντα πυρόλυσης με τη μορφή αερίων, υγρού ελαίου και ενός στερεού υπολείμματος μεγάλης περιεκτικότητας σε άνθρακα (Yerrayya et al., 2018). Η μέθοδος της πυρόλυσης έχει χρησιμοποιηθεί για την εμπορική παραγωγή μεγάλου εύρους στερεών, αερίων και υγρών καυσίμων από απόβλητα, ανακτώντας έτσι ένα μέρος της ενεργειακής αξίας των αποβλήτων. Η ίδια παραμένει μια από τις περισσότερες υποσχόμενες διεργασίες που έχουν προταθεί για αξιοποίηση των αποβλήτων βιομάζας (Mahari et al., 2018).

Το στερεό προϊόν της πυρόλυσης έχει τη μορφή εξανθρακώματος, ένα στερεό ανθρακώδες υπόλειμμα με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα. Ανάλογα με τις συνθήκες της πυρόλυσης, καθορίζεται η χημική σύνθεση του στερεού προϊόντος, το οποίο περιέχει ανόργανα υλικά αποτεφρωμένα σε διάφορους βαθμούς (τέφρα), οργανικά στερεά και ανθρακώδη υπολείμματα, παραγόμενα από τη θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών. Το εξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα ως στερεό καύσιμο, για την παραγωγή ενεργού άνθρακα όταν έχει πορώδη δομή και ειδική επιφάνεια και επιπλέον ως βελτιωτικό εδάφους (Li et al., 2016).

Το υγρό προϊόν της πυρόλυσης είναι ένα ελαιώδες κλάσμα με υψηλή πυκνότητα και ιξώδες. Αποτελεί ένα μίγμα νερού και οργανικών χημικών ουσιών, ιδιαίτερα οξυγονωμένο, με μεγάλο αριθμό μορίων μεγάλου μεγέθους, που περιλαμβάνουν σχεδόν όλα τα είδη οξυγονωμένων οργανικών ενώσεων, όπως οι εστέρες, οι αιθέρες, οι αλδεΐδες, οι κετόνες, οι φαινόλες, τα καρβοξυλικά οξέα, τα ετεροκυκλικά παράγωγα, οι αλκοόλες, καθώς και οι σύνθετοι οξυγονωμένοι υδρογονάνθρακες. Επίσης αποτελείται από ρητίνες, ενδιάμεσους υδατάνθρακες, αρωματικές ενώσεις, προϊόντα συμπύκνωσης και άλλα παράγωγα. Με περαιτέρω επεξεργασία το υγρό αυτό προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συνθετικό καύσιμο, καθώς το ενεργειακό περιεχόμενό του εκτιμάται γύρω στα 1.6 MJ/kg. Η διαχείριση και η χρήση του παρουσιάζει ορισμένα προβλήματα,

εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητάς του σε νερό, της παρουσίας διαβρωτικών οργανικών ενώσεων κλπ (Dhyani & Bhaskar, 2018).

Τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης περιλαμβάνουν αέρια μικρού μοριακού βάρους, κυρίως H_2 , CO_2 , και CH_4 ανάλογα με τη σύσταση του επεξεργαζόμενου υλικού. Από ενεργειακής άποψης, το αέριο κλάσμα μπορεί να καεί εύκολα, ώστε να καλύψει τις συνολικές απαιτήσεις ενέργειας μιας μονάδας πυρόλυσης αποβλήτων και να αξιοποιηθεί σε μηχανές εσωτερικής καύσης, αεροστρόβιλους και άλλες συσκευές (Dhyani & Bhaskar, 2018).

Η κατανομή των προϊόντων αυτών εξαρτάται από ορισμένες λειτουργικές παραμέτρους, όπως η σύσταση του προς επεξεργασία υλικού, οι συνθήκες θέρμανσης, η θερμοκρασία πυρόλυσης και ο χρόνος αντίδρασης. Για παράδειγμα, η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει αισθητά το στερεό υπόλειμμα, ελαττώνει το υγρό κλάσμα και αυξάνει τα αέρια προϊόντα. Πιο συγκεκριμένα, εάν σκοπός είναι η μεγιστοποίηση της απόδοσης του υγρού προϊόντος, η διεργασία θα πρέπει να λαμβάνει χώρα σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας, υψηλών ρυθμών θέρμανσης και μικρών χρόνων παραμονής αερίων. Για υψηλή απόδοση εξανθρακώματος απαιτούνται χαμηλές θερμοκρασίες και χαμηλοί ρυθμοί θέρμανσης. Εν αντιθέσει, για υψηλή απόδοση αερίων προϊόντων, θα πρέπει να εφαρμόζονται υψηλές θερμοκρασίες, χαμηλοί ρυθμοί θέρμανσης και μεγάλοι χρόνοι παραμονής αερίων (Πελλέρα, 2010).

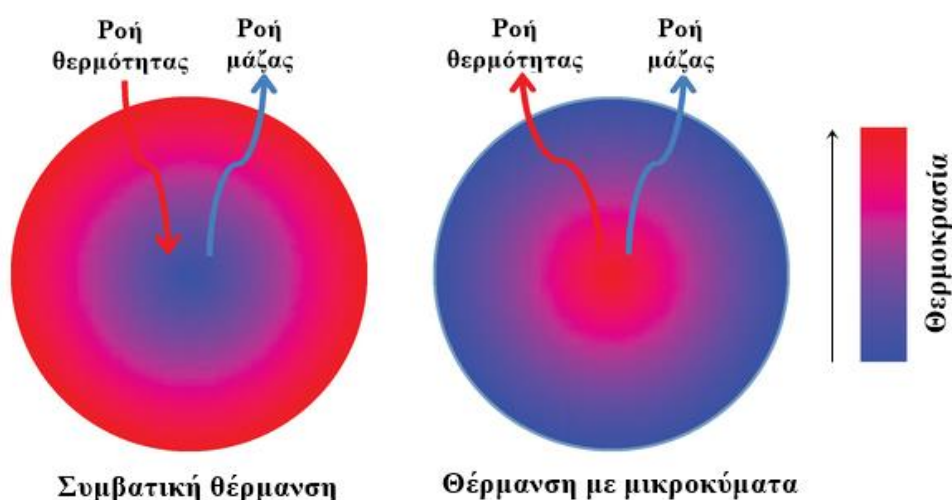
2.1.1. Πυρόλυση με μικροκύματα

Πρόσφατα, η πυρόλυση μικροκυμάτων κέρδισε την προσοχή στην ερευνητική κοινότητα αφού αποτελεί μια εναλλακτική λύση, προκειμένου να ξεπεραστούν οι περιορισμοί που επιδεικνύονται από τη συμβατική πυρόλυση. Μέσω της πυρόλυσης με μικροκύματα επιτυγχάνεται σε πρώτη φάση ο καλύτερος έλεγχος της διαδικασίας, αυξημένο ποσοστό παραγωγής προϊόντων, μειωμένο κόστος παραγωγής και ταυτόχρονα βελτιωμένη απόδοση επιθυμητών προϊόντων. Τέλος, η πυρόλυση με μικροκύματα είναι μια ευέλικτη διαδικασία λόγω των διάφορων λειτουργικών συνθηκών, όπως η ισχύς μικροκυμάτων και ο τύπος του απορροφητή μικροκυμάτων (Lam et al., 2015).

Τα μικροκύματα είναι μια μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μήκη κύματος που κυμαίνονται από 1 m μέχρι και 1 mm με συχνότητες μεταξύ 0.3 και 300 GHz. Η θέρμανση με μικροκύματα είναι μια υποκατηγορία διηλεκτρικής θέρμανσης. Πρόκειται για μια διαδικασία μεταφοράς ενέργειας χωρίς επαφή, από την ηλεκτρομαγνητική ενέργεια σε θερμική ενέργεια, η οποία υποδεικνύει

ταχύτητα γρήγορης θέρμανσης, εάν η ηλεκτρομαγνητική ενέργεια απορροφάται αποτελεσματικά από τα προς επεξεργασία υλικά. Οι συμβατικές μέθοδοι μεταφοράς θερμότητας, όπως η αγωγιμότητα, η μεταφορά και η ακτινοβολία, πρέπει να ξεπεράσουν το φράγμα μεταφοράς θερμότητας και συνήθως χρειάζονται περισσότερο χρόνο για να φτάσουν στην επιθυμητή θερμοκρασία για τα υλικά στόχου σε σύγκριση με τη θέρμανση μέσω μικροκυμάτων (Li et al., 2016).

Το ηλεκτρικό πεδίο των μικροκυμάτων προκαλεί την περιστροφή των πολικών μορίων και την προσπάθειά τους να ευθυγραμμιστούν σε μια ορισμένη συχνότητα ονομαζόμενη διπολική πόλωση. Η τριβή και η σύγκρουση που προκαλούνται από την αυξημένη μοριακή περιστροφή και τη μετακίνηση οδηγούν σε απώλεια θερμότητας και παραγωγή θερμότητας μικροκυμάτων. Πιστεύεται ότι η κινητική ενέργεια που συνδέεται με τη δόνηση, την περιστροφή και τη κίνηση των ηλεκτρονίων είναι υπεύθυνη για την παραγωγή θερμικής ενέργειας (Suriapparao et al., 2015).



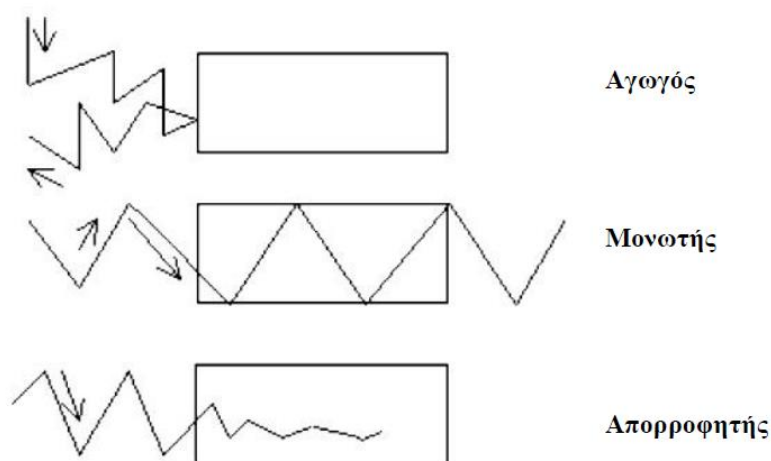
Εικόνα 6. Συμβατική θέρμανση και θέρμανση με μικροκύματα (www.intechopen.com)

Η ικανότητα ενός υλικού να μετατρέπει την προσπίπτουσα ενέργεια μικροκυμάτων σε θερμική ενέργεια ονομάζεται διηλεκτρική απώλεια εφαπτομένης. Η διηλεκτρική απώλεια εφαπτομένης εκφράζεται από την αναλογία του συντελεστή διηλεκτρικής απώλειας προς τη διηλεκτρική σταθερά, όπου η διηλεκτρική σταθερά προσδιορίζει την ποσότητα ηλεκτρομαγνητικής προσπίπτουσας ενέργειας που ανακλάται και απορροφάται από το επεξεργασμένο υλικό και ο συντελεστής διηλεκτρικής απώλειας αντιστοιχεί στην ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας που διαχέεται με τη μορφή θερμότητας

μέσα στο υλικό (Mushtaq et al., 2014). Συνεπώς, η διηλεκτρική απώλεια εφαπτομένης χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει την ικανότητα ενός υλικού να απορροφά την ενέργεια μικροκυμάτων.

2.2. Απορροφητές μικροκυμάτων

Δεν είναι εφικτό να θερμανθούν όλα τα υλικά γρήγορα από τα μικροκύματα. Απόρροια αυτού καθίσταται η κατηγοριοποίησή τους σε αγωγούς, μονωτές και απορροφητές. Τα υλικά που απορροφούν τα μικροκύματα χαρακτηρίζονται με υψηλό συντελεστή διηλεκτρικής απώλειας (απορρόφησης), με αποτέλεσμα την ομοιόμορφη και γρήγορη θέρμανση. Η χημική δομή, το σχήμα και το μέγεθος των απορροφητών καθορίζουν τον αριθμό και την ένταση των μικροσκοπικών σημείων συγκέντρωσης θερμότητας (μικρές σπίθες) που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της θέρμανσης με μικροκύματα (Suriapparao et al., 2015).



Εικόνα 7. Απορρόφηση μικροκυμάτων από αγωγούς, μονωτές και απορροφητές (Jones et al., 2002)

Η προσθήκη του κατάλληλου απορροφητή μικροκυμάτων είναι το κλειδί για την επίτευξη ρυθμών γρήγορης θέρμανσης στην πυρόλυση με μικροκύματα. Το υλικό αυτό δεν πρέπει να επιμολύνει τα τελικά υποπροϊόντα πυρόλυσης και να αυξάνει σημαντικά το συνολικό κόστος. Η ανάμειξη και η αναλογία υλικού και απορροφητών, οι τύποι των αντιδραστήρων, η πειραματική συσκευή και τα μέσα ανάλυσης είναι όλα κρίσιμα, καθώς επηρεάζουν τόσο την κατανομή όσο και τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων.

Η χρήση απορροφητών μικροκυμάτων στην πυρόλυση με μικροκύματα διάφορων πρώτων υλών, συμπεριλαμβανομένων λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας και μιγμάτων βιοπολυμερούς βιομάζας, έχει εξετασθεί στη βιβλιογραφία. Τα

πολυμερή είναι κακοί αγωγοί των μικροκυμάτων ενώ η βιομάζα συνήθως είναι υλικό το οποίο έχει μικρή δυνατότητα απορρόφησης μικροκυμάτων. Ωστόσο, η παρουσία σχετικά υψηλής υγρασίας και ανόργανων ουσιών μπορεί να βελτιώσει την ικανότητα απορρόφησης (Borges et al., 2014).

2.2.1. Απορροφητές μικροκυμάτων με βάση τα μέταλλα

Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι απορροφητές μικροκυμάτων με βάση τα μέταλλα, τα οξείδια μετάλλων και υδροξείδια είναι ο σίδηρος (Fe), το αργίλιο (Al), το οξείδιο του χαλκού (CuO), το οξείδιο του ασβεστίου (CaO), το οξείδιο του μαγνησίου (MgO), το οξείδιο του σιδήρου (Fe₃O₄), το οξείδιο του νικελίου (NiO), το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), το υδροξείδιο του καλίου (KOH), το ανθρακικό νάτριο (Na₂CO₃), το ανθρακικό κάλιο (K₂CO₃), το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃), ο χλωριούχος σίδηρος (FeCl₃), ο χλωριούχος ψευδάργυρος (ZnCl₂) κ.α (Li et al., 2013).

Οι ατμοί και τα αέρια πυρόλυσης παρουσιάζουν δευτερεύουσες αντιδράσεις όταν έρχονται σε επαφή με τους θερμαινόμενους με βάση το μέταλλο απορροφητές μικροκυμάτων. Γενικά, οι απορροφητές αυτοί μπορούν να βελτιώσουν αποτελεσματικά τον ρυθμό θέρμανσης και να επηρεάσουν την απόδοση και την ποιότητα των προϊόντων κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης (Li et al., 2013).

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν δυο απορροφητές με βάση τα μέταλλα, η ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα και η υπολειμματική τέφρα σφαγείων.

2.2.1.1. Ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα

Ο τομέας της ηλεκτροπαραγωγής είναι άμεσα συνδεδεμένος με τις θερμοηλεκτρικές λιγνιτικές μονάδες. Στην Ελλάδα οι μονάδες αυτές παράγουν άνω του 55% της συνολικής ηλεκτρικής ενέργειας. Η καύση του λιγνίτη συνοδεύεται από την παραγωγή παραπροϊόντων των οποίων η σύσταση και οι ποσότητες παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις εξαιτίας των διαφορών στα γεωλογικά στρώματα όπου βρίσκεται ο εκάστοτε εξορυσσόμενος λιγνίτης. Τα παραπροϊόντα αυτά διακρίνονται σε αέρια (CO₂, SO₃), καθώς και στερεά όπως τέφρα πυθμένα και ιπτάμενη τέφρα.

Η ιπτάμενη τέφρα, αποτελεί το κύριο σε ποσότητα παραπροϊόν, το οποίο παράγεται κατά την καύση των στερεών καυσίμων στους λέβητες των

θερμοηλεκτρικών σταθμών. Στη συνέχεια, συμπαρασύρεται από το ρεύμα των καυσαερίων και συλλέγεται στα ηλεκτροστατικά φίλτρα. Στην χώρα μας η παραγωγή τέφρας πυθμένα ανέρχεται σε 1,000,000 τόνους ετησίως, η συνολική παραγωγή της ιπτάμενης τέφρας έχει ξεπεράσει τους 13,000,000 τόνους το χρόνο και αξιοποιείται μόνο το 15%, ενώ παγκοσμίως αξιοποιείται μόνο το 20% της παραγόμενης ποσότητας (Savvilotidou et al., 2019).



Εικόνα 8. Ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα

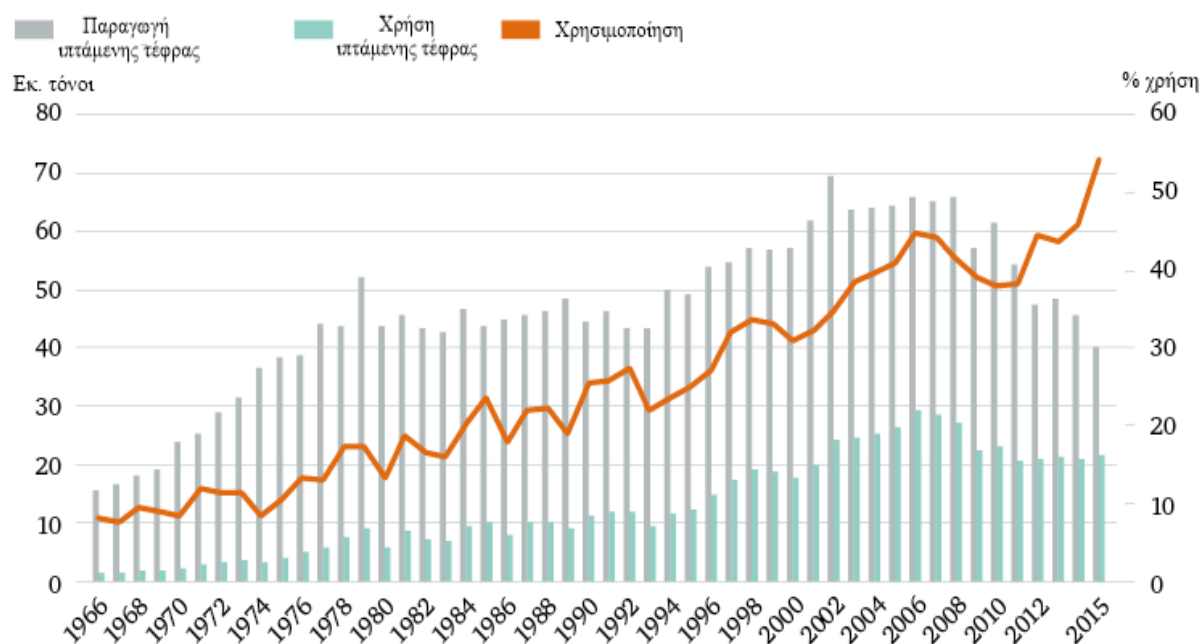
Το παραπροϊόν αυτό αποτελεί ένα ανόργανο στερεό και λεπτόκοκκο υλικό και ανάλογα της χημικής του σύστασης διακρίνεται σε δύο κατηγορίες:

α) Τέφρες βασικές ή υψηλής ασβέστου (HA) ή Calcareous fly ashes

β) Τέφρες όξινης ή χαμηλής ασβέστου (LA) ή Siliceous fly ash

Τέφρες που χαρακτηρίζονται βασικές, έχουν συντελεστή $CaO/SiO_2 \geq 1$ ενώ τέφρες με $CaO/SiO_2 < 0.3$ χαρακτηρίζονται ως όξινης. Στη χώρα μας, στους ενεργειακούς σταθμούς της Δυτικής Μακεδονίας παράγονται κατά κανόνα βασικές τέφρες ($CaO/SiO_2 = 0.86-1.40$), ενώ στους σταθμούς της Μεγαλόπολης όξινης ($CaO/SiO_2 = 0.25-0.38$) (Στιβανάκης, 2003).

Ορυκτολογικά η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα μίγμα ετερογενών υλικών που περιέχει άμορφες και κρυσταλλικές φάσεις και αποτελείται από άμορφο υλικό κυρίως ασβεστίτη, χαλαζία, ανυδρίτη, άσβεστο και αστρίους. Σε μικρότερες ποσότητες εμφανίζεται ο πορτλανδίτης. Επίσης, παρατηρείται η ύπαρξη μικρού ποσοστού μαρμαρυγίας, αργλικών ορυκτών και γκελενίτη. Γύψος και αιματίτης υπάρχουν σε πολύ μικρές ποσότητες σε πολύ λίγα δείγματα. Το ολικό ποσοστό του άμορφου υλικού κυμαίνεται από 3-37 (% κ.β)



Εικόνα 9. Παραγωγή και χρήση της ιπτάμενης τέφρας (Lehne, J., & Preston, F. (2018))

Οι αναξιοποίητες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας που εναποτίθενται είτε σε ανενεργά λιγνιτωρυχεία είτε σε ειδικούς χώρους αποτελούν μεγάλο περιβαλλοντικό πρόβλημα. Σε περιόδους έντονων βροχοπτώσεων είναι εφικτό να ρυπανθούν επιφανειακά και υπόγεια νερά μέσω του υπερκείμενου νερού, αλλά και κατά τη διάρκεια έντονης ανεμοθύελλας είναι εφικτό να μεταφερθούν ποσότητες ιπτάμενης τέφρας σε κοντινές περιοχές με αποτέλεσμα την απόθεσή της σε καλλιέργειες κηπευτικών και την εισαγωγή της στην τροφική αλυσίδα. Επίσης, συμβάλει αρνητικά στα χαρακτηριστικά του εδάφους, μεταβάλλοντας το pH, αυξάνοντας την αλατότητα και πολλές φορές μειώνοντας τη γονιμότητα των εδαφών (Adamidou et al, 2005).

Η αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας ξεκίνησε εξαιτίας των περιβαλλοντικών προβλημάτων που δημιουργούνται, αλλά και λόγω των ιδιοτήτων που παρουσιάζει, καθιστώντας την ένα υλικό κατάλληλο για διάφορες εφαρμογές. Η επιστημονική κοινότητα σε παγκόσμιο επίπεδο προέβη στην αναζήτηση διαφόρων χρήσεων, έτσι ώστε να αξιοποιείται η μεγαλύτερη δυνατόν παραγόμενη ποσότητα. Η ιπτάμενη τέφρα έχει χρησιμοποιηθεί παγκοσμίως σε διάφορες εφαρμογές, όπως στην παραγωγή τσιμέντου, σκυροδέματος, αγωγών και δομικών υλικών, στην οδοποιία, στην ανάκτηση μετάλλων, στην αποκατάσταση λιγνιτοφόρων περιοχών, καθώς και ως προσροφητικό υλικό (Dwivedi et al, 2014). Ένας ακόμα πιθανός τρόπος αξιοποίησης της ιπτάμενης λιγνιτικής τέφρας είναι και ως απορροφητής μικροκυμάτων, όπως εξετάστηκε και στην παρούσα εργασία.

2.2.1.2. Υπολειμματική τέφρα σφαγείων

Τα υπολείμματα από τις διεργασίες σφαγής και καθαρισμού που λαμβάνουν χώρα εντός των σφαγείων, οδηγούν στην παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων στερεών και υγρών αποβλήτων.

Τα χαρακτηριστικά και η σύνθεση των υπολειμμάτων ποικίλουν σημαντικά, καθώς εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό τόσο από τη λειτουργία του σφαγείου, όσο και από το βαθμό της επεξεργασίας στην οποία υπόκειται το παραγόμενο κρέας. Τα ζωικά υποπροϊόντα αποτελούνται από τα σώματα ή μέρη ζώων, καθώς και από προϊόντα ζωικής προέλευσης που δεν προορίζονται για κατανάλωση από τον άνθρωπο, είτε επειδή εκ της φύσεώς τους χαρακτηρίζονται ακατάλληλα για κατανάλωση, είτε λόγω έλλειψης αγοραστικής ζήτησης. Από τα παραπάνω υπολείμματα, ένα μέρος αξιοποιείται στη διατροφή ζώων, ενώ το υπόλοιπο χρήζει περαιτέρω επεξεργασίας για την ασφαλή τελική διάθεσή του.

Όσον αφορά στις επιπτώσεις στο οικοσύστημα, η μη ορθή διαχείριση των υπολειμμάτων προκαλεί σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα που οφείλονται τόσο στην οργανική ρύπανση που προκαλούν, όσο και στο μικροβιακό φορτίο που μεταφέρουν. Για το λόγο αυτό πολλές διαφορετικές μέθοδοι για τη διάθεση των αποβλήτων σφαγείου έχουν προταθεί, συμπεριλαμβανομένης της αποτέφρωσης, της αερόβιας επεξεργασίας, της αδρανοποίησης, της αλκαλικής υδρόλυσης και της αναερόβιας χώνευσης (Μουκαζής, 2017).

Η αποτέφρωση συχνά αποτελεί τον πιο διαδεδομένο τρόπο διαχείρισης των υπολειμμάτων σφαγείου. Πρόκειται για μια θερμική μέθοδο που επιτρέπει την επεξεργασία ζωικών υποπροϊόντων και διεξάγεται σύμφωνα με τις διατάξεις του Ευρωπαϊκού Κανονισμού 142/2011/EK, ο οποίος προβλέπει ως ελάχιστη θερμοκρασία λειτουργίας τους 850 °C. Από τη διαδικασία της αποτέφρωσης παράγεται η υπολειμματική τέφρα, η οποία είναι απαλλαγμένη από οργανικές ουσίες και από το επικίνδυνο μικροβιακό φορτίο. Η εναπομένουσα τέφρα προέρχεται κυρίως από καύση οστών και περιέχει μεγάλη ποσότητα φωσφορικών και ασβεστίου. Εκτιμάται ότι παράγονται 100-320 kg τέφρας από έναν τόνο υπολειμμάτων (Coutand et al, 2008).



Εικόνα 10. Υπολειμματική τέφρα σφαγείων

Γενικά η υπολειμματική τέφρα δεν αποτελεί τοξικό απόβλητο, αλλά η τύχη και η αξιοποίησή της αποτελεί μείζον περιβαλλοντικό ζήτημα. Τα τελευταία χρόνια η επιστημονική κοινότητα έχει στραφεί προς την αναζήτηση εναλλακτικών λύσεων αξιοποίησης της υπολειμματικής τέφρας στην προσπάθεια να μειωθούν οι ποσότητες που προορίζονται προς υγειονομική ταφή (Μουκαζής, 2017).

2.2.2. Απορροφητές μικροκυμάτων με βάση τον άνθρακα

Τα ανθρακούχα υλικά όπως ο άνθρακας, ο ενεργός άνθρακας (AC), ο γραφίτης, ο οπτάνθρακας και το καρβίδιο του πυριτίου (SiC) είναι υλικά τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως απορροφητές μικροκυμάτων. Η διηλεκτρική απώλεια εφαιτομένης των περισσότερων υλικών με βάση τον άνθρακα είναι υψηλότερη από αυτήν της βιομάζας, υποδεικνύοντας ότι η προσθήκη τους μπορεί να παρέχει ταχύτερη θέρμανση και επαρκή θερμοκρασία σε χαμηλότερη ισχύ μικροκυμάτων από ό,τι χωρίς την παρουσία τους στο σύστημα (Li et al., 2016).

Οι απορροφητές αυτοί είναι πολύ πιο εύκολο να αναμιχθούν με τη βιομάζα και να σχηματίσουν πιο ομοιόμορφο μίγμα, σε σύγκριση με τους μεταλλικούς, κυρίως λόγω της παρόμοιας πυκνότητας, μεγέθους και κατανομής μεγέθους, ιδιοτήτων σχήματος και αφομοίωσης με τη βιομάζα. Ως εκ τούτου, η μεταφορά θερμότητας, η θερμοκρασία του αντιδραστήρα και ο ρυθμός θέρμανσης βελτιώνονται οδηγώντας σε καλύτερη απόδοση της πυρόλυσης της βιομάζας (Li et al., 2016).

Οι απορροφητές αυτοί δε δημιουργούν πρόσθετα προβλήματα σχετικά με τη μεταχείριση ή την απόρριψη τους. Στην πραγματικότητα, τα παραγόμενα

εξανθρακώματα από πυρόλυση βιομάζας μπορούν να ανακυκλωθούν στον αντιδραστήρα ως οικονομικοί και αποδοτικοί απορροφητές (Li et al., 2016).

2.2.2.1. Ενεργός άνθρακας

Ο ενεργοποιημένος άνθρακας είναι ένα ανθρακούχο, εξαιρετικά πορώδες απορροφητικό μέσο που έχει μια σύνθετη δομή αποτελούμενη κυρίως από άτομα άνθρακα. Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες κατασκευάζονται από διάφορες ανθρακούχες πρώτες ύλες, όπως τύρφη, σκληρό και μαλακό ξύλο, λιγνίτη, ασφαλούχος άνθρακας, ελαιοπυρήνες και διατίθενται κυρίως σε τρεις μορφές, δηλαδή σκόνη, κόκκους και προϊόντα συγκεκριμένου σχήματος, ενώ κάθε μορφή διατίθεται σε πολλά μεγέθη. Με βάση την εφαρμογή και τις απαιτήσεις, συνιστάται μια συγκεκριμένη μορφή και μέγεθος.



Εικόνα 11. Μορφές ενεργού άνθρακα (www.stroumboulis.gr)

Τα ανθρακούχα υλικά μπορούν να ενεργοποιηθούν με δυο μεθόδους: φυσική ενεργοποίηση και χημική ενεργοποίηση. Η φυσική ενεργοποίηση πραγματοποιείται με τη βοήθεια αερίων ή μίγμα αυτών όπως για παράδειγμα άζωτο, ατμό, διοξείδιο του άνθρακα, χωρίς την παρουσία καταλύτη. Η χημική ενεργοποίηση περιλαμβάνει ένα στάδιο προεργασίας όπου το υλικό αναμιγνύεται με κάποια χημική ουσία πριν τη διαδικασία της ενεργοποίησης. Τα χημικά που χρησιμοποιούνται συνήθως για την συγκεκριμένη προεργασία είναι τα H_3PO_4 , KOH , NaOH , H_2SO_4 , ZnCl_2 (Λαζαρίδης, 2012).

Το εγγενές δίκτυο πόρων στη δομή πλέγματος ενεργοποιημένων ανθράκων επιτρέπει την απομάκρυνση των ακαθαρσιών από αέρια και υγρά μέσα, μέσω ενός μηχανισμού που αναφέρεται ως προσρόφηση. Οι εφαρμογές στην υγρή φάση περιλαμβάνουν την επεξεργασία πόσιμου νερού, υπόγειων υδάτων,

αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, αποχρωματισμό γλυκαντικών και λοιπές εφαρμογές συμπεριλαμβανομένων των χημικών διεργασιών. Μόνο το 20% του ενεργού άνθρακα χρησιμοποιείται για εφαρμογές στην αέρια φάση. Οι εφαρμογές αυτές περιλαμβάνουν τον καθαρισμό του αέρα, τον έλεγχο εκπομπών αερίων, την κατασκευή φίλτρων τσιγάρων κ.α.

Τα ανθρακούχα υλικά όπως ο ενεργός άνθρακας είναι επίσης πολύ καλοί απορροφητές μικροκυμάτων λόγω της υψηλής ικανότητάς τους να αφομοιώνουν τα μικροκύματα και να μεταφέρουν τη θερμότητα στην περιβάλλουσα μάζα του δείγματος. Αυτό το χαρακτηριστικό του άνθρακα του επιτρέπει να μετασχηματίζεται μέσω της θέρμανσης μικροκυμάτων σε νέους άνθρακες με προσαρμοσμένες ιδιότητες οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν και αυτοί στη συνέχεια ως απορροφητές μικροκυμάτων (Yerrayya et al., 2018).

2.3 Συν-πυρόλυση αποβλήτων

Η συν-πυρόλυση αποβλήτων είναι μια πολλά υποσχόμενη και αποτελεσματική τεχνολογία διαχείρισης αποβλήτων. Πρόκειται για μια μέθοδο ικανή να μειώσει σημαντικά τον όγκο των αποβλήτων, καθώς αξιοποιεί περισσότερα απόβλητα ως πρώτη ύλη, και κατά συνέπεια να περιορίσει το ποσοστό αποβλήτων που προορίζονται για υγειονομική ταφή. Συνεπώς, η συν-πυρόλυση θα μπορούσε να χρησιμεύσει ως αποτελεσματική και αποδοτική εναλλακτική μέθοδος διαχείρισης αποβλήτων προσφέροντας ασφαλή ενεργειακή ενίσχυση για το μέλλον (Suriapparao et al., 2018).

Η μέθοδος αυτή συνεπάγεται τη θερμική αποδόμηση ενός μίγματος δύο ή περισσότερων υλικών ως πρώτες ύλες, δημιουργώντας συνεργιστικά αποτελέσματα μεταξύ τους, με αποτέλεσμα την ποιοτική και ποσοτική αναβάθμιση. Η εν λόγω μέθοδος περιλαμβάνει ουσιαστικά τρία βασικά στάδια ή μηχανισμούς διεργασιών: προετοιμασία/προεπεξεργασία δείγματος, συν-πυρόλυση και συμπύκνωση. Σε πρώτο στάδιο, η διαδικασία απαιτεί την κατάλληλη προετοιμασία και προεπεξεργασία των υλικών τροφοδοσίας μετά τη συγκομιδή ή προμήθεια από τους προμηθευτές, κυρίως με ξήρανση και άλεση σε μικρά σωματίδια για την επίτευξη υψηλότερων ρυθμών θέρμανσης. Ο Bridgwater (2012) πρότεινε ότι η μέγιστη περιεκτικότητα σε υγρασία σε ξηρό υλικό πρώτης ύλης πριν από την πυρόλυση πρέπει να είναι περίπου 10% δεδομένου ότι η υψηλή υγρασία στην τροφοδοσία έχει ως αποτέλεσμα το έλαιο να έχει υψηλή περιεκτικότητα σε νερό.

Πολλές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στις τεχνικές της συν-πυρόλυσης ως αποτέλεσμα της απλότητας, της αποτελεσματικότητάς και της αποδοτικότητάς της στις διαδικασίες παραγωγής υγρών καυσίμων. Η τεχνική αυτή είναι πιο οικονομική από άλλες συμβατικές μεθόδους αναβάθμισης του ελαίου πυρόλυσης καθώς δεν απαιτεί διαλύτη, καταλύτη ή οποιαδήποτε ποσότητα υδρογόνου, η οποία μπορεί να κοστίσει ακόμη περισσότερο από το ίδιο το έλαιο. Επιπλέον, πρόκειται για μέθοδο η οποία δεν προσφέρει μόνο απλότητα στον σχεδιασμό και τις λειτουργίες της, αλλά είναι επίσης ικανή να παράγει έλαια υψηλής ποιότητας και ποσότητας σε συνθήκες μέτριας θερμοκρασίας και μικρού χρόνου παραμονής. Αρκετοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν τις συνεργιστικές επιδράσεις μεταξύ των συστατικών που αναμιγνύονται κατά τη διάρκεια της συν-πυρόλυσης περιλαμβάνοντας, μεταξύ άλλων, το είδος των υλικών, την αναλογία ανάμιξης τροφοδοσίας, την ταχύτητα θέρμανσης, τη διάρκεια της πυρόλυσης κ.α (Suriapparao et al., 2018).

2.3.1. Συν-πυρόλυση βιομάζας και πλαστικών αποβλήτων

Η συν-πυρόλυση ενός αποβλήτου οργανικής βάσης με ένα πλαστικό απόβλητο μπορεί να παράγει ένα θετικό συνεργιστικό αποτέλεσμα που οδηγεί σε καλύτερη απόδοση και ταυτόχρονα καλύτερες ιδιότητες προϊόντων πυρόλυσης. Τα προϊόντα της συν-πυρόλυσης της βιομάζας και των διάφορων πλαστικών αποβλήτων είναι το έλαιο, το στερεό υπόλειμμα και τα αέρια κλάσματα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες στις βιομηχανίες για την παραγωγή διάφορων πολύτιμων προϊόντων όπως χημικά, καύσιμα (για μεταφορές, θέρμανση και φωτισμό), λιπάσματα και υλικά τροποποίησης εδάφους (Suriapparao et al., 2018).

Τα πλαστικά προέρχονται από πετρελαιοειδή με υψηλά ποσοστά άνθρακα και υδρογόνου, γεγονός που τα χαρακτηρίζει, το έλαιο πυρόλυσης που προκύπτει με υψηλή τιμή θερμογόνου δύναμης. Μελέτες έχουν δείξει ότι η συν-πυρόλυση της βιομάζας με πολυμερή παράγει έλαιο του οποίου η σύνθεση είναι πολύ διαφορετική από εκείνη που προκύπτει από την μεμονωμένη πυρόλυση των συστατικών (Suriapparao et al., 2018). Τα πλαστικά με υψηλές περιεκτικότητες υδρογόνου, περίπου 14% κατά μάζα (π.χ. πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο), κατά τη διαδικασία πυρόλυσεως μπορούν να μεταφέρουν τη ρίζα του υδρογόνου στα οργανικά απόβλητα μέσω αντιδράσεων αρωματοποίησης. Η μεταφορά υδρογόνου θα μπορούσε να ενισχύσει τη διάσπαση των βαρύτερων υδρογονανθράκων των αποβλήτων σε ελαφρύτερους, χρήζοντας το προϊόν κατάλληλο για χρήση ως καύσιμο (Uzoejinwa et al., 2018). Επιπλέον, το γεγονός

ότι τα περισσότερα πλαστικά απόβλητα είναι απαλλαγμένα από οξυγόνο θα μπορούσε να οδηγήσει σε χαμηλότερη παραγωγή ανεπιθύμητων οξυγονωμένων παραπροϊόντων όπως όξινης πίσσας, λάσπης, NOx και SOx, παράγοντας έτσι ένα δυνητικά «καθαρότερο» καύσιμο προϊόν (Mahari et al., 2018).

Η συν-πυρόλυση της βιομάζας με πλαστικά απόβλητα παράγει επίσης βελτιωμένο εξανθράκωμα και αέρια. Το εξανθράκωμα που προκύπτει από την συν πυρόλυση βιομάζας με πλαστικά απόβλητα είναι κατά κύριο λόγο ένα πλούσιο σε άνθρακα υλικό το οποίο περιέχει σχεδόν όλες τις ανόργανες ενώσεις των ακατέργαστων αποβλήτων, καθώς και μια σημαντική ποσότητα των συμπυκνωμένων παραπροϊόντων που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης (Choi et al., 2014). Σύμφωνα με τους Widiyannita et al. (2016) η θερμογόνος δύναμη του εξανθρακώματος από συν-πυρόλυση των βιοαποδομήσιμων και μη αποβλήτων είναι περίπου 34 MJ/kg, η οποία είναι συγκρίσιμη με αυτή ενός τυπικού άνθρακα. Επιπλέον, οι Paradela et al. (2009) ανέφεραν ότι τα στερεά προϊόντα από την πυρόλυση μίγματος βιομάζας και πλαστικών αποβλήτων είχαν υψηλότερες τιμές θερμογόνου δύναμης από αυτές ορισμένων ανθράκων, με αποτέλεσμα τα προϊόντα αυτά να μπορούν να καούν παρέχοντας ενέργεια για τη διαδικασία πυρόλυσης, να μεταποιηθούν σε ενεργό άνθρακα ή να χρησιμοποιηθούν για άλλους σκοπούς.

Αφετέρου, η σύνθεση των παραγόμενων αερίων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από εκείνη της χρησιμοποιούμενης πρώτης ύλης. Για παράδειγμα, τα αέρια πυρόλυσης ξυλώδους βιομάζας αποτελούνται από CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄, C₃H₆ και μικρές ποσότητες άλλων υδρογονανθράκων. Ωστόσο η σύνθεση των αερίων που προκύπτουν από την πυρόλυση πλαστικών βρέθηκε να είναι διαφορετική ανάλογα με τον τύπο πλαστικών. Οι Williams & Williams (2018) μελέτησαν την πυρόλυση HDPE, LDPE, PP, PS, PVC και διαπίστωσαν ότι η κύρια σύνθεση του αερίου προϊόντος ήταν H₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆, C₄H₁₀ και C₄H₈ και για πλαστικό PET, CO και CO₂. Η παρουσία υδροχλωρίου παρατηρήθηκε υψηλή μόνο για την πυρόλυση του PVC.

Εν τούτοις, παρά τα πολυάριθμα πλεονεκτήματά της, η διαδικασία συν-πυρόλυσεως της βιομάζας και των πλαστικών απορριμμάτων έχει και ένα πλήθος μειονεκτημάτων. Ένα από τα μειονεκτήματα που παρουσιάζεται είναι ότι το υγρό προϊόν που εξάγεται μετά τη διαδικασία πυρόλυσης εξακολουθεί να μην είναι τόσο σταθερό όσο το συμβατικό ντίζελ ή άλλα ορυκτά καύσιμα λόγω ορισμένων παραγόντων και ως εκ τούτου χρειάζεται να αναβαθμιστεί περαιτέρω πριν χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο (Bridgwater et al., 2012). Επίσης, ένα άλλο μειονέκτημα είναι ότι η θερμική αποσύνθεση των πλαστικών παράγει πολλά τοξικά αέρια και ειδικότερα η αποσύνθεση πλαστικού PVC διευκολύνει τον σχηματισμό και την απελευθέρωση χλωριωμένων υδρογονανθράκων όπως τα

φουράνια και οι διοξίνες, τα οποία μπορεί να είναι επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία. Συνεπώς, τα πλαστικά απόβλητα που περιέχουν χλώριο δεν είναι κατάλληλα να χρησιμοποιηθούν άμεσα για συν-πυρόλυση, χωρίς να υποστούν σωστή προεπεξεργασία αποχλωρίωσης με χρήση κατάλληλων ενώσεων όπως Fe_3O_4 , Fe_2O_3 και FeOOH , είτε για να απομακρυνθεί πλήρως είτε για να μειωθεί δραστηρικά στο ελάχιστο η περιεκτικότητα σε χλώριο (Martinez et al., 2014; Lopez-Urionabarrenechea et al., 2012). Ένα ακόμα μειονέκτημα είναι ότι κατά την πυρόλυση βιομάζας παράγονται αέρια όπως μεθάνιο, τα οποία είναι επιβλαβή για τη στιβάδα του όζοντος. Επίσης ένας επιπλέον παράγοντας, ο οποίος περιορίζει την ανάπτυξη της πυρόλυσης βιομάζας σε βιομηχανική κλίμακα αποτελεί το γεγονός ότι το ευρύ κοινό δεν γνωρίζει τα οφέλη της βιομάζας και δεν εκμεταλλεύεται τα απόβλητα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας. Για το λόγο αυτό πρέπει να καταβληθούν προσπάθειες ενημέρωσης του κοινού προκειμένου να γίνει κατανοητή η σημασία της ανάπτυξης της μεθόδου σε μεγάλη κλίμακα. Τέλος, το κόστος επένδυσης τείνει να περιορίζει την προώθηση της τεχνολογίας αυτής. Έτσι, αν η τεχνολογία πυρολύσεως πρόκειται να γίνει μια βιώσιμη πηγή ανανεώσιμης ενέργειας χρειάζονται ευνοϊκές πολιτικές και οικονομικές ενισχύσεις για να επιτευχθούν εμπορικές κλίμακες (Uzoejinwa et al., 2018).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Υλικά και μέθοδοι

3.1. Υλικά

Για τη διεξαγωγή της παρούσας εργασίας συλλέχθηκαν απόβλητα βιομάζας και πλαστικά απόβλητα. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν: υπολείμματα από φλούδες πορτοκαλιών (OP) και απόβλητα από πλαστικά δοχεία πολυπροπυλενίου (WP), μιας χρήσεως. Σκοπός της μελέτης αυτής ήταν η αξιολόγηση της δυνατότητας μετατροπής των υλικών αυτών σε εξανθράκωμα και έλαιο μέσω της συν-πυρόλυσής τους με μικροκύματα. Αρχικά, έγινε η διεξαγωγή των πειραμάτων πυρολύοντας σκέτη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, προκειμένου να εκτιμηθεί η τάση απορρόφησης των μικροκυμάτων. Στη συνέχεια, για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας επιλέχθηκαν τρεις απορροφητές μικροκυμάτων: ιπτάμενη τέφρα (FA), υπολειμματική τέφρα σφαγείων (SASH) και ενεργός άνθρακας (AC).

3.1.1. Προέλευση υλικών

Τα OP που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραματικών δοκιμών της παρούσας μελέτης αποτελούν το στερεό υπόλειμμα του πορτοκαλοστίφτη τύπου πρέσας. Τα OP, καθώς και τα WP μιας χρήσεως που επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν, προέρχονται από καταστήματα εστίασης στην περιοχή των Χανίων. Η FA προερχόταν από τον θερμοηλεκτρικό σταθμό καύσης λιγνίτη Καρδίας στην Κοζάνη, ενώ η SASH συλλέχθηκε από τη μονάδα αποτέφρωσης των Δημοτικών Σφαγείων Χανίων. Ο AC που χρησιμοποιήθηκε ήταν βιομηχανικής προέλευσης.

3.1.2. Συλλογή και προεπεξεργασία υλικών

Τα OP όπως και τα WP αφού συλλέχθηκαν σε πλαστικές σακούλες μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο όπου πραγματοποιήθηκε ο χειρωνακτικός τεμαχισμός των υλικών.

Τα OP τοποθετήθηκαν στον φούρνο ξήρανσης στους 105 ± 5 °C για 24 h προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία τους και στη συνέχεια αλέστηκαν στον μαχαιρόμυλο (“Pulverisette 19” της Fritsch) έως τελικής διαμέτρου ≤ 5 mm. Κατόπιν αποθηκεύτηκαν σε ερμητικά κλειστά πλαστικά σακουλάκια. Αντίστοιχα, μετά τον χειρωνακτικό τεμαχισμό τους τα WP τοποθετήθηκαν στον φούρνο ξήρανσης στους 60 ± 5 °C για 24 h για την απομάκρυνση της υγρασίας τους. Σε δεύτερη φάση αλέστηκαν στον μαχαιρόμυλο έως τελικής διαμέτρου ≤ 5 mm. Τέλος, αποθηκεύτηκαν σε ερμητικά κλειστά πλαστικά σακουλάκια.

Όλοι οι απορροφητές μικροκυμάτων τοποθετήθηκαν στον φούρνο ξήρανσης στους 105 ± 5 °C για 24 h προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία τους και στη συνέχεια έγινε η αποθήκευσή τους σε πλαστικά δοχεία με πώμα.

Πριν από κάθε πειραματική δοκιμή πυρόλυσης γινόταν προσθήκη της ανάλογης ποσότητας απιονισμένου νερού στην ξηρή βιομάζα για την ανάκτηση υγρασίας σε ποσοστό 10%, όπως προτείνεται από τον Bridgwater (2012). Στη συνέχεια λάμβανε χώρα η ομογενοποίηση των δειγμάτων προκειμένου να δημιουργηθεί ένα ομοιόμορφο μίγμα.

3.1.3. Χαρακτηρισμός αρχικών υλικών

Τα OP και τα WP χαρακτηρίστηκαν ως προς την περιεχόμενη υγρασία, την τέφρα, την πτητική ύλη, καθώς και την περιεκτικότητά τους σε μόνιμο άνθρακα. Επίσης, για τα υλικά αυτά έγινε στοιχειακή ανάλυση (CHNS/O) και μέσω αυτής προσδιορίστηκε και η θερμογόνος δύναμη (HHV). Για τα παραπάνω δύο υλικά πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA), καθώς και ανάλυση FT-IR (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy). Τα OP χαρακτηρίστηκαν επιπλέον ως προς τη σύστασή τους σε μη διαλυτές ίνες (Crude Fibres) και προσδιορίστηκε η συγκέντρωση μετάλλων (ICP-MS).

Για τις δυο τέφρες που χρησιμοποιήθηκαν ως απορροφητές μικροκυμάτων πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση με φασματομετρία φθορισμού ακτινών X (XRF) σε δείγμα που προέκυψε μετά από την πραγματοποίηση της δοκιμής απώλειας πύρωσης (LOI), καθώς και θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA). Τέλος, για τον βιομηχανικό ενεργό άνθρακα πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA).

3.1.4. Χαρακτηρισμός ελαίου και εξανθρακώματος

Το εξανθράκωμα που προέκυψε μετά από κάθε πειραματική δοκιμή πυρόλυσης χαρακτηρίστηκε ως προς την περιεχόμενη τέφρα, την πτητική ύλη καθώς και την περιεκτικότητά του σε μόνιμο άνθρακα. Επίσης, πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση (CHNS/O) και μέσω αυτής προσδιορίστηκε η θερμογόνος δύναμη (HHV). Επιπλέον για τα υλικά αυτά πραγματοποιήθηκε ανάλυση FT-IR και τέλος προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των μετάλλων (ICP-MS).

Για το κλάσμα ελαίου που συλλέχθηκε στον συμπυκνωτή πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση (CHNS/O) και μέσω αυτής προσδιορίστηκε η θερμογόνος δύναμη (HHV).

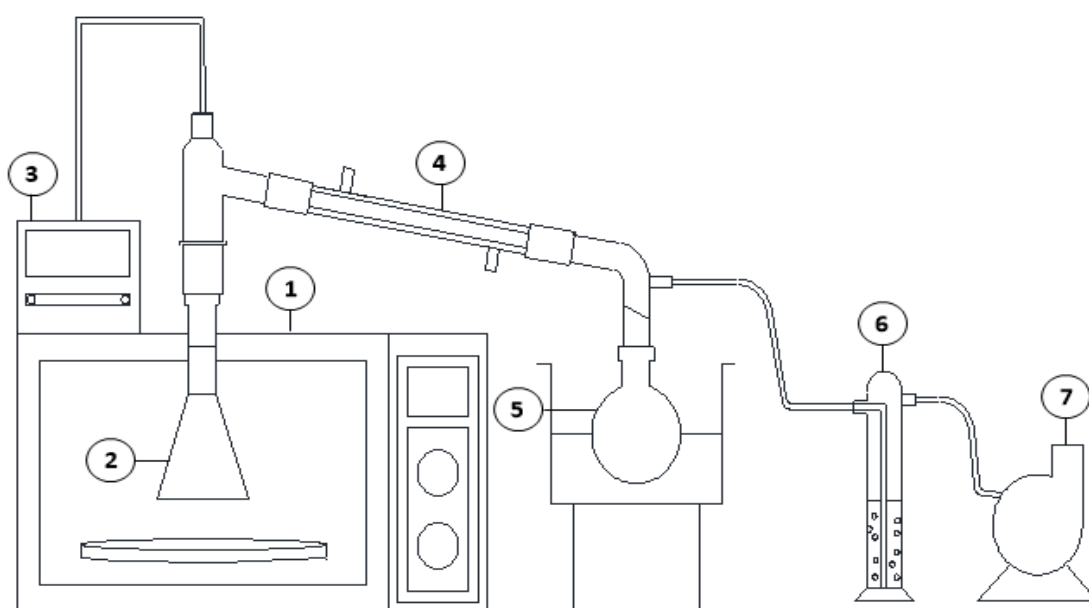
Η σύνθεση των αερίων πυρόλυσης που προέκυψαν από τη μελέτη αυτή δεν εξετάστηκε αφού ο κύριος στόχος αυτής της μελέτης ήταν να εκτιμηθεί η παραγωγή ελαίου και εξανθρακώματος από τη διαδικασία πυρόλυσης.

3.2. Πειραματική διαδικασία

Τα πειράματα πυρόλυσης με χρήση μικροκυμάτων πραγματοποιήθηκαν σε τροποποιημένο οικιακό φούρνο μικροκυμάτων (SEVERIN-7808). Ο φούρνος είχε τροποποιηθεί με διάτρηση μιας οπής στην οροφή του, προκειμένου να συλλέγονται τα αέρια πυρόλυσης κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Η διεργασία, λάμβανε χώρα σε αντιδραστήρα ονομαστικού όγκου 250 mL, μονωμένου με εργαστηριακό υαλοβάμβακα, στον οποίο είχε εφαρμοστεί κατάλληλος προσαρμογέας, ώστε να είναι εφικτή η διοχέτευση των απαερίων στον συμπυκνωτή. Ο συμπυκνωτής στην έξοδό του συνδεόταν με την φιάλη συλλογής του συμπυκνώματος ονομαστικού όγκου 100 mL. Τα παραγόμενα αέρια, απομακρύνονταν διαμέσου του συμπυκνωτή, με τη βοήθεια αντλίας κενού, πριν την οποία παρεμβαλλόταν μια παγίδα απαερίων, με διάλυμα ακετόνης-εξανίου. Πριν από την έναρξη κάθε πειράματος, ολόκληρο το σύστημα, συμπεριλαμβανομένου του μίγματος αντίδρασης και της φιάλης συμπύκνωσης καθαριζόταν πλήρως με αέριο N_2 με ροή 1 L min^{-1} , για δημιουργία αδρανούς περιβάλλοντος. Η παρακολούθηση της θερμοκρασίας του μίγματος της αντίδρασης πραγματοποιούνταν με χρήση θερμοστοιχείου τύπου k της Greisinger GTF1200, ικανό για πραγματοποίηση μετρήσεων στο θερμοκρασιακό εύρος -200-1150 °C.

Μία από τις σημαντικότερες προκλήσεις στην πυρόλυση μικροκυμάτων είναι η

ακριβής μέτρηση της θερμοκρασίας. Συμβατικά θερμοστοιχεία, αισθητήρες με βάση την υπέρυθη ακτινοβολία και αισθητήρες οπτικών ινών έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της θερμοκρασίας σε αντιδραστήρες μικροκυμάτων. Πολύ λίγες μελέτες έχουν παρακολουθήσει τα προφίλ θερμοκρασίας του μίγματος αντίδρασης κατά τη διάρκεια πυρόλυσεως με τη βοήθεια μικροκυμάτων. Η μέτρηση της θερμοκρασίας κατά βάση πραγματοποιείται μετά την ολοκλήρωση κάθε πειραματικής δοκιμής. Συνεπώς, είναι λογικό να υπάρχει μεγάλη απόκλιση μεταξύ της ένδειξης του θερμοστοιχείου και της πραγματικής θερμοκρασίας που επιτεύχθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος.



Εικόνα 12. Πειραματική διάταξη. (1) Τροποποιημένος φούρνος μικροκυμάτων (2) Αντιδραστήρας (3) Θερμοστοιχείο τύπου K (4) Συμπυκνωτής (5) Συλλογή συμπυκνώματος (6) Παγίδα $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-C}_3\text{H}_6\text{O}$ (7) Αντλία κενού

Για τη διερεύνηση της επίδρασης του απορροφητή μικροκυμάτων, του χρόνου και της ισχύος ακτινοβολίας διεξήχθησαν δοκιμές σε διαφορετικές συνθήκες. Αρχικά 20 g βιομάζας και στη συνέχεια μίγμα βιομάζας με πολυπροπυλένιο (18 g:2 g) υποβλήθηκαν σε πυρόλυση μικροκυμάτων προκειμένου να εκτιμηθεί η τάση απορρόφησης των μικροκυμάτων. Παρατηρήθηκαν χαμηλές θερμοκρασίες και χαμηλή ελάττωση μάζας του αρχικού υλικού υποδεικνύοντας τη σημασία της προσθήκης του απορροφητή στη διαδικασία.

Σε κάθε δοκιμή τοποθετούνταν 20 g πρώτης ύλης με 4 g του εκάστοτε απορροφητή. Η αναλογία πρώτης ύλης και απορροφητή επιλέχθηκε βάσει βιβλιογραφίας, διότι συνδύαζε τη μικρότερη ποσότητα απορροφητή με την καλύτερη ποιότητα ελαίου. Στα πειράματα συν-πυρόλυσης της βιομάζας με το

πολυμερές δοκιμάστηκαν οι αναλογίες 10 g:10 g, 10 g:5 g, 18 g:2 g. Εν τέλει, επιλέχθηκε η τελευταία, διότι επιτυγχανόταν υψηλότερη θερμοκρασία πυρόλυσης και κατά συνέπεια καλύτερη επεξεργασία του υλικού.

Μετά το τέλος κάθε πειράματος ζυγίζονταν η κωνική φιάλη με το στερεό υπόλειμμα και η φιάλη του συμπυκνώματος με το έλαιο. Κατόπιν, η ποσότητα ελαίου διαπερνούσε στήλη, ενεργοποιημένου θειικού νατρίου (Na_2SO_4) προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία του δείγματος. Η ενεργοποίηση του Na_2SO_4 πραγματοποιήθηκε στους 400 °C για 4 h.

Η μάζα του εξανθρακώματος, του ελαίου μετρήθηκαν ενώ η μάζα των μη συμπυκνώσιμων αερίων υπολογίστηκε μέσω ισοζυγίου μάζας. Στα πειράματα που συμμετείχε απορροφητής μικροκυμάτων, από τη μάζα του υπολείμματος (εξανθράκωμα + απορροφητής) αφαιρέθηκε η απώλεια μάζας του απορροφητή που αντιστοιχούσε στην εκάστοτε θερμοκρασία πειράματος με τη βοήθεια των θερμοβαρυτομετρικών διαγραμμάτων.

3.3. Αναλυτικές μέθοδοι

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες αναλυτικές μέθοδοι.

3.3.1. Υγρασία, τέφρα, πτητική ύλη και μόνιμος άνθρακας

Ο προσδιορισμός της υγρασίας (Hd) στα προς επεξεργασία δείγματα διεξήχθη σύμφωνα με την μέθοδο E790-87 της American Society for Testing and Materials (ASTM) με την ακόλουθη διαδικασία: σε προζυγισμένα κεραμικά χωνευτήρια απαλλαγμένα από υγρασία τοποθετήθηκε γνωστή μάζα αντιπροσωπευτικού δείγματος και ακολούθησε ξήρανση σε φούρνο για 24 h στους 105 ± 5 °C για τη βιομάζα και στους 60 ± 5 °C για τα πολυμερή. Κατόπιν, τα χωνευτήρια τοποθετήθηκαν σε περιβάλλον απαλλαγμένο από υγρασία (ξηραντήρας με silica gel), έως ότου αποκατασταθεί η θερμική ισορροπία και στη συνέχεια ζυγίστηκαν ξανά.

Έπειτα από την ξήρανσή τους, τα υλικά αλέστηκαν σε μαχαιρόμυλο (“Pulverisette 19” της Fritsch), ώστε τα σωματίδιά τους να έχουν μέγεθος μικρότερο από 500 μm και στη συνέχεια φυλάχτηκαν σε κλειστά δοχεία, για τη χρήση τους στα επόμενα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.

Για τον προσδιορισμό της τέφρας (Ash), υιοθετήθηκε η μέθοδος E830-87 της ASTM, σύμφωνα με την οποία 1 g του δείγματος τοποθετήθηκε σε πυρίμαχο χωνευτήριο και κάηκε στον κλίβανο σε θερμοκρασία 575°C για 1 h. Μετά την καύση το δείγμα μεταφέρθηκε στον ξηραντήρα μέχρι να αποκτήσει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια ζυγίστηκε εκ νέου.

Ο προσδιορισμός της της πτητικής ύλης (VM) έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο E897-88 της ASTM. Σε αυτή την περίπτωση 1 g καλά ομογενοποιημένου και ξηραμένου δείγματος τοποθετήθηκε σε προζυγισμένο χωνευτήριο το οποίο διέθετε καπάκι. Το χωνευτήριο τοποθετήθηκε στον κλίβανο σε θερμοκρασία 950 °C για 7 min. Έπειτα μεταφέρθηκε στον ξηραντήρα και στη συνέχεια ζυγίστηκε εκ νέου με το υπόλειμμα του δείγματος.

3.3.2. Στοιχειακή ανάλυση (CHNS/O)

Η στοιχειακή ανάλυση (elemental analysis) αποτελεί μέθοδο ποσοτικού προσδιορισμού του άνθρακα (C), του υδρογόνου (H), του αζώτου (N) και του θείου (S) ενός δείγματος, με τον προσδιορισμό του οξυγόνου να μπορεί να γίνει έμμεσα. Η ανάλυση βασίζεται στις αρχές της καύσης του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία (αστραπιαία καύση-flash combustion) σε περίσσεια οξυγόνου και στη διαδοχική οξείδωση και αναγωγή των απαερίων της καύσης. Μετά την καύση, τα αέρια εισέρχονται σε στήλη χρωματογραφίας όπου διαχωρίζονται και στη συνέχεια οδηγούνται στον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD), όπου ποσοτικοποιούνται. Ο ανιχνευτής TCD παράγει ένα μετρήσιμο ηλεκτρικό σήμα, ανάλογο της ποσότητας του στοιχείου που αναλύεται. Το ηλεκτρικό αυτό σήμα εμφανίζεται από το λογισμικό ανάλυσης ως μια κορυφή που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένο στοιχείο (π.χ. άνθρακας ή άζωτο). Η αποτύπωση που προκύπτει είναι το χρωματογράφημα, μέσω του οποίου υπολογίζεται ακολούθως το εμβαδόν της κάθε κορυφής, και χρησιμοποιώντας την κατάλληλη βαθμονόμηση γίνεται η ποσοτικοποίηση του κάθε στοιχείου. Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση αυτόματου στοιχειακού αναλυτή EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O.

Αναφέρεται συνοπτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε. Τα ξηρά υλικά αφού κονιορτοποιηθούν με τη χρήση μαχαιρόμυλου στη συνέχεια λειοτριβούνται σε ιγδίο αχάτη, για τη μείωση του σωματιδιακού μεγέθους τους και την καλύτερη ομογενοποίησή τους. Έστερα, μικρή ποσότητα υλικού τοποθετείται σε προζυγισμένη κάψουλα κασσίτερου που στη συνέχεια συμπιέζεται με τη βοήθεια λαβίδων. Τέλος, η κάψουλα ζυγίζεται και τοποθετείται στο δειγματολήπτη του οργάνου. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης επεξεργάζονται με το λογισμικό Callidus 4.1. και εκφράζονται σε ποσοστό % επί ξηρού βάρους.

Η στοιχειακή ανάλυση πραγματοποιήθηκε στα αρχικά δείγματα, καθώς και στο στερεό υπόλειμμα που προέκυψε μετά την πυρόλυση.

3.3.3. Θερμογόνος δύναμη

Ως θερμογόνος δύναμη ενός οργανικού αποβλήτου ορίζεται η θερμότητα (θερμική ενέργεια) που εκλύεται όταν αυτό καίγεται πλήρως. Ο προσδιορισμός της θερμογόνου δύναμης των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση της εξίσωσης των Channiwala και Parikh (Channiwala & Parikh al., 2002).

Αντίστοιχα ο προσδιορισμός της θερμογόνου δύναμης του ελαίου που συλλέχθηκε μετά από κάθε πειραματική δοκιμή πραγματοποιήθηκε με χρήση της εξίσωσης των Milnel et al., (1990).

3.3.4. Μη διαλυτές ίνες (Crude Fibres)

Ο χαρακτηρισμός των ινών έγινε με τη μέθοδο που προτείνεται από τους Fernández-Cegrí et al. (2012) κατά την οποία γίνεται προσδιορισμός του ποσοστού μη διαλυτών ινών NDF (Neutral Detergent Fiber) και ADF (Acid Detergent Fiber), καθώς και της λιγνίνης ADL (Acid Detergent Lignin).

Το ουδέτερο απορρυπαντικό παρασκευάζεται από 30 g/L Sodium Dodecyl Sulphate ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$), 18.6 g/L Ethylenediaminetetraacetic Acid Disodium Salt 2-hydrate ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 6.8 g/L di-Sodium tetra-Borate 10-hydrate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 4.6 g/L di-Sodium Hydrogen Phosphate anhydrous (Na_2HPO_4) και 10 mL/L Triethylene Glycol ($\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). Το όξινο απορρυπαντικό αποτελείται από ένα διάλυμα συγκέντρωσης 2% N-acetyl-N,N,N-trimethyl ammonium bromide ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) σε διάλυμα H_2SO_4 1 N.

Κατά τον προσδιορισμό των ινών NDF 1 g ξηρού δείγματος μαζί με 100 mL διαλύματος ουδέτερου απορρυπαντικού, 1 g άνυδρου θειώδους νατρίου (Na_2SO_3) για την απομάκρυνση των πρωτεϊνών και 200 μL α -αμυλάσης (TDF-100A της Sigma–Aldrich) για την απομάκρυνση του αμύλου βράζονται για μια ώρα. Το διάλυμα διηθείται με φίλτρο (quantitative ashless filter paper). Στη συνέχεια, το στερεό υπόλειμμα ξεπλένεται με 100 mL βραστού απιονισμένου νερού και έπειτα με 50 mL ακετόνης. Ακολουθεί η ξήρανση του φίλτρου με το

στερεό υπόλειμμα σε φούρνο στους $105 \pm 5^\circ\text{C}$ για όλη τη διάρκεια της νύκτας και τέλος ζύγιση του υπολείμματος.

Για τον προσδιορισμό των ADF, 1 g δείγματος βράζεται για μια ώρα σε 100 mL διαλύματος όξινου απορρυπαντικού. Ακολουθεί διήθηση με φίλτρο (quantitative ashless filter paper) και ξέπλυμα του δείγματος πρώτα με 100 mL βραστό απιονισμένου νερού και έπειτα 50 mL ακετόνης. Ακολουθεί ξήρανση του φίλτρου σε φούρνο στους $105 \pm 5^\circ\text{C}$ για όλη τη διάρκεια της νύκτας και ζύγιση.

Τέλος, για τον προσδιορισμό των ADL, 250 mg δείγματος στο οποίο έχει προηγηθεί η ανάλυση των ADF, αναδεύεται για 3 h με 25 mL διαλύματος H_2SO_4 συγκέντρωσης 72% v/v. Το διάλυμα διηθείται με φίλτρο (glass fiber filter) και το στερεό υπόλειμμα ξεπλένεται με 100 mL απιονισμένου νερού. Έπειτα τοποθετείται στο φούρνο ξήρανσης στους $105 \pm 5^\circ\text{C}$ για όλη τη νύχτα και τέλος, ακολουθεί ζύγιση για τον προσδιορισμό των ινών ADL.

3.3.5. Προσδιορισμός συγκέντρωσης μετάλλων μέσω όξινης χώνευσης

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των κυριότερων μετάλλων στο αρχικό δείγμα, καθώς και στο στερεό υπόλειμμα που προέκυψε μετά την πυρόλυση, πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της φασματομετρίας μάζας επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS). Η μέθοδος, απαιτεί την διαλυτοποίηση του στερεού δείγματος, η οποία επιτυγχάνεται με τη χρήση κατάλληλων οξέων.

Η παραπάνω διαδικασία ονομάζεται όξινη χώνευση και ήταν η ακόλουθη: αρχικά, ζυγίστηκαν δείγματα ποσότητας περίπου 0.3 g το καθένα και τοποθετήθηκαν σε φυγοκεντρικά φιαλίδια με καπάκι. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 10 mL νιτρικού οξέος (HNO_3). Τα φιαλίδια, σφραγίστηκαν προσεκτικά και τοποθετήθηκαν σε τράπεζα ανάδευσης για 72 h προκειμένου να πραγματοποιηθεί η διαλυτοποίηση των μετάλλων. Τέλος, μετά την ολοκλήρωση της όξινης χώνευσης, ακολούθησε η αραίωση του δείγματος με υπερκάθαρο νερό και στη συνέχεια η διήθηση με φίλτρα 0.45 μm . Τέλος πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων στο ICP-MS.

3.3.6. Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση – TGA

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση ή θερμική βαρυμετρική ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis – TGA), είναι μια μέθοδος θερμικής ανάλυσης κατά την οποία επιτυγχάνεται μέτρηση της μεταβολής των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων συναρτήσει της αύξησης της θερμοκρασίας ή ως συνάρτηση του χρόνου. Η μεταβολή αυτή, οφείλεται στην απώλεια πτητικών στερεών ή υγρασίας, εξαιτίας της διάσπασης των δεσμών ή του σχηματισμού νέων προϊόντων.

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση, πραγματοποιήθηκε σε θερμοζυγό TGAX της εταιρείας Perkin-Elmer, και η διαδικασία ήταν η ακόλουθη: τοποθετήθηκε μικρή ποσότητα δείγματος σε ειδική κάψα, όπου ζυγίστηκε, αποθηκεύοντας στο πρόγραμμα το αρχικό βάρος. Η διαδικασία ξεκίνησε ρυθμίζοντας τη θερμοκρασία να ανεβαίνει με ρυθμό 10 °C/min έως ότου φτάσει τους 900°C, στους οποίους και παρέμεινε για 10 λεπτά. Τέλος, ακολούθησε ψύξη μέχρι την θερμοκρασία δωματίου. Για τη διαδικασία της πυρόλυσης το αέριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το άζωτο.

Τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης κατά την πυρόλυση αποτυπώθηκαν σε θερμογραφήματα. Τα θερμογραφήματα είναι διαγράμματα τα οποία απεικονίζουν την μάζα του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου ανάλυσης. Στη συγκεκριμένη εργασία τα θερμογραφήματα που δημιουργήθηκαν για την απεικόνιση των αποτελεσμάτων της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης ήταν διαγράμματα DTG, δηλαδή ο ρυθμός μεταβολής της μάζας, στον άξονα-y, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (°C), στον άξονα-x.

3.3.7. FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

Η υπέρυθη φασματοσκοπία παρέχει πληροφορίες για τη χημική σύσταση των οργανικών υλικών, καθώς και για την δομή των χαρακτηριστικών ομάδων που απαντώνται στα δείγματα που αναλύονται. Πρόκειται για μία τεχνική μέτρησης για τη συλλογή των υπέρυθρων φασμάτων στην οποία, αντί να καταγράφεται το ποσό της ενέργειας που απορροφάται για διαφορετικές συχνότητες της ακτινοβολίας, το φως IR οδηγείται στο δείγμα αφού πρώτα διαμορφωθεί μέσω ενός συμβολομέτρου. Ένα μέρος από την υπέρυθη ακτινοβολία απορροφάται από το δείγμα και ένα άλλο το διαπερνάει (μετάδοση). Το φάσμα που προκύπτει

αντιπροσωπεύει τη μοριακή απορρόφηση και μετάδοση, δημιουργώντας ένα μοναδικό μοριακό αποτύπωμα του δείγματος. Οι πληροφορίες που μπορεί να παρέχει είναι :

- Ο εντοπισμός άγνωστων υλικών
- Ο προσδιορισμός της ποιότητας ή της συνοχής ενός δείγματος
- Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των συστατικών σε ένα μίγμα

Στην παρούσα εργασία αναλύθηκαν τα υπολείμματα πορτοκαλιών, τα πλαστικά απόβλητα και τα εξανθρακώματα. Τα δείγματα πρώτα είχαν υποστεί ξήρανση για 24 h. Αρχικά ζυγίστηκαν 100 mg φασματοσκοπικώς καθαρού KBr και 1 mg από το εκάστοτε προς ανάλυση δείγμα, ακολούθως το κάθε δείγμα λειοτριβήθηκε. Έπειτα, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε πρέσα όπου τους ασκήθηκε πίεση για 1 min δημιουργώντας με τον τρόπο αυτό ένα δισκίο. Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό, μοντέλο Perkin – Elmer system 1000.

3.3.8. Απώλεια πύρωσης (LOI)

Η δοκιμή απώλειας πύρωσης LOI (Loss on Ignition) έχει σχεδιαστεί για να μετρά την ποσότητα υγρασίας ή ξένες προσμίξεις που χάνονται όταν το δείγμα φλέγεται κατά τις συνθήκες που έχουν οριστεί. Συγκεκριμένα, αποτελεί την επί τοις εκατό απώλεια βάρους του δείγματος επί του αρχικού ξηρού βάρους μετά την καύση του.

Για τον προσδιορισμό της απώλειας πύρωσης της FA και της SASH σφαγείων χρησιμοποιήθηκε μικρή ποσότητα στερεού δείγματος που είχε υποστεί ξήρανση στους 105 ± 5 °C. Η ποσότητα αυτή τοποθετήθηκε σε κάψα πορσελάνης και ζυγίστηκε. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκε στον κλίβανο, ο οποίος τέθηκε σε λειτουργία για 2 h στους 1050 °C. Έπειτα το τέλος του χρονικού αυτού διαστήματος, το σκεύος αφαιρέθηκε με λαβίδα και διατηρήθηκε υπό συνθήκες έλλειψης υγρασίας. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ζύγιση της κάψας.

3.3.9. Φασματομετρία φθορισμού ακτινών X - XRF

Η μέθοδος φθορισμού ακτινών X είναι μία μη καταστροφική μέθοδος που επιτρέπει την ανάλυση στερεών και υγρών σωμάτων. Το δείγμα ακτινοβολείται με μία δέσμη ακτινών X που προκαλεί την εκπομπή «δευτερογενών» ακτινών X που χαρακτηρίζονται φθορίζουσες (fluorescent). Η ενέργεια ή τα μήκη κύματος των εκπεμπόμενων ακτινών X χρησιμοποιούνται για να αναγνωριστούν

τα χημικά στοιχεία που υπάρχουν στο υπό ανάλυση δείγμα, ενώ οι συγκεντρώσεις των στοιχείων καθορίζονται από την ένταση των ακτίνων X. Η υψηλή διακριτική ικανότητα και ο προσδιορισμός πολλών χημικών στοιχείων αποτελούν τα κυριότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου. Θεωρητικά, μπορούν να προσδιοριστούν όλα τα στοιχεία εκτός από το υδρογόνο και το ήλιο.

Η φασματομετρία φθορισμού ακτίνων-X φθορισμού (XRF) βασίζεται στην αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης. Τα άτομα του δείγματος δέχονται ακτίνες X υψηλής ενέργειας, μεγαλύτερης από αυτή του δεσμού ηλεκτρονίων, απόρροια του οποίου καθίσταται η μετακίνηση ηλεκτρονίων από τις εσωτερικές στις εξωτερικές στοιβάδες. Ηλεκτρόνια εξωτερικών στοιβάδων καλύπτουν στη συνέχεια τις κενές θέσεις που δημιουργούνται. Κατά τη μετακίνηση αυτή των ηλεκτρονίων, γίνεται εκπομπή ακτίνων-X όπου ορίζεται ως δευτερογενής ακτινοβολία (Περδικάτης και Πεντάρη, 2008).

Με την φασματομετρία φθορισμού ακτίνων-X προσδιορίστηκαν τα κύρια στοιχεία της ιπτάμενης τέφρας. Αρχικά τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ με στόχο να χάσουν την υγρασία τους και στη συνέχεια λειοτριβήθηκαν 5g. Τελικά το δείγμα οδηγήθηκε σε όργανο ανάλυσης XRF. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το αυτοματοποιημένο σύστημα φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων X διασκορπιζόμενης ενέργειας, της Bruker, Model: S2 Ranger-energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (EDXRF).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Επεξεργασία δεδομένων

4.1. Υγρασία, τέφρα, πτητική ύλη και μόνιμος άνθρακας

Το ποσοστό υγρασίας (Hd), τέφρας (Ash) καθώς και η ποσοστιαία περιεκτικότητα των δειγμάτων σε πτητική ύλη (VM) και μόνιμο άνθρακα (FC) υπολογίστηκαν μέσω των παρακάτω εξισώσεων:

$$Hd (\%) = \frac{W_{in} - W_{fin}}{W_{in}} * 100$$

Όπου: W_{in} = η αρχική μάζα του δείγματος, (g)

W_{fin} = η τελική μάζα του δείγματος, μετά την ξήρανση (g)

$$Ash (\%) = \left(\frac{F - G}{W} \right) * 100$$

Όπου : F = η μάζα του χωνευτηρίου και της τέφρας, (g)

G = η μάζα του χωνευτηρίου, (g)

W = η αρχική μάζα του δείγματος, (g)

$$VM (\%) = \left(\frac{A - B}{A} \right) * 100$$

Όπου : A = η αρχική μάζα του δείγματος, (g)

B = η τελική μάζα του δείγματος, (g)

$$FC (\%) = 100 - Ash (\%) - VM (\%)$$

Όπου : $Ash (\%)$ = ποσοστιαία περιεκτικότητα σε τέφρα

$VM (\%)$ = ποσοστιαία περιεκτικότητα σε πτητική ύλη

4.2. Θερμογόνος δύναμη

Δεδομένου ότι η θερμογόνος δύναμη εξαρτάται από τη στοιχειακή σύνθεση των δειγμάτων, οι Channiwala και Parikh αναπτύξαν την παρακάτω σχέση για τον υπολογισμό της:

$$HHV = 0.349C + 1.1783H + 0.1005S - 0.1034O - 0.0015N - 0.0211Ash \text{ (MJ/kg)}$$

Όπου C,H,S,O,N και Ash αντιπροσωπεύουν τα ποσοστά μάζας σε ξηρή βάση του άνθρακα, υδρογόνου, θείου, οξυγόνου, άζωτου και τέφρας αντίστοιχα (Channiwala & Parikh al., 2002).

Οι Milne et al., (1990) ανέπτυξαν την παρακάτω σχέση για τον υπολογισμό της θερμογόνου δύναμης των ελαίων που προκύπτουν από τη διεργασία της πυρόλυσης:

$$HHV = 338.2C + 1442.8(H - \frac{O}{8}) \text{ (KJ/kg)}$$

Να προστεθεί ότι ο προσδιορισμός του οξυγόνου έγινε έμμεσα μέσω της εξίσωσης:

$$O (\%) = (100 - Τέφρα)(\%) - C(\%) - H(\%) - N(\%) - S(\%)$$

4.3. Μη διαλυτές ίνες (Crude Fibres)

Για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας σε μη διαλυτές ίνες NDF, ADF και ADL χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες σχέσεις:

$$\%NDF = \frac{m}{m_{\text{δείγματος}}} \cdot 100$$

$$\%ADF = \frac{m}{m_{\text{δείγματος}}} \cdot 100$$

$$\%ADL = \frac{m * \%ADF}{m_{ADF}} \cdot 100$$

Όπου:

$\%NDF$ = το ποσοστό των μη διαλυτών ινών σε ουδέτερο απορρυπαντικό

m = η μάζα του δείγματος που παρέμεινε στο φίλτρο (g)

$m_{\text{δείγματος}}$ = η αρχική μάζα του δείγματος (g)

$\%ADF$ = το ποσοστό των μη διαλυτών ινών σε όξινο απορρυπαντικό

$\%ADL$ = το ποσοστό της μη διαλυτής λιγνίνης

m_{ADF}

= η μάζα δείγματος που συλλέχτηκε μετά τον προσδιορισμό ADF (g)

4.4. Απώλεια πύρωσης (LOI)

Ο υπολογισμός της LOI των τεφρών δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$LOI\% = \left(\frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} \right) * 100$$

Όπου :

W_{in} = αρχικό βάρος δείγματος σε (g)

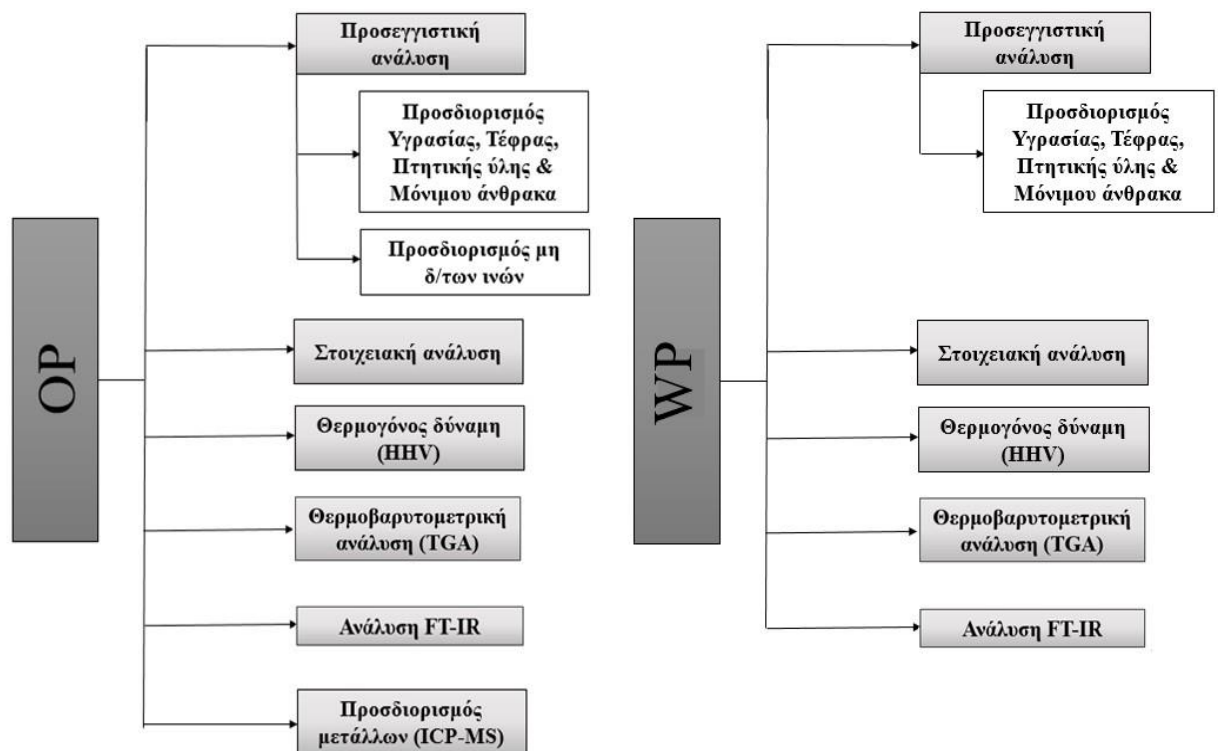
W_{out} = τελικό βάρος δείγματος μετά την ξήρανση σε (g)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Αποτελέσματα

5.1. Χαρακτηρισμός υλικών

5.1.1. Χαρακτηρισμός υπολειμμάτων χυμοποίησης και πλαστικών αποβλήτων



Από την διαδικασία χαρακτηρισμού των ακατέργαστων υλικών προέκυψαν τα δεδομένα που αναφέρονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά ακατέργαστων υλικών

Πρώτες ύλες	OP	WP
Προσεγγιστική ανάλυση		
Hd (%)*	76.8	0.1
Ash (%)	3.4	1.4
VM (%)	78.5	97.5
FC (%)	17.9	0.8
Στοιχειακή ανάλυση		
C (%)	44.5	84.3
H (%)	7.8	14.3
N (%)	0.6	< DL
S (%)	< DL	< DL
O (%)	43.9	-
Θερμογόνος δύναμη		
HHV (MJ/kg)	19.9	45.9
Μη διαλυτές ίνες		
NDF (%)	17.3	-
ADF (%)	12.2	-
ADL (%)	2.6	-

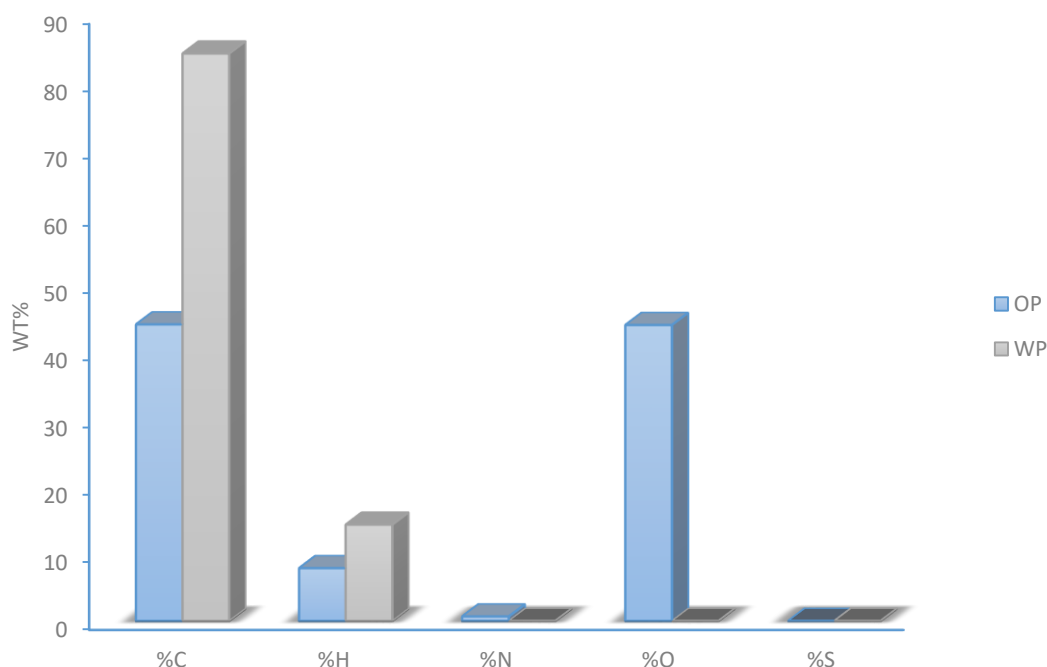
*Υγρή βάση

Χαρακτηριστικά ακατέργαστων υλικών

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των OP δείχνουν ότι ο άνθρακας (44.5%) και το οξυγόνο (43.9%) αντιπροσωπεύουν τα κύρια στοιχεία σύνθεσης των αποβλήτων αυτών. Το υδρογόνο (7.8%) και το άζωτο (0.6%) ανιχνεύθηκαν σε χαμηλά ποσοστά, ενώ η περιεκτικότητα σε θείο ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης του αναλυτή CHNS. Τα OP χαρακτηρίζονται επίσης από υψηλά ποσοστά VM (78.5%) και FC (17.9%) και από μικρές ποσότητες Ash (3.4%). Το υψηλό ποσοστό Hd των υπολειμμάτων αυτών δικαιολογείται λόγω του χυμώδους περιεχομένου τους. Η τιμή της θερμογόνου δύναμης (19.9 MJ/kg) των OP βρέθηκε πολύ κοντά στις τιμές τις βιβλιογραφίας (Aguilar et al., 2008).

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των WP δείχνουν ότι ο άνθρακας (84.3%) είναι το κύριο στοιχείο που υπάρχει στα απόβλητα αυτά, ενώ το υδρογόνο ανιχνεύθηκε με χαμηλότερα ποσοστά (14.3%). Τα στοιχεία άζωτο και θείο δεν ανιχνεύθηκαν στο προς ανάλυση δείγμα. Τα WP χαρακτηρίζονται επίσης από υψηλά ποσοστά VM (97.5%) και μικρά ποσοστά FC (0.8%) και Ash

(1.40%). Όπως αναμενόταν το ποσοστό Hd των WP ήταν πολύ χαμηλό (0.1%). Τέλος, τα απόβλητα WP χαρακτηρίζονται από υψηλή τιμή θερμογόνου δύναμης (45.8 MJ/kg) η οποία συμφωνεί με τις αντίστοιχες της βιβλιογραφίας (Xiao et al., 2007).



Γράφημα 1. Κατανομή των στοιχείων άνθρακα, υδρογόνου, αζώτου, θείου και οξυγόνου στα ακατέργαστα υλικά

Η σημαντικά υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα υποδηλώνει ότι τα απόβλητα αυτά μπορούν να επεξεργαστούν με σκοπό την παραγωγή προϊόντων με υψηλά ποσοστά άνθρακα. Τα OP χαρακτηρίζονται επίσης από υψηλά ποσοστά οξυγόνου. Τα χαρακτηριστικά αυτά μπορούν να αποδοθούν στα οξυγονωμένα οργανικά συστατικά που υπάρχουν στα υλικά βιομάζας, συγκεκριμένα στα λιγνοκυτταρινικά συστατικά που περιλαμβάνουν κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Τέλος, η απουσία θείου στα OP στα πλαστικά απόβλητα σε σύγκριση με την αντίστοιχη τιμή των ορυκτών καυσίμων (4.7%) υποδηλώνει πως η πιθανή τους χρήση ως ανανεώσιμα καύσιμα θα έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερες εκπομπές σε SO_x τα οποία προκαλούν ρύπανση και αλλαγή του κλίματος (Lam et al., 2016).

Το ποσοστό FC σε συνδυασμό με την υψηλή περιεκτικότητα άνθρακα στα απόβλητα αυτά επιβεβαιώνει τη δυνατότητα μετατροπής τους σε προϊόντα πλούσια σε άνθρακα όπως το εξανθράκωμα. Το υψηλό ποσοστό VM υποδηλώνει ότι μέσω των υπολειμμάτων αυτών μπορούν να ανακτηθούν χρήσιμα υγρά ή αέρια προϊόντα. Επιπλέον, το μικρό περιεχόμενο σε Ash θα

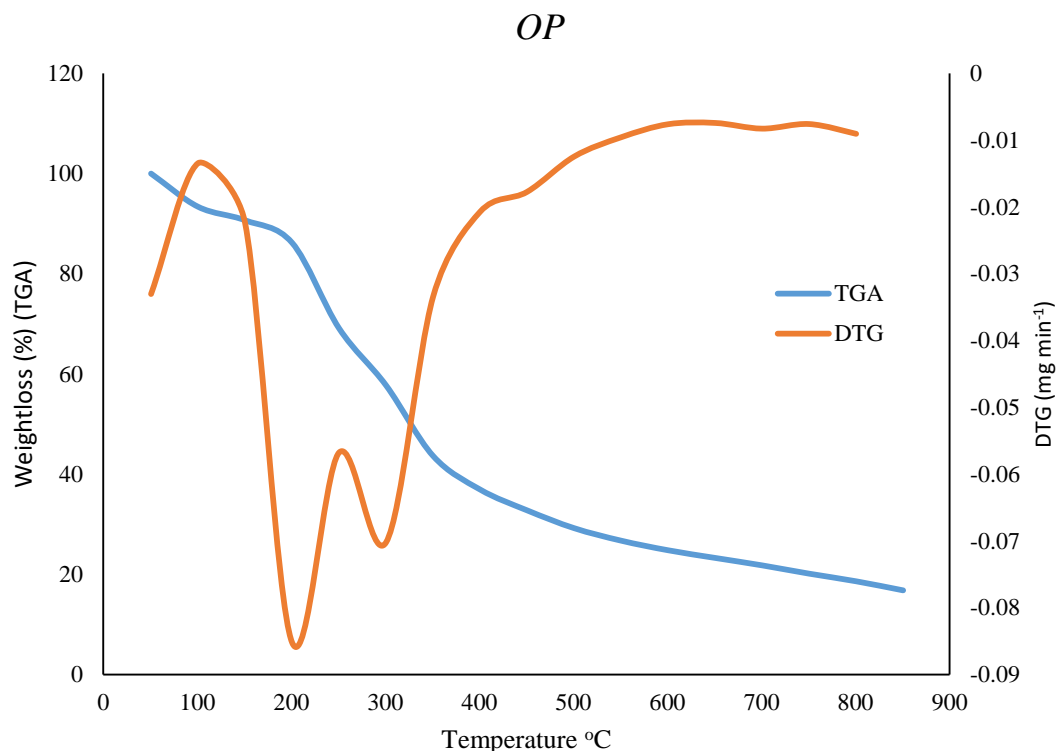
μπορούσε να περιλαμβάνει ανόργανες ενώσεις που περιέχουν χρήσιμα στοιχεία όπως Na, K, Al, Si και Mn τα οποία είναι δυνατόν να ανακτηθούν και να χρησιμοποιηθούν ως καταλυτικό υλικό. Τέλος, η τιμή της θερμογόνου δύναμης και των δυο αποβλήτων αποτελεί μια εξαιρετική παράμετρο, η οποία επιβεβαιώνει την δυνατότητα χρήσης τους ως ανανεώσιμα καύσιμα (Blanco et al, 2013).

Η ανάλυση μη διαλυτών ινών για τα υπολείμματα πορτοκαλιών έδειξε ότι το δείγμα περιείχε 17.3% NDF, 12.2% ADF και 2.6% ADL. Οι τιμές αυτές βρέθηκαν να συμφωνούν με αυτές προηγούμενων ερευνών για τα OP (Ververis et al., 2007).

Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση

Τα OP καθώς και τα WP πυρολύθηκαν σε αδρανές περιβάλλον N₂ προκειμένου να εξεταστεί η συμπεριφορά θερμικής αποδόμησης τους. Τα Γραφήματα 2 και 3 δείχνουν τις καμπύλες TGA-DTG που λαμβάνονται από την πυρόλυση των υπολειμμάτων αυτών. Οι συμπεριφορές πυρόλυσης των δύο δειγμάτων είναι παρόμοιες με εκείνες της βιβλιογραφίας (Lam et al., 2016; Mat-Shayuti et al., 2016).

Στην πυρόλυση υλικών βιομάζας υπάρχουν διάφορα στάδια στα οποία μπορούν να εμφανιστούν διάφορες χημικές αντιδράσεις, όπως για παράδειγμα η εξάτμιση της υγρασίας, η πρωτογενής και δευτερογενής αποσύνθεση των λιγνοκυτταρινικών συστατικών και ενδεχομένως η ανθρακοποίηση, μέσω της οποίας παράγονται προϊόντα πλούσια σε άνθρακα όπως το εξανθράκωμα. Τα διαφορετικά στάδια και οι αντιδράσεις που εμφανίζονται κατά την πυρόλυση των OP μπορούν να συναχθούν από τις καμπύλες TGA-DTG.



Γράφημα 2. Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση για τα υπολείμματα χυμοποίησης πορτοκαλιών

Αρχικά η μάζα φαίνεται να μειώνεται ελαφρώς (7%) όταν τα υπολείμματα θερμαίνονται σε μία θερμοκρασία περίπου 100 °C. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στην εξάτμιση της περιεχόμενης υγρασίας από τα απόβλητα. Στη συνέχεια η μάζα φαίνεται να μειώνεται κατά 57% μεταξύ των θερμοκρασιών 200 και 400 °C. Η πτώση αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί στην αποσύνθεση κυρίως των λιγνοκυτταρινικών συστατικών (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη) των αποβλήτων σε μικρότερες ενώσεις (García et al., 2013). Τέλος, η μάζα των υπολειμμάτων αυτών παρουσίασε ελάχιστη μείωση στο μεγάλο εύρος θερμοκρασιών από 500 έως 900 °C η οποία μπορεί να αποδοθεί στην ανθρακοποίηση των υλικών (Lam et al., 2016).

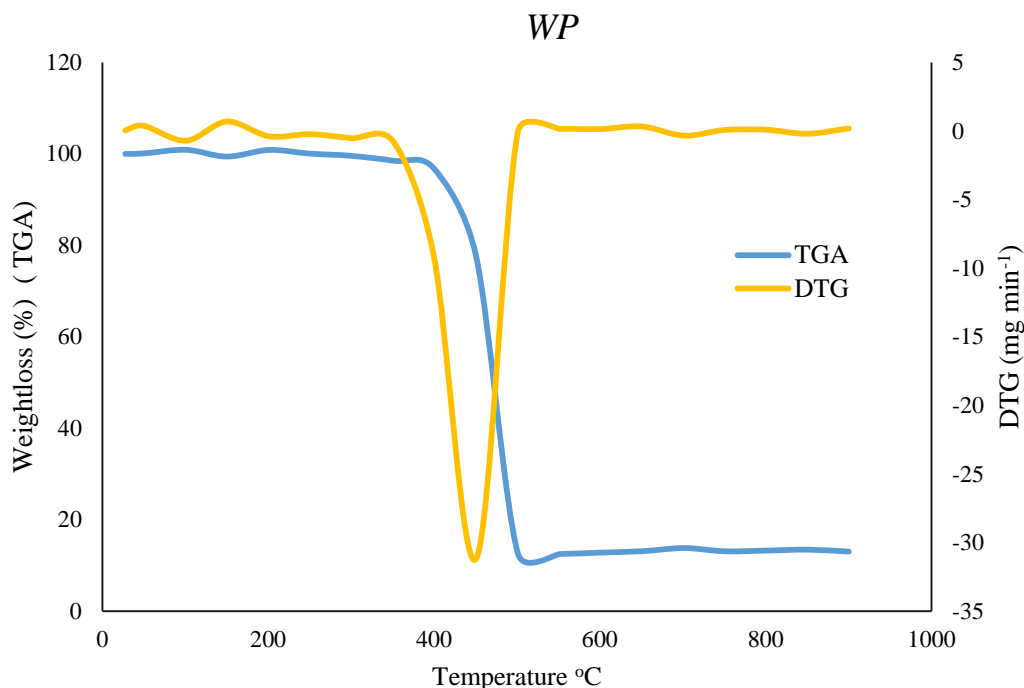
Τα τρία βασικά λιγνοκυτταρινικά συστατικά των υλικών βιομάζας, δηλαδή η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη, έχουν διαφορετική θερμική σταθερότητα και με τη σειρά τους αποσυντίθενται σε διαφορετικές θερμοκρασίες (García et al., 2013). Η ημικυτταρίνη παρουσιάζει τη χαμηλότερη θερμική σταθερότητα καθώς αποσυντίθεται από 200 έως 320 °C. Ακολουθεί η αποσύνθεση της κυτταρίνης από 280 έως 400 °C, ενώ η λιγνίνη είναι η πιο θερμικά σταθερή ένωση μεταξύ των τριών λιγνοκυτταρινικών συστατικών και αποσυντίθεται από 320 έως 450 °C. Η υψηλή θερμοκρασία που απαιτείται για την αποσύνθεση του συστατικού λιγνίνης μπορεί να εξηγηθεί από την

πολύπλοκη σύνθεση και τη δομή της (ιδιαίτερα διακλαδισμένη τρισδιάστατη φαινολική δομή) (Lam et al., 2016).

Έχει αναφερθεί ότι στην πυρόλυση υλικών βιομάζας η απώλεια μάζας μεταξύ 450 και 600 °C αντιπροσωπεύει το χημικά δεσμευμένο CO₂ και το χημικά σχηματισμένο νερό που απελευθερώνεται από τα υλικά βιομάζας κατά τη διάρκεια της αποσύνθεσης των λιγνοκυτταρινικών συστατικών που εμφανίστηκαν κατά τη διαδικασία πυρόλυσης. Το χημικώς συνδεδεμένο CO₂ είναι πιθανώς το CO₂ που απορροφήθηκε προηγουμένως από την ατμόσφαιρα και το οποίο παρέμεινε συνδεδεμένο εντός του κυτταρικού τμήματος των αποβλήτων. Το χημικώς σχηματισμένο νερό είναι πιθανό να παράγεται από την αποσύνθεση των συστατικών ημικυτταρίνης και λιγνίνης που υπάρχουν στα απόβλητα φρούτων σε υψηλή θερμοκρασία (> 450 °C). Ο σχηματισμός μορίων νερού από την αποσύνθεση της λιγνίνης έχει επίσης παρατηρηθεί σε θερμοκρασία που κυμαίνεται από 180 έως 700 °C (Lam et al., 2016).

Η μικρή απώλεια μάζας στο μεγάλο εύρος θερμοκρασίας από 500 έως 900 °C θα μπορούσε να αποδοθεί κυρίως στις αντιδράσεις ανθρακοποίησης (π.χ. αφυδρογόνωση, αποξυγόνωση, συμπύκνωση) που σημειώθηκαν κατά τη διαδικασία πυρόλυσης. Η απώλεια βάρους στο εύρος αυτό θα μπορούσε επίσης να εξηγηθεί από τη συνεχή αποσύνθεση των συστατικών της λιγνίνης που υπάρχουν στα απόβλητα φρούτων αφού έχει αναφερθεί ότι η λιγνίνη θα μπορούσε να συνεχίσει να αποσυντίθεται σε υψηλότερη θερμοκρασία έως 1000 °C λόγω της υψηλής θερμικής σταθερότητάς της (Ferrara et al., 2014).

Η πυρόλυση των WP παρουσιάζει πολύ διαφορετική συμπεριφορά σε σύγκριση με τα OP. Όπως φαίνεται και στο Γράφημα 3 το υλικό παρουσιάζει θερμική σταθερότητα έως και τους 400 °C. Ακολουθεί η θερμική αποσύνθεση του πολυπροπυλενίου η οποία αρχίζει μετά τους 400 °C και ολοκληρώνεται στους 500 °C επιτυγχάνοντας απώλεια μάζας 87%.



Γράφημα 3. Θερμοβαρτομετρική ανάλυση για τα πλαστικά απόβλητα πολυπροπυλενίου

Οι καμπύλες TGA μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της ελάχιστης απαιτούμενης θερμοκρασίας προκειμένου να επιτευχθεί επιτυχής πυρόλυση των περιεχόμενων των υπολειμμάτων. Αυτό μπορεί να εκτιμηθεί από τη θερμοκρασία στην οποία σταμάτησε η μεγάλη απώλεια μάζας ακολουθούμενη από την αρχή της καμπύλης που δείχνει το σταθερό μοτίβο της μικρής απώλειας μάζας που αντιπροσωπεύει την ανθρακοποίηση των υλικών. Αυτή η θερμοκρασία αντιπροσωπεύει επίσης τη θερμοκρασία στην οποία τα περισσότερα από τα πτητικά στοιχεία απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης. Τα παραγόμενα πτητικά πυρόλυσης, που αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο μέρος της περιεκτικότητας των απόβλητων αυτών, θα μπορούσαν στη συνέχεια να ανακτηθούν και να συλλεχθούν ως προϊόντα πυρόλυσης υπό τη μορφή ελαίου και αερίων.

Μπορεί να παρατηρηθεί από τις καμπύλες TGA-DTG ότι για τα OP η μεγάλη απώλεια βάρους σταμάτησε στους 400 °C ενώ για τα WP στους 500 °C. Αυτό δείχνει ότι τα περισσότερα από τα πτητικά υλικά των δειγμάτων αυτών απελευθερώνονται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 400 °C. Συνεπώς η ελάχιστη θερμοκρασία που απαιτείται για την μετατροπή των αποβλήτων αυτών σε δυνητικά χρήσιμα προϊόντα πυρόλυσης είναι 400 °C. Μία σημαντική ποσότητα στερεάς μάζας παραμένει μετά τη μετατροπή των αποβλήτων σε πτητικά πυρόλυσης υπό τη μορφή εξανθρακώματος λόγω της σημαντικής περιεκτικότητας σε άνθρακα που υπάρχει στα ακατέργαστα προϊόντα.

Η περίληψη της θερμικής σταθερότητας για κάθε δείγμα παρουσιάζεται στον Πίνακα 2. Η θερμοκρασία T_i αντιστοιχεί στην πρώτη θερμοκρασία μετά την οποία επιτυγχάνεται σημαντική απώλεια μάζας, η θερμοκρασία T_{50} αντιστοιχεί στη θερμοκρασία κατά την οποία επιτυγχάνεται 50% απώλεια μάζας και τέλος η θερμοκρασία T_{max} στη μέγιστη θερμοκρασία μετά την οποία αρχίζει να σταθεροποιείται η απώλεια μάζας.

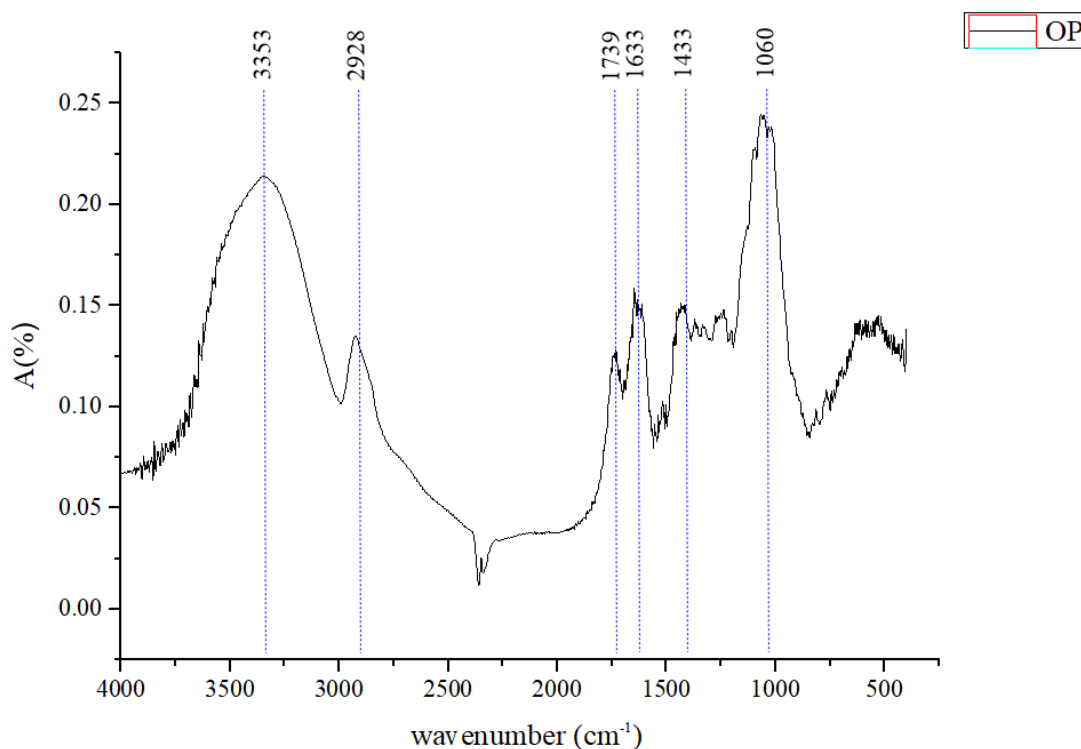
Πίνακας 2. Αποτελέσματα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών και πλαστικών αποβλήτων πολυπροπυλενίου

Δείγμα	T_i (°C)	T_{50} (°C)	T_{max} (°C)
OP	200	324	400
WP	400	455	500

Ανάλυση FT-IR

Τα φάσματα υπερύθρου των OP και των WP λήφθηκαν με ανάλυση FT-IR όπως φαίνεται στα παρακάτω γραφήματα. Η ταξινόμηση των χημικών ενώσεων που υπάρχουν στα απόβλητα μπορεί να γίνει μέσω των κορυφών διαπερατότητας που παρατηρήθηκαν για τα διαφορετικά μήκη κύματος.

Η ανάλυση FT-IR για τα OP φαίνεται στο Γράφημα 4. Η ευρεία κορυφή που ανιχνεύθηκε στο μήκος κύματος 3353 cm^{-1} είναι μια τυπική κορυφή διαπερατότητας για τον δεσμό O-H, η οποία υποδεικνύει την παρουσία αλκοόλης, φαινόλης και καρβοξυλικών οξέων, τα οποία είναι άφθονα στα απόβλητα φρούτων. Τα υλικά βιομάζας γενικά περιέχουν φυσικές οργανικές ενώσεις που σχηματίζονται από λιπαρά οξέα. Έτσι, πιστεύεται ότι τα καρβοξυλικά οξέα είναι πιθανό να οφείλονται στις ενώσεις λιπαρών οξέων που υπάρχουν στα απόβλητα φρούτων. Τα λιπαρά οξέα αποτελούν τα κύρια συστατικά που μπορούν να μετατραπούν σε βιοκαύσιμα. Συνεπώς, η παρουσία λιπαρών οξέων υποδηλώνει τη δυνατότητα των OP να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για τη μετατροπή τους σε βιοκαύσιμα (Wu et al., 2013).



Γράφημα 4. Ανάλυση FTIR υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών

Η κορυφή διαπερατότητας που ανιχνεύθηκε σε μήκος κύματος 2928 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί σε ενώσεις που περιέχουν δεσμό C-H. Η ανίχνευση κορυφής εντός μια περιοχής κοντά σε αυτό το μήκος κύματος είναι ένας ισχυρός δείκτης της παρουσίας αλκανίων στα απόβλητα φρούτων (Lam et al., 2016).

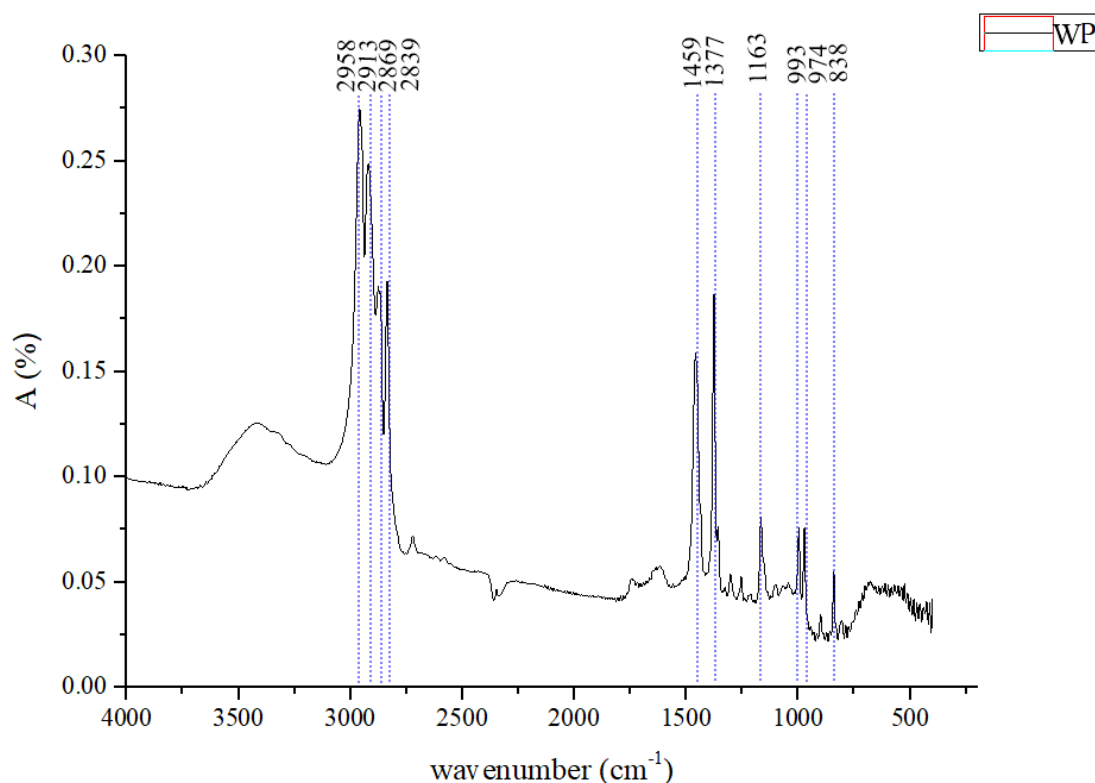
Η κορυφή που εμφανίζεται σε μήκος κύματος 1739 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στο δεσμό C=O των καρβονυλικών ενώσεων όπως η αλδεΐδη, η κετόνη ή τα καρβοξυλικά οξέα. Επιπλέον, αυτή η κορυφή είναι ένας δείκτης της παρουσίας ημικυτταρίνης, στην οποία ο δεσμός C=O είναι πιθανό να προέρχεται από το θραύσμα μεθυλεστέρα ($\text{CH}_3\text{-COO}$) της ημικυτταρίνης. Το θραύσμα μεθυλεστέρα είναι επίσης μια τυπική χημική ομάδα που απαντάται κανονικά σε καρβοξυλικές ενώσεις που σχηματίζονται από ενώσεις μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων. Η παρουσία των ενώσεων αυτών είναι ευνοϊκή, καθώς αποτελούν το βασικό συστατικό των βιοκαυσίμων (Lam et al., 2016).

Η κορυφή που παρατηρείται στο μήκος κύματος 1633 cm^{-1} αποδίδεται σε ενώσεις με δεσμό C=C όπως τα αλκένια, οι οποίες είναι να πιθανό να προέρχονται από τα ακόρεστα λιπαρά οξέα των φρούτων αυτών. Η ανίχνευση κορυφής στο 1433 cm^{-1} υποδηλώνει επίσης την παρουσία αλκανίων στα απόβλητα φρούτων. Σε συνδυασμό με την εμφάνιση της κορυφής 2928 cm^{-1} είναι φανερό ότι υπάρχει μια αφθονία αλκανίων. Η παρουσία αλκενίων και

αλκανίων υποδηλώνει ότι πρόκειται για μια πηγή η οποία μπορεί να μετατραπεί σε βιοκαύσιμο (Lam et al., 2016).

Τέλος, η κορυφή που εμφανίζεται στο εύρος 1060 cm^{-1} αποδίδεται σε ενώσεις με δεσμό C-O και υποδηλώνει την παρουσία αλκοόλης, αιθέρα ή καρβοξυλικών οξέων (Lam et al., 2016). Θεωρείται επίσης ότι η κορυφή αυτή υποδηλώνει την παρουσία ενώσεων κυτταρίνης οι οποίες υπάρχουν στα απορρίμματα φρούτων. Αυτές οι ενώσεις θα μπορούσαν ενδεχομένως να μετασχηματιστούν σε υδρογόνο για χρήση ως χημική πρώτη ύλη (Wu et al., 2013).

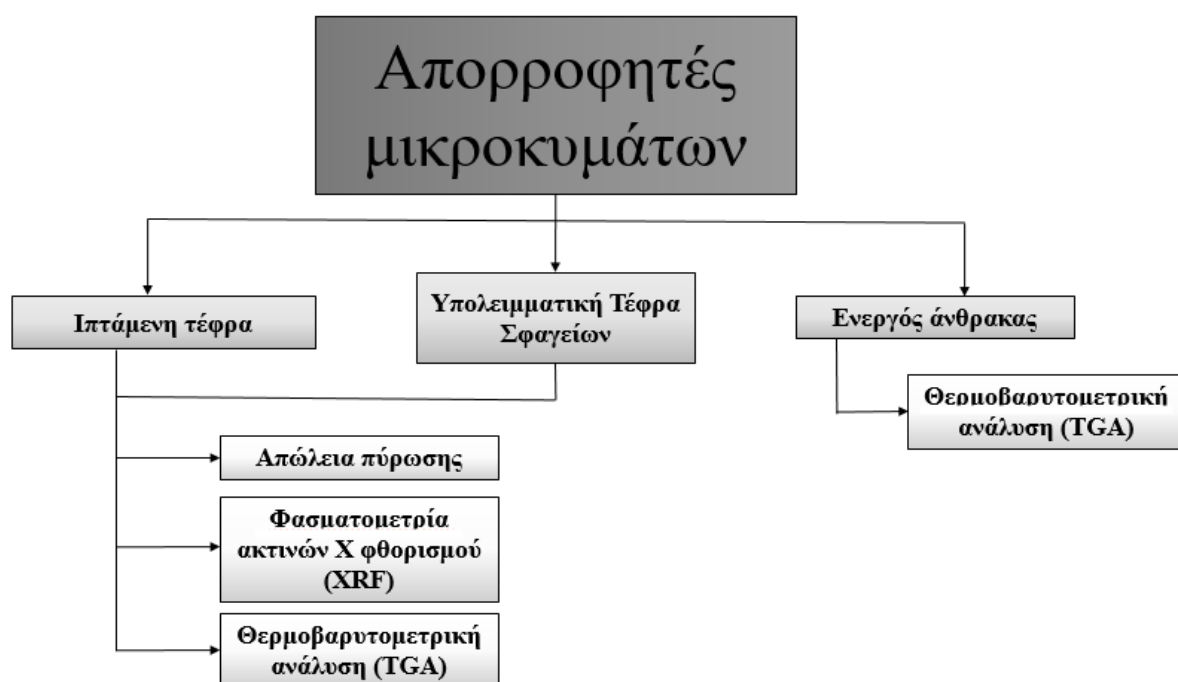
Τα αποτελέσματα της ανάλυση FT-IR για τα WP φαίνονται στο Γράφημα 5. Παρουσιάζονται τέσσερις μεγάλες κορυφές στο εύρος $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$. Οι κορυφές στα 2958 και 2869 cm^{-1} μπορούν να αποδοθούν σε δονήσεις των CH_3 , ενώ οι κορυφές στα 2913 και 2839 cm^{-1} στους κραδασμούς των CH_2 . Στη συνέχεια παρατηρούνται δυο κορυφές στο εύρος 1459 και 1377 cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται στην κάμψη $-\text{CH}_2$ και $-\text{CH}_3$, αντίστοιχα. Τέλος, εμφανίζονται πολυάριθμες μικρές κορυφές στο φάσμα $1200\text{-}750\text{ cm}^{-1}$, με σημαντικότερες αυτές στα 1163 , 993 , 974 και 838 cm^{-1} οι οποίες οφείλονται κυρίως στο τέντωμα των δεσμών C-C στις δονήσεις των CH_3 (Morent et al., 2008).



Γράφημα 5. Ανάλυση FTIR πλαστικών αποβλήτων πολυπροπυλενίου

Στο σημείο αυτό να αναφερθεί ότι τα αποτελέσματα από τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των κυριότερων μετάλλων, τόσο στο αρχικό δείγμα των υπολειμμάτων χυμοποίησης όσο και στο στερεό υπόλειμμα που προέκυψε μετά την πυρόλυση, παρουσιάζονται Κεφάλαιο 5.1.3.

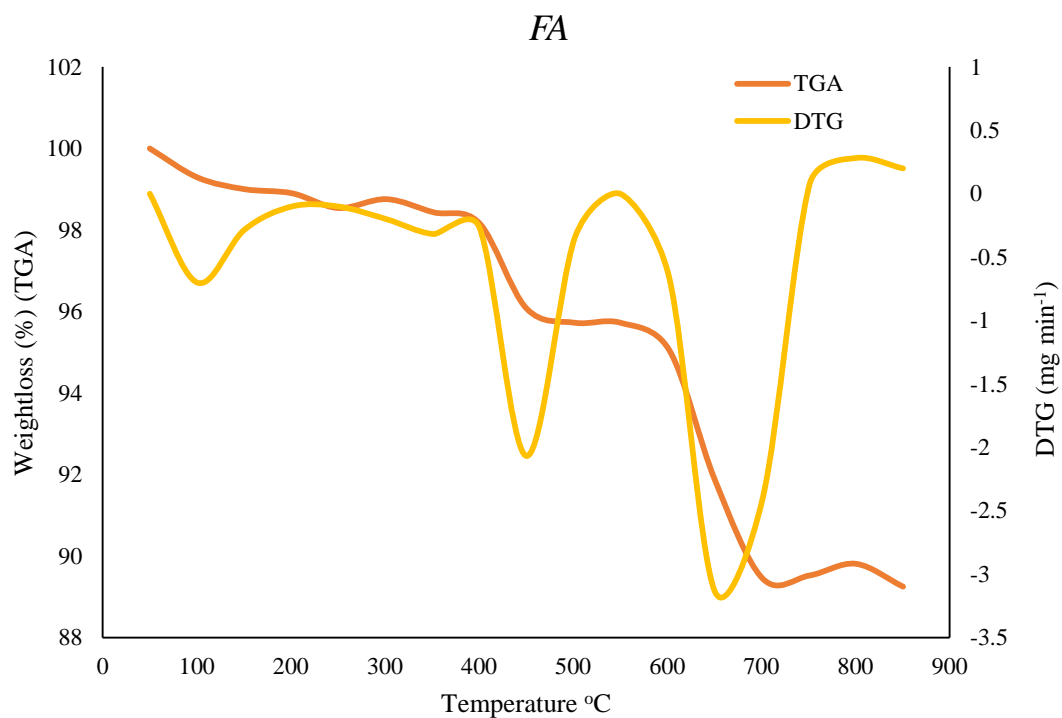
5.1.2. Χαρακτηρισμός απορροφητών μικροκυμάτων



Θερμοβαρυντομετρική ανάλυση

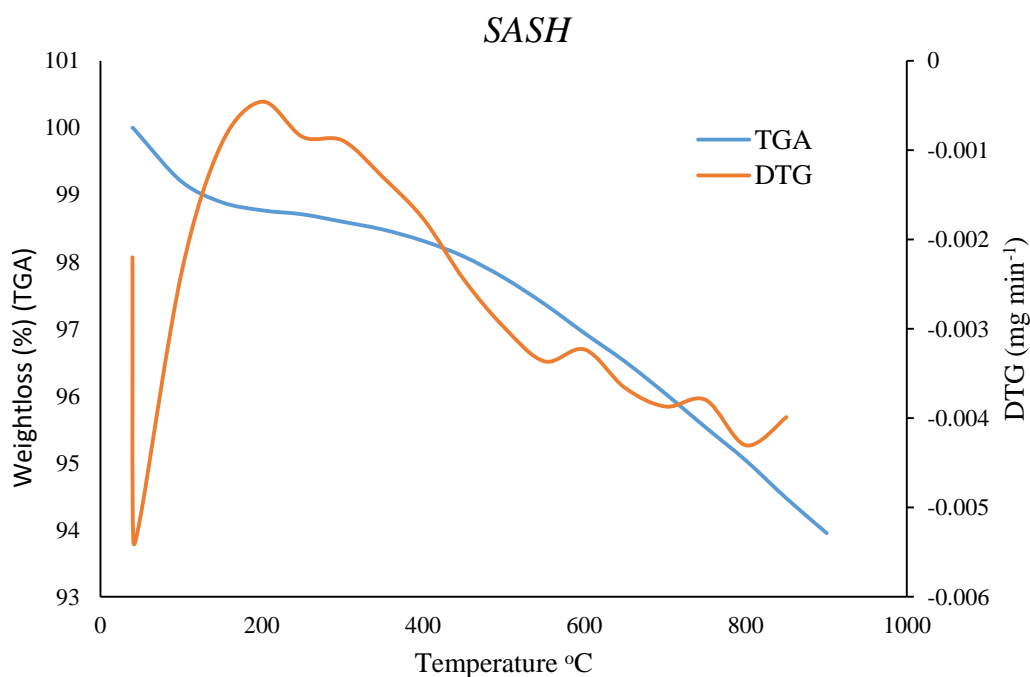
Οι απορροφητές μικροκυμάτων υποβλήθηκαν σε θερμοβαρυντομετρική ανάλυση προκειμένου να αφαιρεθεί η απώλεια μάζας του απορροφητή που αντιστοιχούσε στην εκάστοτε θερμοκρασία πειράματος από τη συνολική μάζα του υπολείμματος που προέκυψε στις δοκιμές πυρόλυσης και συν-πυρόλυσης.

Η θερμοβαρυντομετρική ανάλυση της FA έδειξε απώλεια μάζας 0.7% στους πρώτους 100 °C, η οποία αποδίδεται στην απώλεια της υγρασίας του δείγματος, και 1.8% από τους 100 °C έως και τους 400 °C η οποία αντιστοιχεί στην απώλεια ενυδάτωσης. Η μείωση της μάζας της τέφρας κατά 8% από τους 400 °C έως και τους 700 °C οφείλεται στην αποσύνθεση του CaCO_3 και την καύση του υπολειμματικού άνθρακα του δείγματος (dos Santos et al., 2014). Όπως φαίνεται από το Γράφημα 6, η FA αποκτά θερμοβαρυντομετρική σταθερότητα μετά τους 700 °C.

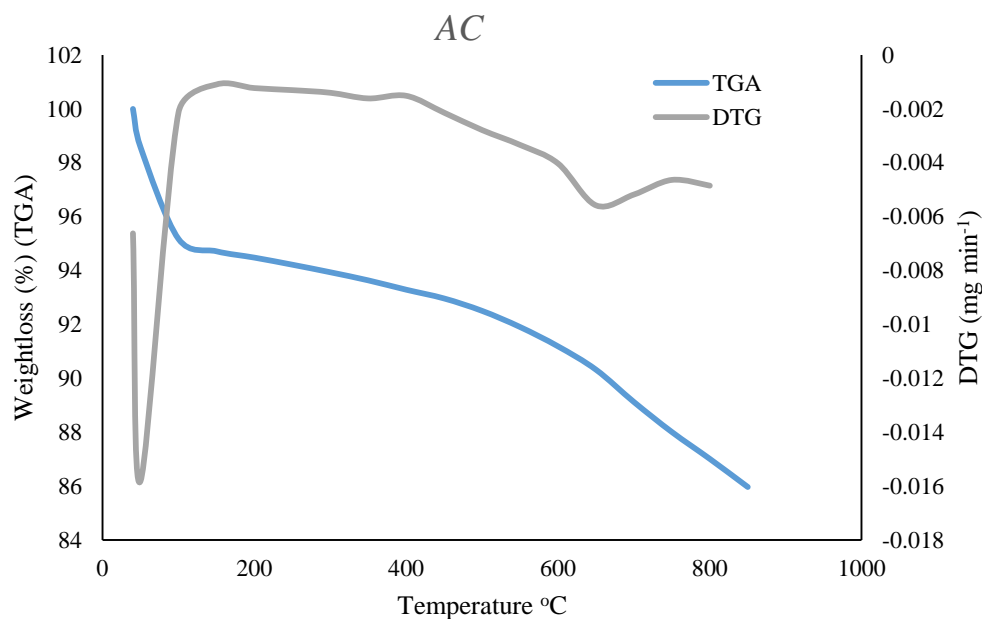


Γράφημα 6. Θερμοβαρτομετρική ανάλυση ιπτάμενης λιγνιτικής τέφρας

Από το γράφημα της θερμοβαρτομετρικής ανάλυσης της SASH παρατηρείται ότι σημειώνεται απώλεια μάζας 0.8% έως και τους 100 °C η οποία αποδίδεται στην απώλεια της υγρασίας του δείγματος. Στη συνέχεια, το δείγμα παρουσιάζει συνεχόμενη ελάττωση μάζας με ποσοστό έως και 5% μέχρι τους 900 °C.



Γράφημα 7. Θερμοβαρτομετρική ανάλυση υπολειμματικής τέφρας σφαγείων



Γράφημα 8. Θερμοβαρυντομετρική ανάλυση ενεργού άνθρακα

Τέλος, πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυντομετρική ανάλυση και για τον AC. Αρχικά σημειώνεται απώλεια μάζας 4%, η οποία αποδίδεται στην απομάκρυνση της υγρασίας από το δείγμα. Μετά τους 100 °C το δείγμα του AC φαίνεται να χάνει 2% της μάζας με αργό ρυθμό μέχρι και τους 500 °C και συνεχίζει με μείωση μάζας 7% μέχρι και τους 900 °C.

Ανάλυση με φθορισμό ακτινών X (XRF)

Παράλληλα, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με φθορισμό ακτινών X (XRF) μετά τη δοκιμή απώλειας πύρωσης, ώστε να προσδιοριστεί το περιεχόμενο σε κύρια στοιχεία αλλά και ιχνοστοιχεία στα δείγματα της FA, καθώς και της SASH. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Από τη χημική σύσταση του δείγματος της FA, παρατηρείται ότι το CaO αποτελεί την πιο άφθονη ένωση με ποσοστό 38%, ακολουθεί το SiO₂ με ποσοστό της τάξης του 26%. Τέλος παρατηρήθηκαν μικρά ποσοστά Al₂O₃, Fe₂O₃, SO₃, Na₂O, MgO, K₂O, TiO₂, MnO, P₂O₅.

Πίνακας 3. Ανάλυση XRF ιπτάμενης λιγνιτικής τέφρας

Ποιοτική σύσταση	Ποσοτική σύσταση Ιπτάμενη τέφρα (%)
CaO	37.6
SiO ₂	26.1
Al ₂ O ₃	9.5
Fe ₂ O ₃	6.3
SO ₃	2.6
Na ₂ O	2.6
MgO	2.3
K ₂ O	0.8
TiO ₂	0.3
MnO	0.1
P ₂ O ₅	0.1
LOI	11

Πίνακας 4. Ανάλυση XRF υπολειμματικής τέφρας σφάγιων (Moukatzis, 2017)

Ποιοτική σύσταση	Ποσοτική σύσταση υπολειμματικής τέφρας σφαγείων (%)
CaO	63
P ₂ O ₅	27.7
K ₂ O	1.1
SiO ₂	1
Br	0.3
Fe ₂ O ₃	0.2
SO ₃	0.2
ZnO	0.1
Cs ₂ O	0.1
CuO	0.1
TeO ₂	0.1
SrO	0.1
LOI	6.9

Το οξείδιο του ασβεστίου CaO αποτελεί την πιο άφθονη ένωση και για την SASH με ποσοστό που φθάνει το 63%, ενώ ακολουθεί το πεντοξείδιο του φωσφόρου με ποσοστό της τάξης του 27%. Σε μικρότερα ποσοστά συναντώνται

τα K_2O , SiO_2 , ενώ σε ίχνη παρουσιάζονται οξείδια Fe_2O_3 , ZnO , CuO , SrO κ.α. Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι ανάλογα με αυτά που συναντώνται στη βιβλιογραφία για παρόμοιες μελέτες σε υπολειμματική τέφρα ζωικών αποβλήτων, όπως αυτή των Bahrololoom et al. (2009).

Η παρουσία σιδήρου, οξειδίων του ασβεστίου, μαγγανίου και χαλκού στα υπό εξέταση δείγματα, βοηθούν στην απορρόφηση των μικροκυμάτων, όπως έχει αποδειχθεί σε έρευνες (Huang et al., 2011; Liu et al., 2008; Liu and Yu, 2006).

5.1.2. Πυρόλυση μικροκυμάτων

Ακολούθησε η διεξαγωγή δοκιμών στον τροποποιημένο οικιακό φούρνο μικροκυμάτων, προκειμένου να πραγματοποιηθεί η πυρόλυση των δειγμάτων. Στους Πίνακες 5,6,7 και 8 που ακολουθούν, παρατίθενται τα αποτελέσματα των δοκιμών πυρόλυσης. Ακολουθούν οι Πίνακες 9, 10 και 11, στους οποίους παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της συν-πυρόλυσης των OP και των WP.

Σε κάθε περίπτωση τα δείγματα πυρολύθηκαν εφαρμόζοντας ισχύ 450 W και χρόνους επεξεργασίας 2.5, 5 και 7.5. Στην περίπτωση της πυρόλυσης των OP με προσθήκη AC αλλά και της συν-πυρόλυσης των OP-WP με AC εξετάστηκε επιπλέον η ισχύς 335 W.

Πίνακας 5. Αποτελέσματα πυρόλυσης υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών

OP			
Ισχύς (W)	460		
Χρόνος (min)	2.5	5	7.5
Θερμοκρασία (°C)	100	139	181
OP (g)	20	20	20
Εξανθράκωμα (g)	19.3	17.2	12.6
Έλαιο (g)	-	1.5	5.2
Ελάττωση μάζας (g)	0.7	2.8	7.4
Αέρια (g)	0.7	1.3	2.2

Πίνακας 6. Αποτελέσματα πυρόλυσης υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών με ιπτάμενη τέφρα ως απορροφητή μικροκυμάτων

OP & FA			
Ισχύς (W)	460		
Χρόνος (min)	2.5	5	7.5
Θερμοκρασία (°C)	120	150	205
OP (g)	20	20	20
FA (g)	4	4	4
Στερεό υπόλειμμα (g)	22.8	20.7	16.9
FA (g)	3.9	3.9	3.9
Εξανθράκωμα (g)	18.8	16.7	12.9
Έλαιο (g)	-	2.5	4.4
Ελάττωση μάζας (g)	1.2	3.2	7
Αέρια (g)	1.2	0.7	2.5

Πίνακας 7. Αποτελέσματα πυρόλυσης υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών με υπολειμματική τέφρα σφαγείων ως απορροφητή μικροκυμάτων

OP & SASH			
Ισχύς (W)	460		
Χρόνος (min)	2.5	5	7.5
Θερμοκρασία (°C)	113	135	195
OP (g)	20	20	20
SASH (g)	4	4	4
Στερεό υπόλειμμα (g)	23	21.4	18.5
SASH (g)	3.9	3.9	3.9
Εξανθράκωμα (g)	19.1	17.5	14.5
Έλαιο (g)	-	1.3	3.3
Ελάττωση μάζας (g)	0.9	2.4	5.4
Αέρια (g)	0.9	1.1	2.1

Πίνακας 8. Αποτελέσματα πυρόλυσης υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών με ενεργό άνθρακα ως απορροφητή μικροκυμάτων σε ισχύ 460W

OP & AC			
Ισχύς (W)	460		
Χρόνος (min)	2.5	5	7.5
Θερμοκρασία (°C)	203	328	419
OP (g)	20	20	20
AC (g)	4	4	4
Στερεό υπόλειμμα (g)	18.5	13.5	9.8
AC (g)	3.7	3.7	3.7
Εξανθράκωμα (g)	14.7	9.7	6.1
Έλαιο (g)	3	6	6.8
Ελάττωση μάζας (g)	5.2	10.2	13.9
Αέρια (g)	2.2	4.2	7.5

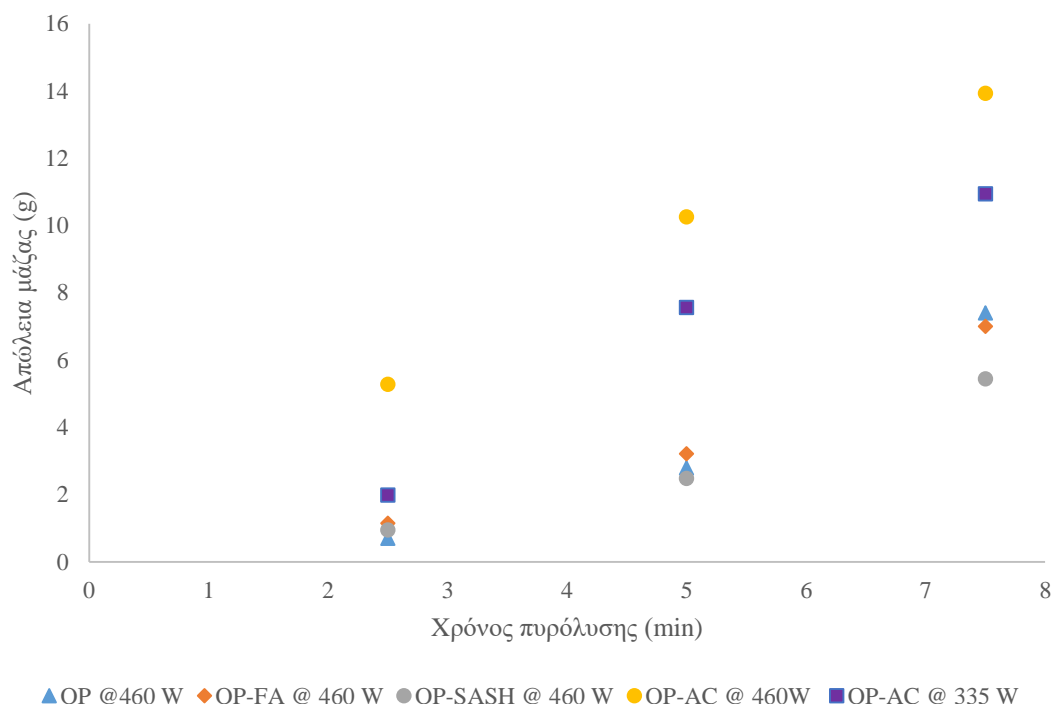
Πίνακας 9. Αποτελέσματα πυρόλυσης υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών με ενεργό άνθρακα ως απορροφητή μικροκυμάτων σε ισχύ 335W

OP & AC			
Ισχύς (W)	335		
Χρόνος (min)	2.5	5	7.5
Θερμοκρασία (°C)	128	223	370
OP (g)	20	20	20
AC (g)	4	4	4
Στερεό υπόλειμμα (g)	21.8	16.2	12.8
AC (g)	3.8	3.7	3.7
Εξανθράκωμα (g)	18	12.4	9.1
Έλαιο (g)	1	4.8	5.9
Ελάττωση μάζας (g)	1.9	7.5	10.9
Αέρια (g)	0.9	2.7	5

Στο Γράφημα 9 που ακολουθεί, εκφράζονται τα αποτελέσματα ελάττωσης μάζας που προέκυψαν κατά τη πυρόλυση των δειγμάτων, συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας. Η βαρυτομετρική προσέγγιση των αποτελεσμάτων, όπως παρουσιάστηκε στους παραπάνω πίνακες, αποτυπώνεται διαγραμματικά.

Για λόγους ευκολίας, έγινε κωδικοποίηση των δειγμάτων κατά την οποία τα γράμματα που βρίσκονται στην αρχή του κωδικού υποδεικνύουν το υλικό το οποίο υποβλήθηκε σε πυρόλυση (OP και WP), τα αμέσως επόμενα γράμματα εκφράζουν τον απορροφητή μικροκυμάτων (FA, SASH και AC), ο αριθμός που ακολουθεί αναφέρεται στον χρόνο επεξεργασία (2.5 min, 5 min, 7.5 min) και

τέλος υποδεικνύεται η ισχύς στην οποία πραγματοποιήθηκε η πειραματική δοκιμή (460 W και 335 W).



Γράφημα 9. Απώλεια μάζας συναρτήσει χρόνου πυρόλυσης

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα όπως προέκυψαν από τα πειράματα και όπως παρουσιάστηκαν στους παραπάνω πίνακες και διαγράμματα, παρατηρήθηκε ότι κατά την πυρόλυση των OP υπήρξε μικρή ελάττωση της μάζας. Συγκεκριμένα για τον χρόνο 2.5 min παρατηρήθηκε ελάττωση μάζας 0.7 g ενώ δεν συλλέχθηκε έλαιο. Για χρόνους 5 min και 7.5 min παρατηρήθηκε ελάττωση μάζας 2.8 g και 7.4 g και υπήρξε παραγωγή ελαίου 1.5 g και 5.2 g αντίστοιχα. Για την βελτιστοποίηση της διαδικασίας εξετάστηκαν οι τρεις απορροφητές: FA, SASH και ο AC.

Στην περίπτωση προσθήκης της FA αλλά και της SASH σαν απορροφητές μικροκυμάτων τα αποτελέσματα δεν έδειξαν σημαντική βελτίωση. Συγκεκριμένα και στις δυο περιπτώσεις για τον χρόνο 2.5 min παρατηρήθηκε ελάττωση μάζας 1.1 g και 0.9 g αντίστοιχα, ενώ δεν συλλέχθηκε έλαιο. Για τους χρόνους 5 και 7.5 τόσο η FA όσο και η SASH παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά με τα αποτελέσματα πυρόλυσης των OP χωρίς απορροφητή μικροκυμάτων.

Η προσθήκη AC ως απορροφητή μικροκυμάτων είχε ως αποτέλεσμα την επίτευξη μεγαλύτερων τιμών θερμοκρασίας και συνεπώς καλύτερη επεξεργασία του δείγματος. Αρχικά υπήρξε συμπύκνωμα στα 2.5 min. Το γεγονός αυτό είναι πάρα πολύ σημαντικό διότι στον χρόνο 2.5 min σε καμία από τις προηγούμενες δοκιμές δεν υπήρξε συμπύκνωμα. Συγκεκριμένα για ισχύ 460 W και χρόνο 2.5 min υπήρξε ελάττωση μάζας 5.2 g και παραγωγή ελαίου 3 g. Για τον χρόνο 5 min παρατηρήθηκε ελάττωση μάζας 10.2 g και παραγωγή του ελαίου 6 g, σχεδόν η διπλάσια σε σχέση με τα 2.5 min. Στα 7.5, έλαβε χώρα η μεγαλύτερη απώλεια μάζας 13.9 g και η μεγαλύτερη παραγωγή αερίων ενώ η παραγωγή ελαίου έφθασε τα 6.8 g. Συγκριτικά με την περίπτωση της πυρόλυσης χωρίς απορροφητή παρατηρήθηκε πως για τους χρόνους 5 min και 7.5 min η προσθήκη του ενεργού άνθρακα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής συμπυκνώματος κατά 75% και 24%, αντίστοιχα. Επίσης στην περίπτωση αυτή λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που σημειώθηκαν υπήρξε μεγαλύτερη παραγωγή αερίων, καθώς και μεγαλύτερη ελάττωση του στερεού υπολείμματος σε σχέση με την πυρόλυση χωρίς απορροφητή.

Η πυρόλυση με AC πραγματοποιήθηκε επίσης και σε ισχύ 335 W προκειμένου να γίνει μια σύγκριση στην παραγωγή και στην απόδοση των προϊόντων πυρόλυσης. Παρατηρήθηκε πως και σε αυτή την περίπτωση στα 2.5 min υπήρξε παραγωγή ελαίου 1 g, επιβεβαιώνοντας ότι ο ενεργός άνθρακας είναι ο πιο αποτελεσματικός από τους δοκιμασμένους απορροφητές. Για τους χρόνους 5 και 7.5 min σημειώθηκε ελάττωση μάζας 7.5 g και 10.9 g, ενώ η παραγωγή ελαίου ήταν 4.8 g και 5.9 g, αντίστοιχα. Συγκριτικά με την περίπτωση της πυρόλυσης των OP χωρίς απορροφητή σημειώθηκε αύξηση του παραγόμενου ελαίου για τους χρόνους 5 min και 7.5 min κατά 69% και 12%, αντίστοιχα. Όπως ήταν αναμενόμενο υπήρξε αύξηση και στην παραγωγή των αερίων, αλλά και ταυτόχρονα σημαντική μείωση του στερεού υπολείμματος σε αντίθεση με τη πυρόλυση χωρίς απορροφητή. Από την άλλη, η πυρόλυση με προσθήκη AC ως απορροφητή, σε ισχύ 335 W, είχε γενικά μικρότερη παραγωγή ελαίου και αερίων, καθώς και αύξηση του στερεού υπολείμματος σε σχέση με τα αποτελέσματα της ισχύος 460 W.

Σύμφωνα με τα παραπάνω η προσθήκη απορροφητή μικροκυμάτων ήταν αναγκαία για τη βελτιστοποίηση της πυρόλυσης των OP. Ο AC φάνηκε να είναι ο πιο αποτελεσματικός απορροφητής σε σχέση με την FA και την SASH. Η εμφανώς καλύτερη απόδοση του AC σε σχέση με τις FA και SASH πιθανώς οφείλεται στην καλύτερη ανάμιξη του με τη βιομάζα η οποία είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός πιο ομοιόμορφου μίγματος, σε σύγκριση με τους παραπάνω απορροφητές με βάση τα μέταλλα. Αυτό πιθανώς συνέβη λόγω παρόμοιας πυκνότητας και μεγέθους με τη βιομάζα (Li et al., 2016). Προκύπτει

επίσης το συμπέρασμα πως για την επιλογή των συνθηκών πυρόλυσης είναι απαραίτητο προηγουμένως να έχει διευκρινιστεί για ποιο από τα προϊόντα πυρόλυσης είναι επιθυμητή η βελτιστοποίηση της απόδοσης.

Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων της πυρόλυσης των OP, καθώς και της διερεύνησης του αποδοτικότερου απορροφητή μικροκυμάτων ακολούθησαν οι δοκιμές συν-πυρόλυσης των OP και των WP. Αρχικά, όπως φαίνεται στον Πίνακα 10, πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές συν-πυρόλυσης των μιγμάτων χωρίς προσθήκη απορροφητή σε ισχύ 460 W για τους χρόνους 2.5, 5 και 7.5 min. Σε δεύτερη φάση εξετάστηκε η προσθήκη του AC ως απορροφητή, πραγματοποιώντας δοκιμές σε ισχύ 460 W και 335 W για τους χρόνους 2.5, 5 και 7.5 min.

Πίνακας 10. Αποτελέσματα συν-πυρόλυσης υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών και πλαστικών αποβλήτων πολυπροπυλενίου

OP-WP			
Ισχύς (W)	460		
Χρόνος (min)	2.5	5	7.5
Θερμοκρασία (°C)	120	152	189
OP (g)	18	18	18
WP (g)	2	2	2
Υλικό (g)	20	20	20
Εξανθράκωμα (g)	18.7	17.5	14
Έλαιο (g)	-	1.3	3.5
Ελάττωση μάζας (g)	1.2	2.4	5.9
Αέρια (g)	1.2	1.1	2.4

Πίνακας 11. Αποτελέσματα συν-πυρόλυσης υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών και πλαστικών αποβλήτων πολυπροπυλενίου με ενεργό άνθρακα ως απορροφητή μικροκυμάτων, ισχύς 460 W

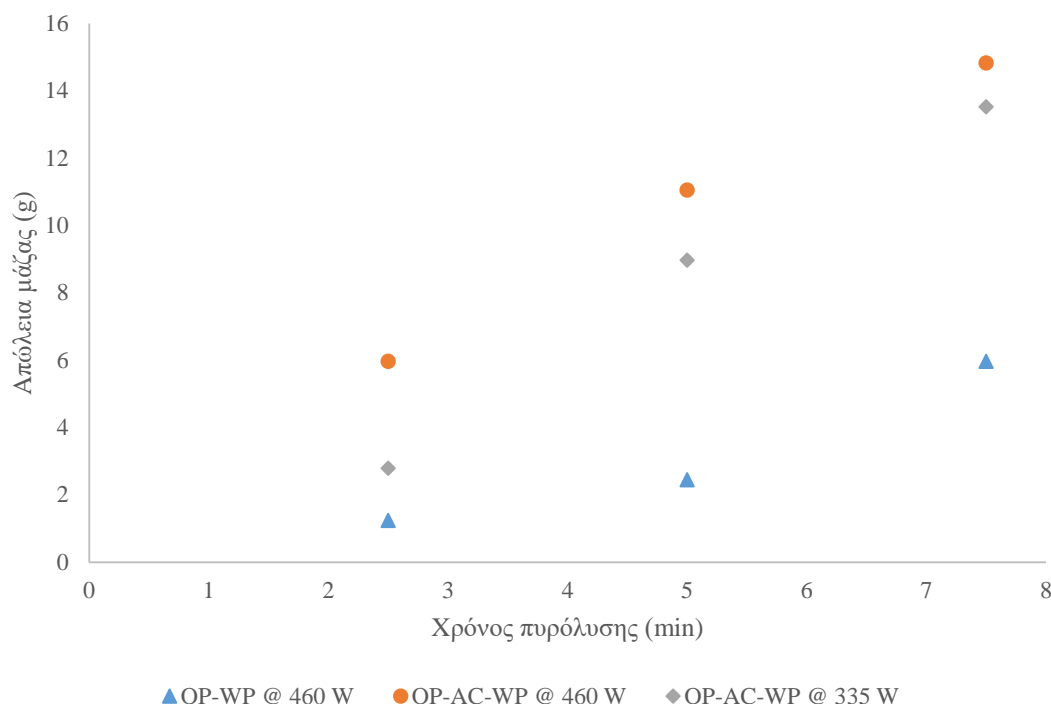
OP-WP & AC			
Ισχύς (W)	460		
Χρόνος (min)	2.5	5	7.5
Θερμοκρασία (°C)	232	345	454
OP (g)	18	18	18
WP (g)	2	2	2
Υλικό (g)	20	20	20
AC (g)	4	4	4
Στερεό υπόλειμμα (g)	17.8	12.7	8.9
AC (g)	3.7	3.7	3.7
Εξανθράκωμα (g)	14	8.9	5.1
Έλαιο (g)	3	5.3	6.1
Ελάττωση μάζας (g)	5.9	11.1	14.8
Αέρια (g)	2.9	5.7	8.7

Πίνακας 12 Αποτελέσματα συν-πυρόλυσης υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών και πλαστικών αποβλήτων πολυπροπυλενίου με ενεργό άνθρακα ως απορροφητή μικροκυμάτων, ισχύς 335 W.

OP-WP & AC			
Ισχύς (W)	335		
Χρόνος (min)	2.5	5	7.5
Θερμοκρασία (°C)	151	273	402
OP (g)	18	18	18
WP (g)	2	2	2
Υλικό (g)	20	20	20
AC (g)	4	4	4
Στερεό υπόλειμμα (g)	21	14.8	10.2
Ενεργός άνθρακας (g)	3.7	3.7	3.7
Εξανθράκωμα (g)	17.2	11	6.4
Έλαιο (g)	1	4.6	5.6
Ελάττωση μάζας (g)	2.7	8.9	13.5
Αέρια (g)	1.7	4.3	7.9

Στο Γράφημα 10 που ακολουθεί, εκφράζονται τα αποτελέσματα ελάττωσης μάζας που προέκυψαν κατά τη συν-πυρόλυση των δειγμάτων, συναρτήσει του

χρόνου επεξεργασίας. Η βαρυτομετρική προσέγγιση των αποτελεσμάτων, όπως παρουσιάστηκε στους παραπάνω πίνακες, αποτυπώνεται διαγραμματικά.



Γράφημα 10. Απώλεια μάζας συναρτήσει χρόνου συν-πυρόλυσης

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα παρατηρήθηκε πως κατά τη συν-πυρόλυση OP και PP για τον χρόνο 2.5 min σημειώθηκε ελάττωση μάζας 1.2 g η οποία μετατράπηκε σε αέρια αφού δεν συλλέχθηκε έλαιο. Για χρόνους 5 min και 7.5 min παρατηρήθηκε ελάττωση μάζας 2.4 g και 5.9 g και υπήρξε παραγωγή ελαίου 1.3 g και 3.5 g αντίστοιχα. Τα παραπάνω αποτελέσματα ήταν αναμενόμενα αφού από την πυρόλυση των OP είχε αποδειχτεί ότι πρόκειται για ένα υλικό με μικρή δυνατότητα απορρόφησης μικροκυμάτων ενώ επιπλέον τα πολυμερή είναι κακοί αγωγοί των μικροκυμάτων. Για την βελτιστοποίηση της διαδικασίας στο επόμενο στάδιο προστέθηκε ως απορροφητής μικροκυμάτων ο AC.

Η προσθήκη του AC στα πειράματα συν-πυρόλυσης είχε ως αποτέλεσμα συλλογή συμπυκνώματος στα 2.5 min κάτι που δεν συνέβη στη δοκιμή συν-πυρόλυσης χωρίς προσθήκη απορροφητή. Συγκεκριμένα για ισχύ 460 W και χρόνο 2.5 min υπήρξε ελάττωση μάζας 5.9 g και παραγωγή ελαίου 3 g. Για τον χρόνο 5 min παρατηρήθηκε ελάττωση μάζας 11.1 g και συλλογή ελαίου 5.3 g, ποσότητες σχεδόν διπλάσιες σε σχέση με αυτές των 2.5 min. Στα 7.5 min πραγματοποιήθηκε μεγαλύτερη απώλεια μάζας 14.8 g και η μεγαλύτερη παραγωγή αερίων, ενώ η παραγωγή ελαίου έφθασε τα 6.1 g, αυξήθηκε δηλαδή μόνο 13% σε σχέση με τα 5 min. Συγκριτικά με τη συν-πυρόλυση χωρίς προσθήκη απορροφητή παρατηρήθηκε πως για τους χρόνους 5 και 7.5 min

υπήρξε αύξηση ελαίου 75% και 42%, αντίστοιχα. Επίσης όπως ήταν αναμενόμενο λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που σημειώθηκαν, υπήρξε μεγαλύτερη παραγωγή αερίων, καθώς και μεγαλύτερη ελάττωση του στερεού υπολείμματος.

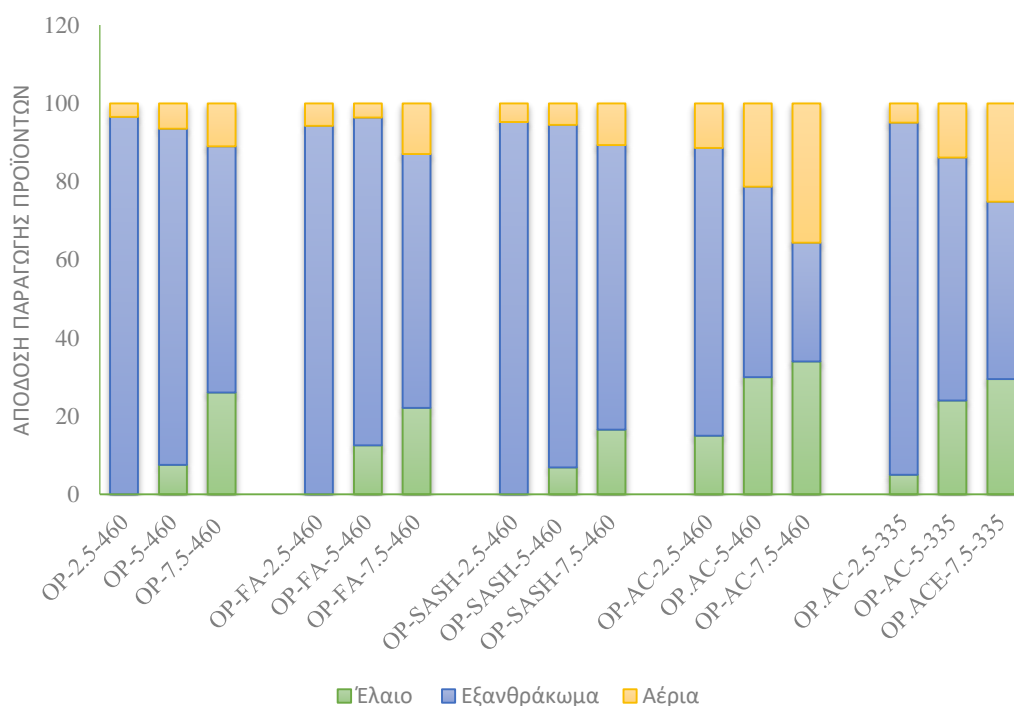
Κατά τη συν-πυρόλυση σε ισχύ 335 W, με προσθήκη απορροφητή, παρατηρήθηκε πως και σε αυτή την περίπτωση στα 2.5 min υπήρξε παραγωγή ελαίου 1 g, επιβεβαιώνοντας ότι η προσθήκη απορροφητή είναι απαραίτητη για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας. Για τους χρόνους 5 και 7.5 min σημειώθηκε ελάττωση μάζας 8.97 g και 13.53 g, ενώ η παραγωγή ελαίου ήταν 4.6 g και 5.6 g, αντίστοιχα. Συγκριτικά με την συν-πυρόλυση χωρίς προσθήκη απορροφητή παρατηρήθηκε πως για τους χρόνους 5 και 7.5 min υπήρξε αύξηση ελαίου 70% και 37%, αντίστοιχα. Υπήρξε αύξηση επίσης στα παραγόμενα αέρια αλλά και μεγαλύτερη μείωση μάζας. Γενικότερα η συν-πυρόλυση σε 335 W είχε ως αποτέλεσμα την μείωση του παραγόμενου ελαίου για τους χρόνους 2.5, 5 και 7.5 min κατά 66%, 13% και 8%, αντίστοιχα, και αύξηση της μάζας του εξανθρακώματος στους ίδιους χρόνους κατά 18%, 19% και 5%, σε σύγκριση με τα 460 W.

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται πως η προσθήκη απορροφητή μικροκυμάτων είναι πάρα πολύ σημαντική τόσο για τα πειράματα πυρόλυσης βιομάζας, όσο και για τα πειράματα συν-πυρόλυσης της βιομάζας με τα πολυμερή. Οι συνθήκες πυρόλυσης όπως ο χρόνος και η εφαρμοσμένη ισχύς διαφέρουν ανάλογα με το προϊόν του οποίου η παραγωγή είναι επιθυμητό να βελτιστοποιηθεί. Αν στόχος μας είναι η παραγωγή εξανθρακώματος, όπως φάνηκε από τα παραπάνω πειράματα η χαμηλότερη ισχύς και οι μέτριοι χρόνοι δίνουν μεγαλύτερη ποσότητα εξανθρακώματος. Στην περίπτωση που είναι επιθυμητή η βελτιστοποίηση της παραγωγής ελαίου είναι προτιμότερο να εφαρμοστεί η μεγαλύτερη ισχύς και ενδιάμεσοι χρόνοι προκειμένου να αποφευχθεί η μεγάλη παραγωγή αερίων. Τέλος, αν στόχος είναι η παραγωγή αερίων, η μεγαλύτερη ισχύς και οι μεγάλοι χρόνοι είναι απαραίτητοι.

Στη συνέχεια ακολουθούν πίνακες και γραφήματα στους οποίους καταγράφεται η απόδοση παραγωγής των προϊόντων για τις περιπτώσεις της πυρόλυσης και της συν-πυρόλυσης.

Πίνακας 13. Απόδοση παραγωγής μαζών κατά την πυρόλυση των υπολειμμάτων χυμοποίησης

Απόδοση παραγωγής μαζών (% κβ)			
Κωδικός	Έλαιο	Εξανθράκωμα	Αέρια
OP-2.5-460	0	96.5	3.5
OP-5-460	7.5	86	6.5
OP-7.5-460	26	63	11
OP-FA-2.5-460	0	94.2	5.7
OP-FA-5-460	12.5	83.9	3.6
OP-FA-7.5-460	22.1	65	12.9
OP-SASH-2.5-460	0	95.3	4.7
OP-SASH-5-460	6.9	87.6	5.5
OP-SASH-7.5-460	16.5	72.8	10.7
OP-AC-2.5-460	15	73.6	11.4
OP-AC-5-460	30	48.7	21.3
OP-AC-7.5-460	34	30.3	35.7
OP-AC-2.5-335	5	90.1	4.9
OP-AC-5-335	24	62.2	13.8
OP-AC-7.5-335	29.5	45.3	25.2



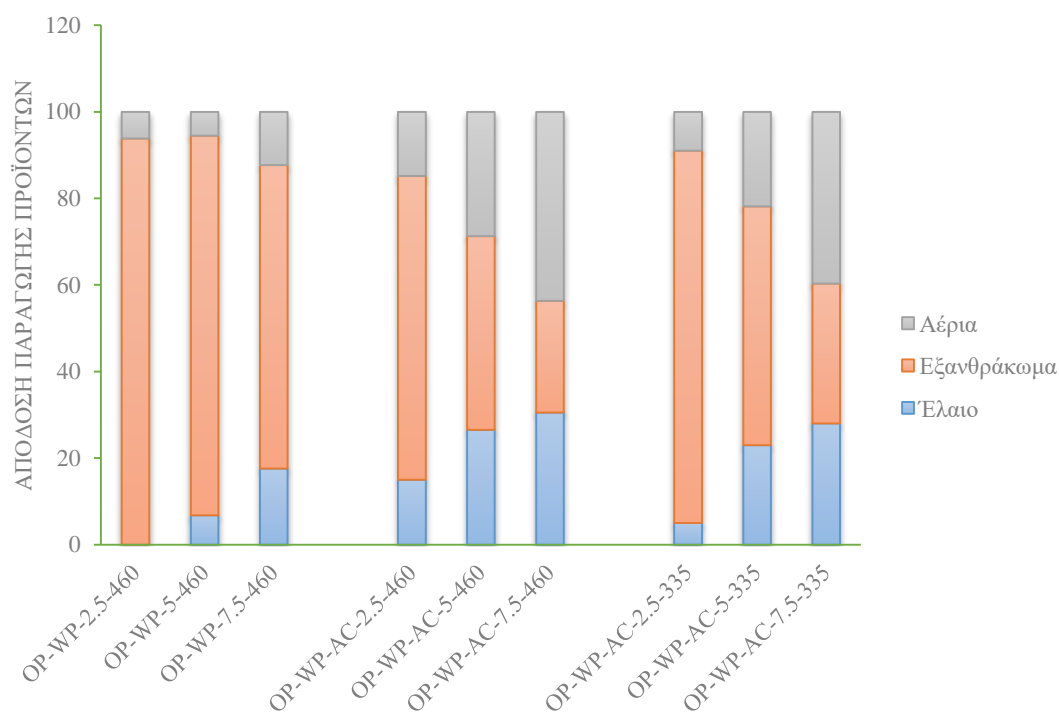
Γράφημα 11. Απόδοση παραγωγής προϊόντων κατά την πυρόλυση

Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα, καθώς και το γράφημα που τον ακολουθεί προκύπτει το συμπέρασμα πως στην περίπτωση της πυρόλυσης η

μεγαλύτερη απόδοση παραγωγής ελαίου (34%) καθώς και η μεγαλύτερη απόδοση παραγωγής αερίων (35.7%) πραγματοποιήθηκε σε ισχύ 460 W και χρόνο 7.5 min με προσθήκη AC ως απορροφητή μικροκυμάτων. Η αυξημένη ποσότητα ελαίου και αερίων είχε ως αποτέλεσμα την μεγαλύτερη ελάττωση μάζας και κατ' επέκταση τη μικρότερη απόδοση σε εξανθράκωμα (30.3%) όπως είναι λογικό.

Πίνακας 14. Απόδοση παραγωγής μαζών κατα τη συν-πυρόλυση υπολειμμάτων χυμοποίησης και αποβλήτων πολυπροπυλενίου

Απόδοση παραγωγής μαζών (% κβ)			
Κωδικός	Έλαιο	Εξανθράκωμα	Αέρια
OP-WP-2.5-460	0	93.8	6.2
OP-WP-5-460	6.7	87.8	5.5
OP-WP-7.5-460	17.5	70.2	12.3
OP-WP-AC-2.5-460	15	70.2	14.8
OP-WP-AC-5-460	26.5	44.7	28.8
OP-WP-AC-7.5-460	30.5	25.8	43.7
OP-WP-AC-2.5-335	5	86.1	8.9
OP-WP-AC-5-335	23	55.2	21.8
OP-WP-AC-7.5-335	28	32.4	39.6

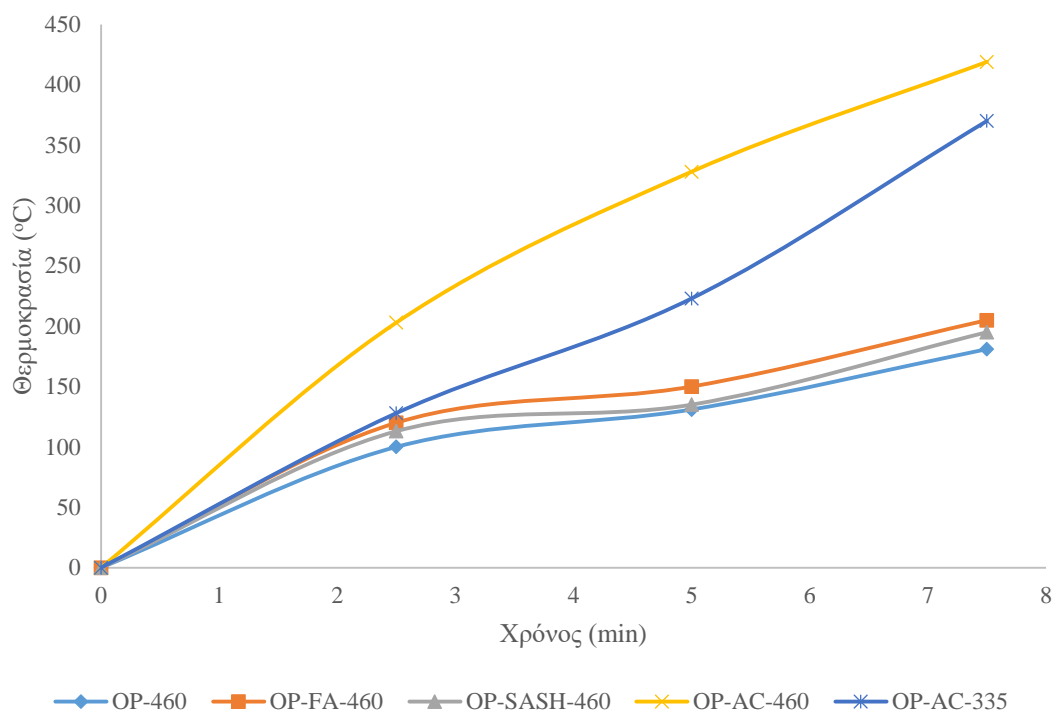


Γράφημα 12. Απόδοση παραγωγής προϊόντων κατά την συν-πυρόλυση

Αντίστοιχα, στις δοκιμές της συν-πυρόλυσης η μεγαλύτερη απόδοση παραγωγής ελαίου (30%), καθώς και η μεγαλύτερη απόδοση παραγωγής αερίων (43.7%) πραγματοποιήθηκε στην ισχύ 460 W και στο χρόνο 7.5 min κατά την προσθήκη AC ως απορροφητή μικροκυμάτων. Η αυξημένη ποσότητα ελαίου και αερίων είχε ως αποτέλεσμα και σε αυτήν την περίπτωση τη μεγαλύτερη ελάττωση μάζας και κατ' επέκταση τη μικρότερη απόδοση σε εξανθράκωμα (25.8%) όπως είναι λογικό.

Έχοντας καταλήξει πως η προσθήκη απορροφητή μικροκυμάτων τόσο στην πυρόλυση, όσο και τη συν-πυρόλυση των δειγμάτων είναι απαραίτητη, γίνεται σύγκριση της απόδοσης των διεργασιών πυρόλυσης με αυτών της συν-πυρόλυσης. Σύμφωνα με τους παραπάνω πίνακες και τα διαγράμματα παρατηρήθηκε πως τα βαρυτομετρικά αποτελέσματα ήταν παρόμοια σε κάθε περίπτωση. Γενικότερα δεν υπήρξαν μεγάλες διαφορές όσον αφορά την απόδοση των προϊόντων. Όπως προαναφέρθηκε η μεγαλύτερη απόδοση παραγωγής ελαίου αλλά και αερίων πραγματοποιήθηκε σε ισχύ 460 W και σε χρόνο 7.5 min και στις δυο περιπτώσεις. Η αύξηση της παραγωγής αερίων στην περίπτωση της συν-πυρόλυσης πιθανώς οφείλεται στα πλαστικά, καθώς πρόκειται για υλικά με υψηλό ποσοστό πτητικής ύλης.

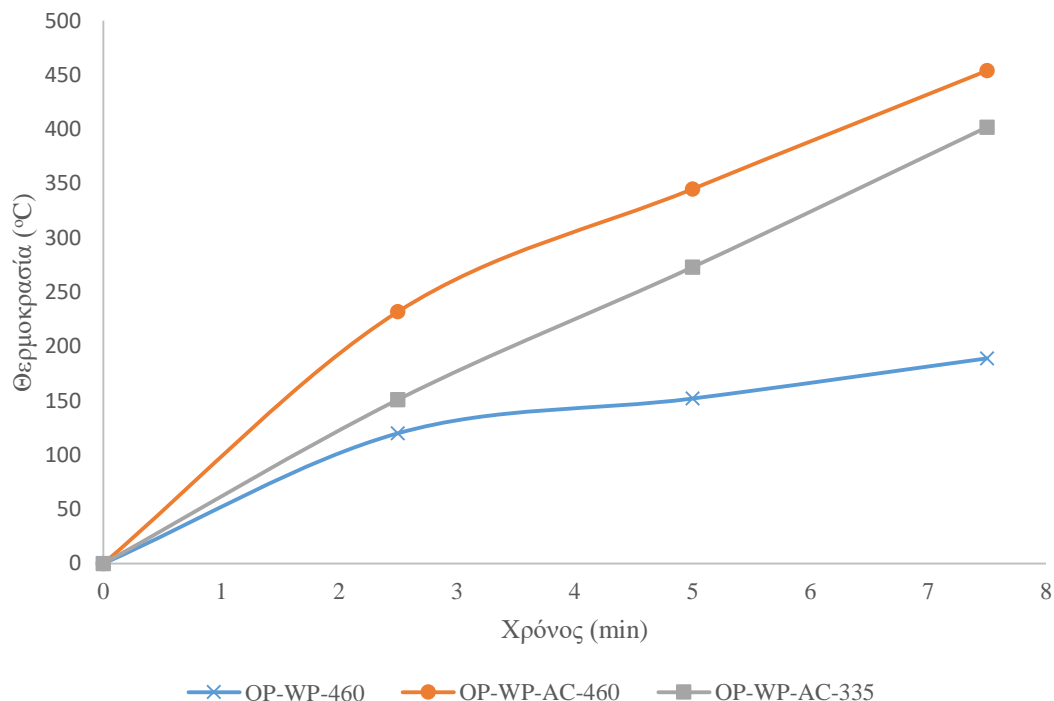
Παρακάτω ακολουθούν τα γραφήματα με το προφίλ θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας για τις περιπτώσεις της πυρόλυσης αλλά και της συν-πυρόλυσης με και χωρίς προσθήκη απορροφητή για τις περιοχές ισχύος μικροκυμάτων που εξετάστηκαν (335-460 W). Αξίζει να αναφερθεί ότι η μέτρηση της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε κατά την ολοκλήρωση κάθε πειραματικής δοκιμής. Συνεπώς είναι πιθανό να υπάρχει σφάλμα μεταξύ της ένδειξης του θερμοστοιχείου και της πραγματικής θερμοκρασίας που επιτεύχθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος, η οποία πολύ πιθανώς να ήταν μεγαλύτερη.



Γράφημα 13. Προφίλ θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια πυρόλυσεως με και χωρίς απορροφητές μικροκυμάτων

Γενικά παρατηρείται πως οι μέγιστες θερμοκρασίες που επιτεύχθηκαν ήταν 419 °C και 370 °C. Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν στην πυρόλυση OP με προσθήκη του AC ως απορροφητή μικροκυμάτων, σε ισχύ 460 W και 335 W αντίστοιχα. Είναι ολοφάνερο ότι υπάρχει τεράστια διαφορά μεταξύ των θερμοκρασιών αυτών σε σύγκριση με αυτές που σημειώθηκαν κατά την πυρόλυση της βιομάζας χωρίς προσθήκη απορροφητή (μέγιστη 181 °C). Στην περίπτωση των απορροφητών της FA και της SASH η θερμοκρασία έφτασε τους 205 °C και τους 195 °C, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές μπορεί να είναι μεγαλύτερες από αυτή της πυρόλυσης OP χωρίς απορροφητή αλλά δεν παύουν να είναι πολύ χαμηλές σε σχέση με αυτές που επιτεύχθηκαν με απορροφητή τον AC.

Στη συνέχεια ακολουθεί το Γράφημα 14 το οποίο δείχνει το προφίλ θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια συν-πυρόλυσεως με και χωρίς προσθήκη απορροφητή για τις περιοχές ισχύος μικροκυμάτων που εξετάστηκαν (335 - 460 W). Τα αποτελέσματα στην περίπτωση της συν-πυρόλυσης OP και WP ακολουθούν την ίδια λογική με τα παραπάνω. Οι μέγιστες θερμοκρασίες, 454 και 402 °C, όπως αναμενόταν επιτεύχθηκαν κατά την προσθήκη του AC ως απορροφητή μικροκυμάτων. Η διαφορά μεταξύ των θερμοκρασιών αυτών σε σχέση με αυτή της συν-πυρόλυσης χωρίς προσθήκη απορροφητή είναι πάρα πολύ μεγάλη αφού η τελευταία έφθασε μόνο τους 189 °C.



Γράφημα 14. Προφίλ θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια συν-πυρόλυσεων με και χωρίς απορροφητές μικροκυμάτων

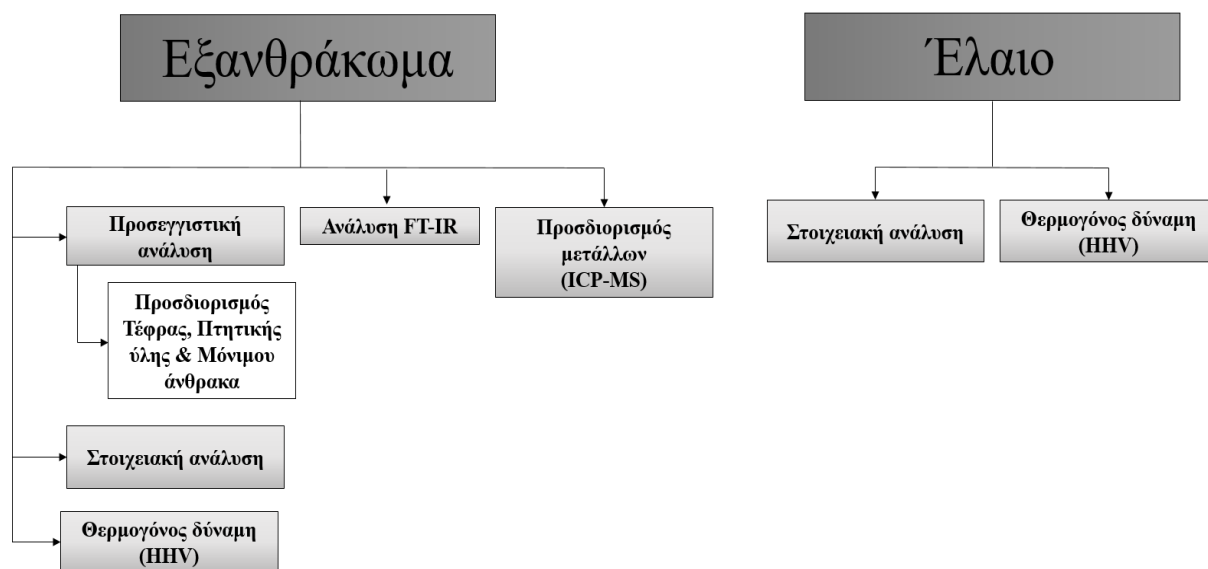
Σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία η πυρόλυση των υλικών με χρήση μικροκυμάτων πρέπει να διεξάγεται σε ελάχιστη θερμοκρασία 400 °C προκειμένου να παραχθεί εξανθράκωμα με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα. Για την επίτευξη των θερμοκρασιών αυτών σε σύντομο χρονικό διάστημα είναι απαραίτητη η προσθήκη απορροφητή μικροκυμάτων, κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται και από τα παραπάνω αποτελέσματα. Όταν η ενέργεια μικροκυμάτων παραλαμβάνεται από απορροφητή μικροκυμάτων (λόγου χάριν ενεργό άνθρακα) που υπάρχει στο υλικό που θερμαίνεται, μπορεί να προκαλέσει περιστροφή διπόλου στο άτομο για εκατομμύρια φορές ανά δευτερόλεπτο. Αυτή η περιστροφή διπόλου μπορεί να δημιουργήσει ισχυρή τριβή μεταξύ των μορίων που υπάρχουν μέσα στο υλικό και με τη σειρά τους αυτά να παράγουν θερμική ενέργεια μέσα στο υλικό. Ως εκ τούτου, η χρήση υψηλότερης ισχύος μικροκυμάτων είναι ικανή να εκθέσει το υλικό σε περισσότερη ενέργεια μικροκυμάτων, που οδηγεί στη δημιουργία περισσότερης θερμικής ενέργειας για να θερμάνει το υλικό και αντίστοιχα σε υψηλότερη θερμοκρασία (Lam et al., 2017).

Προηγούμενες έρευνες έδειξαν ότι κατά τη συμβατική πυρόλυση η θερμοκρασία έφθασε τους 500 °C μετά από επεξεργασία 90 min (Prathiba et al., 2018). Όπως αποδείχτηκε από τις παραπάνω πειραματικές δοκιμές κατά την πυρόλυση

μικροκυμάτων, με προσθήκη απορροφητή, τα 7.5 min ήταν αρκετά για την επίτευξη θερμοκρασιών της τάξης των 450 °C. Το γεγονός αυτό είναι πάρα πολύ σημαντικό αφού υπάρχει σημαντική μείωση του χρόνου επεξεργασίας και κατά συνέπεια της κατανάλωσης ενέργειας αλλά και του κόστους της διεργασίας.

5.1.3. Χαρακτηρισμός εξανθρακώματος και ελαίου

Κατόπιν της ολοκλήρωσης των πειραμάτων πυρόλυσης και συν-πυρόλυσης των δειγμάτων, ακολούθησε ο προσδιορισμός των βασικών χαρακτηριστικών του εξανθρακώματος και του ελαίου.



Πίνακας 15. Χαρακτηριστικά εξανθρακώματος

Κωδικός	FC (%)	Ash (%)	VM (%)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	H/C	O/C	HHV (MJ/kg)
OP-2.5-460	20.1	2.1	77.8	45.9	3.6	0.7	47.6	0.9	1.5	15.2
OP-5-460	20.8	2.4	76.7	49.6	4.6	0.8	42.3	1.1	1.2	18.3
OP-7.5-460	32.5	3.4	64.1	58.3	4.5	1.06	32.6	0.9	0.8	22.2
OP-AC-2.5-460	39.7	3.8	56.3	64.7	2.7	0.7	27.8	0.5	0.6	22.8
OP-AC-5-460	59.3	5.1	35.5	74.1	1.8	0.5	18.3	0.2	0.3	26
OP-AC-7.5-460	79.8	7.2	12.8	88.1	0.3	0.06	4.2	0.05	0.07	30.5
OP-AC-2.5-335	34.3	3.2	62.4	54.3	3.8	0.7	37.7	0.8	1.04	19.5
OP-AC-5-335	49.6	4.5	45.8	65.3	2.5	0.8	26.6	0.4	0.6	23
OP-AC-7.5-335	64.8	5.3	29.8	75.1	1.8	0.7	16.9	0.2	0.3	26.4
OP-WP-2.5-460	20.2	2.4	77.2	45.9	4.5	0.9	46	1.1	1.5	16.6
OP-WP-5-460	23.4	2.7	73.7	49.2	4.1	0.9	42.9	1	1.3	17.5
OP-WP-7.5-460	30.5	3.8	66.1	56.6	4.1	0.8	34.9	0.8	0.9	20.9
OP-WP-AC-2.5-460	47.3	3.8	48.8	64.2	2.7	0.7	28.3	0.5	0.6	22.6
OP-WP-AC-5-460	58.7	5.2	35.9	79.6	2.1	0.6	12.2	0.3	0.2	28.9
OP-WP-AC-7.5-460	80.1	7.4	12.4	92.4	0.03	0.09	0.02	0.004	0.0003	32.1
OP-WP-AC-2.5-335	38.7	3.6	57.5	61.2	2.9	0.8	31.2	0.5	0.7	21.5
OP-WP-AC-5-335	61.2	4.8	33.8	70.1	2.3	0.8	21.7	0.4	0.4	24.9
OP-WP-AC-7.5-335	76	6.4	17.5	86.8	0.7	0.3	5.59	0.1	0.09	30.5

Στον Πίνακα 15 παρατίθενται τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής ανάλυσης, της στοιχειακής ανάλυσης, των λόγων H/C και O/C, καθώς και της θερμογόνου δύναμης για τα εξανθρακώματα που παράχθηκαν από κάθε πειραματική δοκιμή.

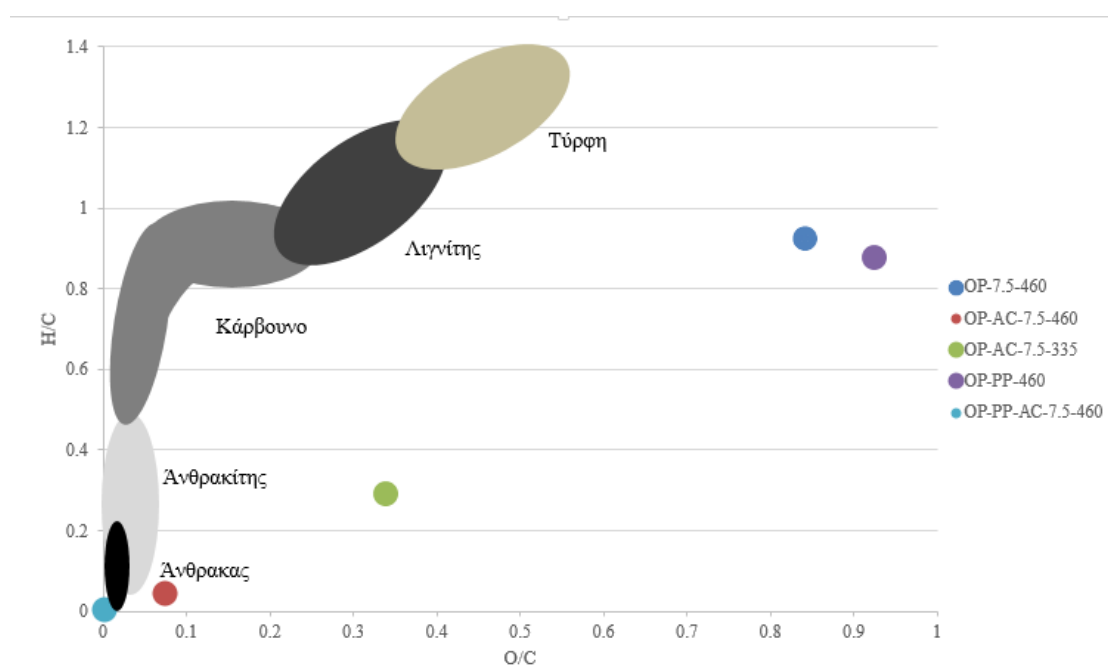
Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των παραγόμενων εξανθρακωμάτων από τις δοκιμές πυρόλυσης και συν-πυρόλυσης δείχνουν ότι ο άνθρακας και το οξυγόνο αντιπροσωπεύουν τα κύρια στοιχεία, το υδρογόνο και το άζωτο ανιχνεύθηκαν σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ το θείο δεν ανιχνεύθηκε. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρώντας τα παραπάνω δεδομένα είναι εμφανές πως το ποσοστό του άνθρακα μεγαλώνει, ενώ αυτό του οξυγόνου και του υδρογόνου μειώνεται με την αύξηση του χρόνου και της ισχύος επεξεργασίας. Στις δοκιμές πυρόλυσης της βιομάζας με απορροφητή μικροκυμάτων, σε ισχύ 460 W και χρόνο 7.5 min το ποσοστό του άνθρακα φθάνει μέχρι και 88 %. Αντίστοιχα, στις δοκιμές συν-πυρόλυσης των OP και των WP με απορροφητή μικροκυμάτων, σε ισχύ 460 W και χρόνο 7.5 min το ποσοστό του άνθρακα φθάνει μέχρι και 92.4%. Ως εκ τούτου, τα στερεά υπολείμματα με περιεκτικότητα σε άνθρακα κάτω του 50% δεν ταξινομούνται ως εξανθρακώματα αλλά ως πυρογενές ανθρακούχο υλικό. Όταν το υλικό αυτό πληροί όλα τα άλλα κριτήρια των καυσίμων, μπορεί να διατεθεί στο εμπόριο ως πυρογενές ανθρακούχο υλικό. Επιπλέον αν έχει υψηλή περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως πρόσθετο λιπάσματος (EBC, 2012).

Από τα παραπάνω δεδομένα της στοιχειακής ανάλυσης έγινε ο υπολογισμός των αναλογιών H/C και O/C. Η γραμμομοριακή αναλογία H/C αποτελεί έναν δείκτη του βαθμού εξανθράκωσης του στερεού υπολείμματος. Ο λόγος αυτός είναι ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά γνωρίσματα του εξανθρακώματος. Οι τιμές άνω του 0.7 είναι ένδειξη ότι το στερεό υπόλειμμα δεν έχει πυρολυθεί πλήρως. Ο λόγος O/C χρησιμοποιείται επίσης για τον χαρακτηρισμό του εξανθρακώματος και τη διαφοροποίησή του από άλλα προϊόντα με υψηλό ποσοστό άνθρακα. Σε αντίθεση με τον λόγο H/C ο λόγος O/C δεν είναι τόσο ακριβής. Αυτό συμβαίνει λόγω του έμμεσου υπολογισμού του O. Οι τιμές για τον λόγο O/C πρέπει να είναι μικρότερες από 0.4 (EBC 2012).

Τα εξανθρακώματα που παράχθηκαν από την πυρόλυση των OP αλλά και κατά τη συν-πυρόλυση με τα WP, χωρίς απορροφητή μικροκυμάτων, δεν τηρούν τις αναλογίες των H/C και O/C. Αυτό σημαίνει πως τα στερεά αυτά υπολείμματα δεν πυρολύθηκαν πλήρως, πιθανώς αύξηση του χρόνου αλλά και της ισχύος επεξεργασίας να ήταν αναγκαία. Να αναφερθεί επίσης ότι το ίδιο ισχύει για όλα τα δείγματα με χρόνο επεξεργασίας τα 2.5 min. Παρατηρείται πως για τις πειραματικές δοκιμές της πυρόλυσης αλλά και της συν-πυρόλυσης σε ισχύ 460

W, με χρήση απορροφητή, οι αναλογίες των λόγων H/C και O/C τηρούνται για όλους τους χρόνους εκτός από τα 2.5 min. Αντίστοιχα στις δοκιμές της πυρόλυσης αλλά και της συν-πυρόλυσης σε ισχύ 335 W, με χρήση απορροφητή, η αναλογία του λόγου H/C τηρείται για όλους του χρόνους εκτός από τα 2.5 min, αλλά η αναλογία του λόγου O/C τηρείται μόνο στον χρόνο 7.5 min. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω στον έμμεσο υπολογισμό του οξυγόνου και όχι σε μη πλήρη πυρόλυση του υλικού.

Από τις πειραματικές δοκιμές επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν στο διάγραμμα του Van Krevelen, Γράφημα 15, οι τιμές των αναλογιών H/C και O/C για την πυρόλυση αλλά και τη συν-πυρόλυση των δειγμάτων με χρόνο επεξεργασίας 7.5 min. Παράλληλα παρουσιάζονται και οι αναλογίες H/C και O/C γνωστών καυσίμων για λόγους σύγκρισης.



Γράφημα 15. Διάγραμμα Van Krevelen

Όπως παρατηρείται από το γράφημα, το δείγμα OP-AC-460 είναι πολύ κοντά στο εύρος των τιμών που αντιστοιχούν στον ανθρακίτη, ενώ το δείγμα OP-WP-AC-7.5-460 βρίσκεται στο εύρος τιμών του άνθρακα. Συνεπώς, τα εξανθρακώματα αυτά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα έχοντας αποδόσεις όπως αυτές του άνθρακα και του ανθρακίτη.

Όσον αφορά στα ποσοστά του FC είναι φανερό ότι αυξάνονται όσο αυξάνεται ο χρόνος και η ισχύς επεξεργασίας. Στις δοκιμές πυρόλυσης της βιομάζας με απορροφητή μικροκυμάτων, σε ισχύ 460 W και χρόνο 7.5 min το ποσοστό του FC φθάνει μέχρι και 79.86%. Αντίστοιχα στις δοκιμές συν-πυρόλυσης των OP

με WP με απορροφητή μικροκυμάτων, σε ισχύ 460 W και χρόνο 7.5 min το ποσοστό του FC φθάνει μέχρι και 80.17%. Αύξηση με την ίδια συμπεριφορά παρουσιάζει και το ποσοστό Ash. Αντιθέτως η VM μειώνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος και η ισχύς επεξεργασίας.

Οι τιμές της θερμογόνου δύναμης φαίνεται να παρουσιάζουν και αυτές την ίδια συμπεριφορά με αυτή του άνθρακα και του FC, δηλαδή υπάρχει αύξηση του ενεργειακού περιεχομένου όσο αυξάνεται ο χρόνος και η ισχύς επεξεργασίας. Η μεγαλύτερη τιμή θερμογόνου δύναμης (32.13 MJ/kg) επιτυγχάνεται κατά τη συν-πυρόλυση των OP και των WP για 7.5 min σε ισχύ 460 W. Η τιμή αυτή είναι πολύ κοντά σε αυτές που υπάρχουν στην βιβλιογραφία, αφού σύμφωνα με τους Widiyannita et al. (2016) η θερμογόνος δύναμη του εξανθρακώματος από συν- πυρόλυση βιοαποδομήσιμων και μη αποβλήτων είναι περίπου 34 MJ/kg.

Στον Πίνακα 16 αναγράφονται οι τιμές της θερμογόνου δύναμης από μερικά στερεά καύσιμα. Η θερμογόνος δύναμη των στερεών καυσίμων όπως ο ανθρακίτης (32.6 MJ/kg) και ο άνθρακας (32.8 MJ/kg) είναι σχεδόν ίδια με αυτή του εξανθρακώματος που παράχθηκε κατά τη συν-πυρόλυση των OP και των WP, με απορροφητή, σε ισχύ 460 W και χρόνο 7.5 min (32.13 MJ/kg). Αντίστοιχα, η θερμογόνος δύναμη του ασφαλτούχου άνθρακα (30.2 MJ/kg) είναι σχεδόν ίδια με αυτή του εξανθρακώματος που παράχθηκε κατά την πυρόλυση των OP με απορροφητή σε ισχύ 460 W και χρόνο 7.5 min (30.54 MJ/kg). Σύμφωνα με τα παραπάνω τα παραγόμενα εξανθρακώματα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα.

Πίνακας 16. Θερμογόνος δύναμη στερεών καυσίμων (www.engineeringtoolbox.com)

Στερεά καύσιμα	Θερμογόνος δύναμη (MJ/kg)
Ανθρακίτης	32.6
Ασφαλτούχος άνθρακας	30.2
Άνθρακας	32.8
Κάρβουνο	29.6
Λιγνίτης	14

Συνοψίζοντας τα παραπάνω αποτελέσματα διαπιστώθηκε ότι και στην περίπτωση της πυρόλυσης αλλά και της συν-πυρόλυσης οι υψηλότερες περιεκτικότητες σε άνθρακα, καθώς και σε μόνιμο άνθρακα περιέχονται στα εξανθρακώματα τα οποία παράχθηκαν σε ισχύ 460 W μικροκυμάτων και για χρόνο 7.5 min. Τα εξανθρακώματα που παράχθηκαν στις συνθήκες αυτές χαρακτηρίζονται επίσης από τις υψηλότερες τιμές θερμογόνου δύναμης. Η χρήση υψηλότερης ισχύος μικροκυμάτων πιθανόν να οδήγησε στη μεταφορά περισσότερης ενέργειας μικροκυμάτων στο υλικό. Ως αποτέλεσμα, περισσότερη

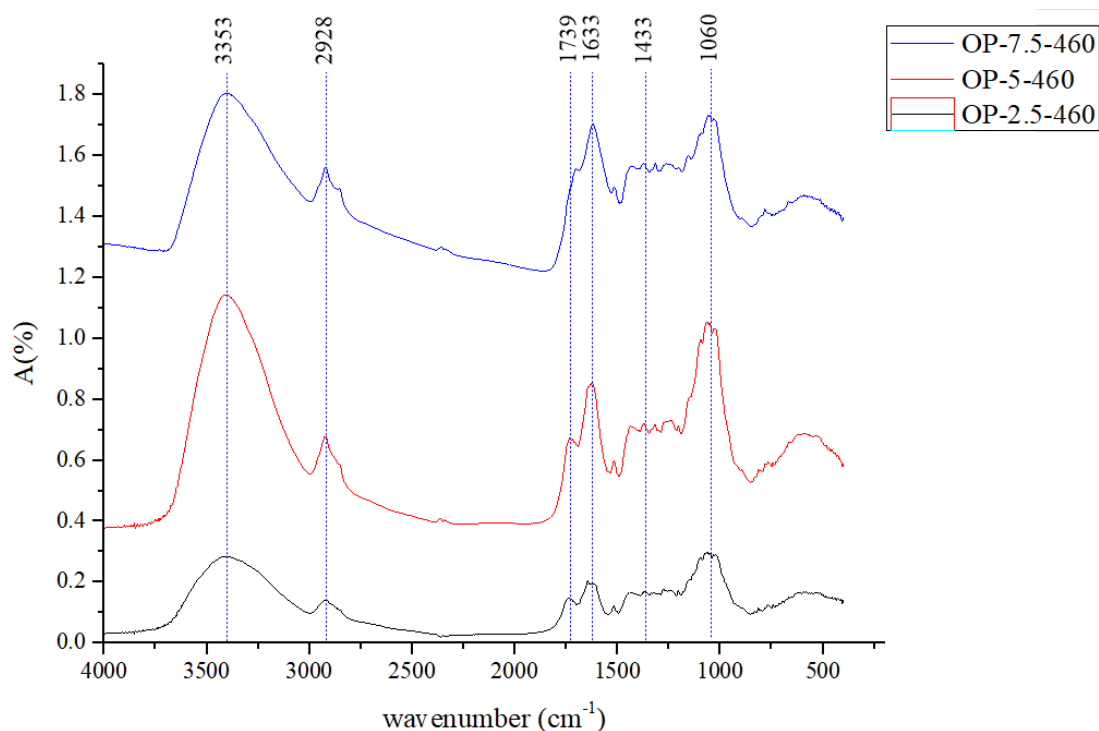
θερμική ενέργεια παράχθηκε στο εσωτερικό των υλικών οδηγώντας στην παραγωγή ενός στερεού υπολείμματος ενισχυμένο σε άνθρακα, εξηγώντας έτσι την υψηλότερη περιεκτικότητα άνθρακα και μόνιμου άνθρακα. Αντίθετα, τα εξανθρακώματα που παράχθηκαν στη χαμηλότερη ισχύ μικροκυμάτων έδειξαν χαμηλότερες περιεκτικότητες σε άνθρακα και μόνιμο άνθρακα, υποδηλώνοντας ότι η θερμική ενέργεια που παράχθηκε δεν ήταν αρκετή για να διασπάσει αποτελεσματικά τον χημικό δεσμό μεταξύ άνθρακα και οξυγόνου, συνεπώς υψηλότερες ποσότητες οξυγόνου και πτητικής ύλης ανιχνεύθηκαν στα υλικά αυτά. Έτσι, η ισχύς μικροκυμάτων βρέθηκε να επηρεάζει σημαντικά την περιεκτικότητα σε άνθρακα.

Επιπλέον, είναι φανερό πως η συν-πυρόλυση των OP με τα WP είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενός βελτιωμένου εξανθρακώματος, πλουσιότερου σε άνθρακα καθώς και σε FC, αλλά και με μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι τα πλαστικά προέρχονται από πετρελαιοειδή και συνεπώς είναι πλούσια σε άνθρακα και υδρογόνο.

Σε προηγούμενες έρευνες συν-πυρόλυσης αποβλήτων πολυπροπυλενίου με διάφορα είδη βιομαζών, όπως φλοιό ρυζιού ή πριονίδια ξύλου, με προσθήκη γραφίτη ως απορροφητή μικροκυμάτων, η θερμογόνα δύναμη των στερεών υπολειμμάτων κυμαινόταν στο εύρος 25-27 MJ/kg (Suriapparao et al., 2018). Οι τιμές αυτές συγκριτικά με την θερμογόνα δύναμη των εξανθρακωμάτων που προέκυψαν από τη συν-πυρόλυση των OP με τα WP με προσθήκη ενεργού άνθρακα ως απορροφητή, στην παρούσα έρευνα, είναι αρκετά χαμηλότερες τονίζοντας τη συνεργιστική επίδραση της ανάμιξης των δυο αυτών πρώτων υλών.

Ανάλυση FT-IR

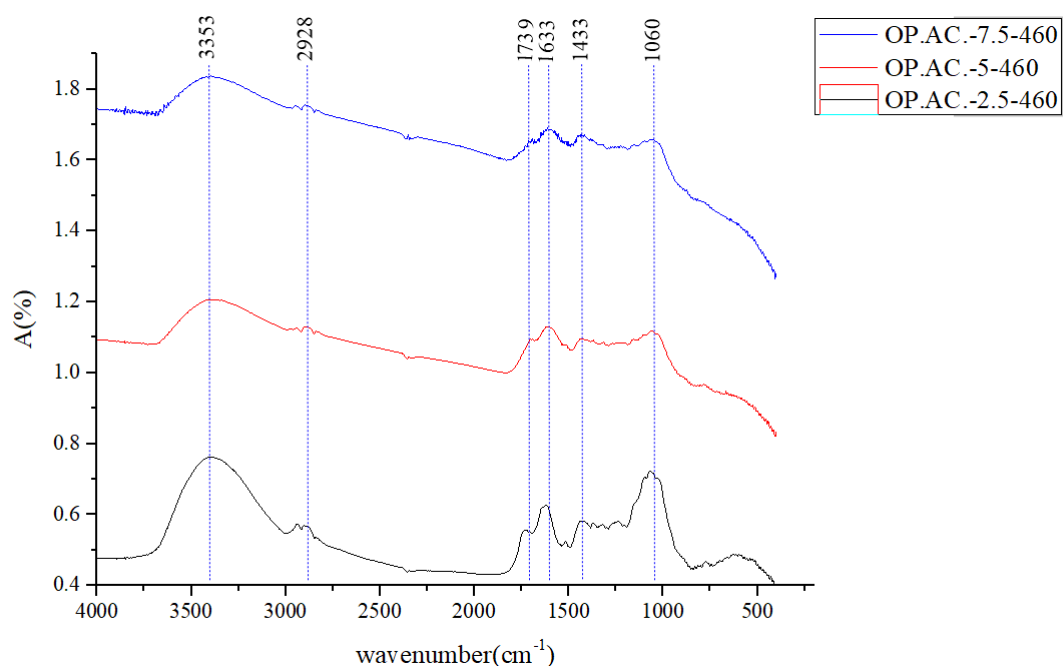
Για τα εξανθρακώματα που παράχθηκαν από τις πειραματικές δοκιμές πραγματοποιήθηκε ανάλυση FT-IR όπως φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα. Σκοπός ήταν να γίνει σύγκριση των χημικών ενώσεων που υπάρχουν στα πυρολυμένα δείγματα με αυτές στα ακατέργαστα υλικά. Με μια πρώτη ματιά παρατηρείται πως στα εξανθρακώματα που παράχθηκαν δεν εμφανίζονται οι κορυφές των πλαστικών. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στην μικρή περιεκτικότητα του δείγματος σε πλαστικό, η σε μη ομοιογενή ανάμιξη των δειγμάτων που αναλύθηκαν.



Γράφημα 16. Αποτελέσματα ανάλυσης FT-IR εξανθρακωμάτων από την πυρόλυση των υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών

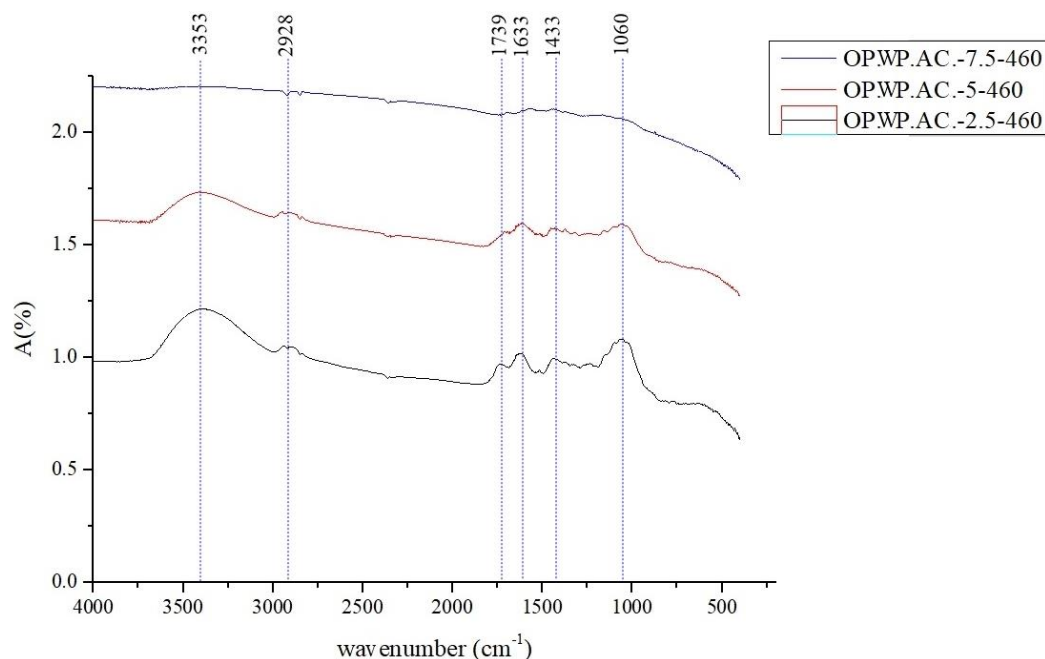
Τα αποτελέσματα της ανάλυσης FT-IR για την πυρόλυση των OP φαίνονται στο Γράφημα 16. Όπως είναι φανερό οι χαρακτηριστικές κορυφές στα μήκη κύματος 3353 cm^{-1} , 2928 cm^{-1} , 1739 cm^{-1} και 1060 cm^{-1} παρέμειναν αναλλοίωτες σε σχέση με τα αρχικά υλικά. Όπως φάνηκε και από τις παραπάνω αναλύσεις η πυρόλυση της βιομάζας χωρίς προσθήκη απορροφητή μικροκυμάτων δεν είχε τα επιθυμητά αποτελέσματα, αφού το υλικό δεν κατάφερε σε αυτές τις συνθήκες να πυρολυθεί.

Αντίστοιχα στην περίπτωση της πυρόλυσης με προσθήκη AC ως απορροφητή μικροκυμάτων, όπως φαίνεται και στο Γράφημα 17, οι χαρακτηριστικές κορυφές φαίνεται να εξομαλύνονται με την αύξηση του χρόνου επεξεργασίας. Με τη μεγαλύτερη διαφορά να εμφανίζεται στα 7.5 min επεξεργασίας του δείγματος.



Γράφημα 17. Αποτελέσματα ανάλυσης FT-IR εξανθρακωμάτων από την πυρόλυση υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών με προσθήκη απορροφητή μικροκυμάτων

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης FT-IR για τη συν-πυρόλυση των OP με WP φαίνονται στο Γράφημα 18. Όπως είναι φανερό οι χαρακτηριστικές κορυφές που εμφανίστηκαν στα αρχικά υλικά μειώνονται με την αύξηση του χρόνου επεξεργασίας του δείγματος και σε αυτή την περίπτωση. Είναι φανερό πως η μείωση των κορυφών είναι πιο έντονη σε σχέση με τα παραπάνω γραφήματα. Έτσι, φτάνοντας στα 7.5 min επεξεργασίας, το δείγμα πλέον έχει πλήρως ανθρακοποιηθεί και καμία από τις παραπάνω κορυφές δεν είναι ευδιάκριτη.



Γράφημα 18. Αποτελέσματα ανάλυσης FT-IR εξανθρακωμάτων από την συν-πυρόλυση των υπολειμμάτων χυμοποίησης και των πλαστικών αποβλήτων πορτοκαλιού

Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων και βαρέων μετάλλων

Όπως προαναφέρθηκε τα εξανθρακώματα που παράχθηκαν μπορούν να ενταχθούν στην κατηγορία των καυσίμων είτε των πυρογενών ανθρακούχων υλικών, να χρησιμοποιηθούν ως ενεργός άνθρακας ή ως πρόσθετο λιπάσματος. Σε κάθε μια από τις παραπάνω περιπτώσεις αξιοποίησης των προϊόντων αυτών θα πρέπει να ελεγχθεί η τοξικότητά τους. Αυτό πραγματοποιήθηκε κάνοντας ποσοτικό προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων και των τοξικών μετάλλων με τη χρήση της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS).

Πίνακας 17. Αποτελέσματα μετρήσεων της συγκέντρωσης μετάλλων των εξανθρακωμάτων

Συγκέντρωση (mg/kg)								
Όνομα στοιχείου	OP	OP-WP- 7.5-460	OP -7.5-460	OP-AC-7.5-335	OP-WP-AC-7.5-335	OP-AC-7.5-460	OP-WP-AC-7.5-460	Οριακές τιμές (ΦΕΚ 641/B/7-08-1991)
Na	47.6	53.1	70.9	151	160	197	221	
Mg	1078	1214	1152	958	989	868	884	
Al	28.9	46	51.1	174	223	262	300	
Ca	3025	3838	4745	3083	4165	4745	3821	
Cr	1.1	1.9	1.7	1.3	1.5	1.7	1.8	500
Mn	5.2	8.1	7	29.4	35.1	38.5	40.4	
Fe	62	128	247	399	468	588	648	
Ni	0.3	6.3	1.1	1.6	4.2	1	1.9	
Cu	4.1	3.2	3.6	5.1	5.2	3.3	7	200
Zn	32.4	39.4	32.7	23.6	38.1	24.2	43.3	800
As	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	2500
Cd	2.8	0.6	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	
Hg	4.4	0.2	0.6	0.5	0.2	0.3	0.2	20-40
Pb	0.7	0.7	0.5	0.3	0.6	0.4	0.4	5

Στον παραπάνω πίνακα αναγράφονται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο αρχικό υλικό αλλά και στα παραγόμενα εξανθρακώματα. Να σημειωθεί ότι οι πειραματικές δοκιμές αναγράφονται με την σειρά κατά την οποία επιτεύχθηκαν οι μεγαλύτερες θερμοκρασίες και συνεπώς η μεγαλύτερη απώλεια μάζας.

Όπως ήταν αναμενόμενο το αρχικό υλικό ήταν πλούσιο σε μεταλλικά στοιχεία όπως Mg, Ca, Fe, Na. Έτσι και τα εξανθρακώματα που προέκυψαν από την πυρόλυση περιείχαν μεταλλικά στοιχεία αφού προήλθαν από επεξεργασία υπολειμμάτων πορτοκαλιών. Η συγκέντρωση των στοιχείων αυτών στα εξανθρακώματα φαίνεται να αυξάνεται στις πειραματικές δοκιμές κατά τις οποίες σημειώθηκαν μεγάλες θερμοκρασίες και συνεπώς μεγαλύτερη απώλεια μάζας. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο αφού η μείωση της μάζας του υλικού έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων.

Το αρχικό υλικό φαίνεται να περιέχει επίσης τοξικά μέταλλα όπως Cr, Ni, Zn, Hg, Cd και Pb. Αυτό πιθανώς αποδίδεται στην ύπαρξη υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στις φλούδες των πορτοκαλιών (Yami et al., 2016). Παρατηρείται πως η συγκέντρωση του Hg στα εξανθρακώματα φαίνεται να μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό συμβαίνει διότι πρόκειται για ένα πολύ πτητικό μέταλλο.

Είναι απαραίτητο επίσης να σημειωθεί ότι σε κάποια μέταλλα όπως Ni, Zn, Pb και Cu παρατηρείται μια συνεχόμενη αυξομείωση των τιμών των συγκεντρώσεων. Αυτό πιθανώς οφείλεται σε μη ομοιογενή θέρμανση του υλικού κατά την επεξεργασία η οποία είχε ως αποτέλεσμα κάποια σημεία του υλικού να πυρολύθηκαν περαιτέρω από κάποια άλλα.

Τα παραγόμενα εξανθρακώματα, που πληρούν τις προϋποθέσεις, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα. Στην περίπτωση αυτή η τέφρα που θα παραχθεί από την καύση των εξανθρακωμάτων (υπολειμματική τέφρα πυθμένα) πολύ πιθανώς να καταλήξει σε κάποιον ΧΥΤΑ. Αντίστοιχα, τα εξανθρακώματα με χαμηλό ποσοστό άνθρακα και μη ικανοποιητικές αναλογίες H/C και O/C μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βελτιωτικά εδάφους. Σε κάθε περίπτωση τα προϊόντα αυτά εναποτίθενται στο έδαφος. Έτσι επιλέχθηκε οι συγκεντρώσεις των τοξικών μετάλλων στα παραγόμενα εξανθρακώματα να συγκριθούν με τις οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στην ιλύ που χρησιμοποιείται στην γεωργία (ΦΕΚ 641/Β/7-08-1991). Όπως φαίνεται και στον παραπάνω πίνακα οι τιμές των τοξικών μετάλλων των εξανθρακωμάτων παραμένουν χαμηλότερες σε κάθε περίπτωση σε σύγκριση με τις οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων ιλύος που χρησιμοποιείται στη γεωργία. Συνεπώς τα εξανθρακώματα θα μπορούσαν

ενδεχομένως να χρησιμοποιηθούν ως βελτιωτικό εδάφους, ενώ η τέφρα από την καύση τους θα μπορούσε να απορριφθεί σε κάποιον ΧΥΤΑ.

Όσον αφορά τον χαρακτηρισμό του ελαίου πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση μέσω της οποίας στη συνέχεια υπολογίστηκε η θερμογόνος δύναμη, χρησιμοποιώντας την εξίσωση των Milne et al (1990). Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 18. Χαρακτηρισμός ελαίου

Κωδικός	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	HHV (MJ/kg)
OP-7.5-460	42.8	5.9	1.4	50.1	13.4
OP-AC-7.5-460	44.5	5.6	0.9	49.6	14.2
OP-PW-AC-7.5-460	49.4	5.1	2.1	43.4	16.2

Είναι φανερό πως το ποσοστό του άνθρακα αυξάνεται με την προσθήκη του απορροφητή μικροκυμάτων. Η μεγαλύτερη τιμή (49.4%) προήλθε από την συν-πυρόλυση των OP και WP. Το υδρογόνο παρουσιάζει αντίθετη τάση, μειώνεται μετά την προσθήκη του απορροφητή μικροκυμάτων και παρουσιάζει τη μικρότερη τιμή κατά τη συν-πυρόλυση των OP και WP. Από τις τιμές του παραπάνω πίνακα είναι φανερό ότι το έλαιο χαρακτηρίζεται από υψηλά ποσοστά οξυγόνου.

Όσον αφορά στην θερμογόνο δύναμη, παρατηρείτε πως η χαμηλότερη τιμή αντιστοιχεί στην πυρόλυση των OP και η μεγαλύτερη στην συν-πυρόλυση των OP και WP. Γενικότερα το έλαιο χαρακτηρίζεται από χαμηλές τιμές θερμογόνου δύναμης, σε σύγκριση με το υγρό καύσιμα όπως το πετρέλαιο (41-43 MJ/kg) (Dhyani & Bhaskar, 2018). Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο υψηλό περιεχόμενό του σε νερό και οξυγόνο. Προκειμένου να βελτιωθεί η θερμογόνος δύναμη του ελαίου έτσι ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες, είναι απαραίτητο να αναβαθμιστεί με στόχο τη μείωση του περιεχομένου του σε νερό και οξυγόνο (Dhyani & Bhaskar, 2018).

Γενικά, έρευνες έδειξαν ότι η περιεκτικότητα του ελαίου σε νερό κυμαίνεται συνήθως από 30-35% κατά βάρος. Η ύπαρξη νερού έχει αρνητικές αλλά και θετικές επιπτώσεις στην αποθήκευση και χρήση των ελαίων. Από τη μία πλευρά, μειώνει τις τιμές θέρμανσης κατά την καύση και μπορεί να προκαλέσει διαχωρισμό φάσεων κατά την αποθήκευση. Από την άλλη πλευρά όμως, είναι ωφέλιμο για τη μείωση του ιξώδους (Xu et al., 2011).

Η περιεκτικότητα σε οξυγόνο των ελαίων πυρόλυσης κυμαίνεται περίπου στο 35-50%. Η παρουσία υψηλού περιεχομένου οξυγόνου οδηγεί σε κάποιες κακές ιδιότητες, όπως διαβρωτικότητα, χαμηλή θερμογόνο δύναμη και θερμική

αστάθεια. Φυσικά, μια ορισμένη ποσότητα οξυγόνου στο καύσιμο είναι ωφέλιμη για τη βελτίωση της καύσης. Εντούτοις, είναι απαραίτητη η μείωση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο κάτω από 10% κατά βάρος μέσω υδρο-αποξυγόνωσης (HDO) μέσω καταλυτικών αντιδράσεων (Xu et al., 2011) .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Σύνοψη, συμπεράσματα και προτάσεις

6.1. Σύνοψη και συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η αξιολόγηση της δυνατότητας παραγωγής ελαίου και εξανθρακώματος μέσω της συν-πυρόλυσης υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών και πλαστικών απόβλητων πολυπροπυλενίου.

Από τον χαρακτηρισμό των αρχικών υλικών προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των υπολειμμάτων χυμοποίησης αλλά και των πλαστικών αποβλήτων κατέδειξαν ότι πρόκειται για δυο υλικά με υψηλά ποσοστά άνθρακα. Συνεπώς, επιβεβαιώνεται η δυνατότητα μετατροπής τους σε στερεά προϊόντα πλούσια σε άνθρακα όπως το εξανθράκωμα.
- Το υψηλό ποσοστό των αποβλήτων αυτών σε πτητική ύλη υποδηλώνει ότι μέσω της πυρόλυσής τους μπορούν να ανακτηθούν χρήσιμα υγρά ή αέρια προϊόντα.
- Η υψηλή θερμογόνος δύναμη των δυο αποβλήτων αποτελεί ένα σημαντικό χαρακτηριστικό επιβεβαιώνοντας ότι η περαιτέρω επεξεργασία τους πριν από την πιθανή τελική τους διάθεση μπορεί να οδηγήσει στην ανάκτηση ενέργειας.

Από τα TGA διαγράμματα που προέκυψαν, από την ανάλυση των αρχικών υλικών προκύπτουν επίσης τα εξής συμπεράσματα:

- Για τα υπολείμματα χυμοποίησης η μεγάλη απώλεια βάρους ολοκληρώνεται στους 400 °C ενώ για τα απόβλητα πολυπροπυλενίου στους 500 °C. Συνεπώς τα περισσότερα από τα πτητικά υλικά των δειγμάτων αυτών απελευθερώνονται σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 400 °C έως 500 °C. Ως εκ τούτου, η ελάχιστη θερμοκρασία που απαιτείται για την μετατροπή των αποβλήτων αυτών σε πτητικά πυρόλυσης, και η επακόλουθη ανάκτηση τους ως δυνητικά χρήσιμα προϊόντα πυρόλυσης, είναι 400 °C.

Από τα FT-IR διαγράμματα που προέκυψαν, από την ανάλυση των αρχικών υλικών προκύπτουν επίσης τα εξής συμπεράσματα:

- Τα υπολείμματα χυμοποίησης είναι πλούσια σε ενώσεις όπως τα λιπαρά οξέα και επομένως θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοκαυσίμων.
- Τα απόβλητα πολυπροπυλενίου αποτελούν πλούσια πηγή υδρογονανθράκων, επιτρέποντας την ενδεχόμενη μετατροπή τους σε βιοκαύσιμα.

Από τον χαρακτηρισμό των απορροφητών μικροκυμάτων προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα :

- Αναφορικά με τη σύσταση της ιπτάμενης λιγνιτικής τέφρας και της υπολειμματικής τέφρας σφαγείων αξίζει να αναφερθεί ότι τα δυο παραπροϊόντα παρουσιάζουν πλούσια περιεκτικότητα σε οξείδια του ασβεστίου, μαγγανίου και χαλκού. Τα οξείδια αυτά μπορούν να απορροφήσουν τα μικροκύματα. Συνεπώς, τόσο η ιπτάμενη τέφρα λιγνίτη όσο και η υπολειμματική τέφρα σφαγείων θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως απορροφητές μικροκυμάτων. Αντίστοιχα, ο ενεργός άνθρακας λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε άνθρακα δύναται να χρησιμοποιηθεί και αυτός σαν απορροφητής μικροκυμάτων.

Από τα πειράματα πυρόλυσης των υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών αλλά και συν-πυρόλυσης των υπολειμμάτων χυμοποίησης και των πλαστικών αποβλήτων προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν χωρίς προσθήκη απορροφητή μικροκυμάτων δεν επιτεύχθηκαν υψηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα να υπάρξει μικρή ελάττωση της μάζας του αρχικού υλικού και αντίστοιχα παραγωγή μικρής ποσότητας ελαίου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα πλαστικά δεν απορροφούν τα μικροκύματα ενώ η βιομάζα είναι ένα υλικό με χαμηλή απορρόφηση μικροκυμάτων. Επομένως, η προσθήκη απορροφητών μικροκυμάτων κρίνεται αναγκαία.
- Στην περίπτωση προσθήκης των απορροφητών μικροκυμάτων, ιπτάμενης λιγνιτικής και υπολειμματικής τέφρας σφαγείων, τα αποτελέσματα δεν παρουσίασαν βελτίωση αναφορικά με τη θερμοκρασία και την ποσότητα του ελαίου. Συνεπώς, η ιπτάμενη τέφρα και η υπολειμματική τέφρα σφαγείων μπορούν να χαρακτηριστούν ως μη αποδοτικοί απορροφητές μικροκυμάτων.

- Η προσθήκη ενεργού άνθρακα ως απορροφητή μικροκυμάτων είχε ως αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλότερων θερμοκρασιών και συνεπώς καλύτερη επεξεργασία του δείγματος. Επίσης η προσθήκη ενεργού άνθρακα είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή ελαίου και στα 2.5 min, κάτι που δεν συνέβη με τους υπόλοιπους απορροφητές. Έτσι, ο ενεργός άνθρακας μπορεί να χαρακτηριστεί ως ο πιο αποτελεσματικός απορροφητής μικροκυμάτων από αυτούς που εξετάστηκαν.
- Συνολικά, διαπιστώθηκε πως τόσο στην περίπτωση της πυρόλυσης όσο και της συν-πυρόλυσης, η μέγιστη παραγωγή ελαίου (6.8 g και 6.2 g αντίστοιχα) επιτεύχθηκε εφαρμόζοντας υψηλή ισχύ μικροκυμάτων και μεγάλους χρόνους πυρόλυσης. Αντίστοιχα στις συνθήκες αυτές υπάρχει μεγάλη παραγωγή αερίων και μικρότερη παραγωγή εξανθρακώματος.
- Η βελτιστοποίηση της παραγωγής αλλά και της ποιότητας του εξανθρακώματος τόσο στην περίπτωση της πυρόλυσης (48% κβ) όσο και της συν-πυρόλυσης (45% κβ) επιτεύχθηκε για χρόνο 5 min και ισχύ 460 W.
- Δεν υπήρξε αύξηση των παραγόμενων προϊόντων κατά τη συν-πυρόλυση των υπολειμμάτων χυμοποίησης με τα πλαστικά απόβλητα σε σχέση με την πυρόλυση των υπολειμμάτων πορτοκαλιών. Επομένως, μέσω της συν-πυρόλυσης δεν αυξήθηκε η απόδοση της διεργασίας.

Από τον χαρακτηρισμό του εξανθρακώματος προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Στις δοκιμές πυρόλυσης της βιομάζας με απορροφητή μικροκυμάτων, το ποσοστό του άνθρακα φθάνει μέχρι και 88%. Αντίστοιχα δοκιμές συν-πυρόλυσης της βιομάζας και των αποβλήτων πολυπροπυλενίου με απορροφητή μικροκυμάτων, το ποσοστό του άνθρακα αυξάνεται στο 92.4%. Συνεπώς, κατά τη διεργασία της συν-πυρόλυσης παράγεται ένα βελτιωμένο σε περιεκτικότητα προϊόν αφού είναι πιο πλούσιο σε άνθρακα.
- Από το διάγραμμα Van Krevelen παρατηρείται ότι οι αναλογίες H/C και O/C των εξανθρακώματων που προέκυψαν από πυρόλυση και συν-πυρόλυση με χρήση του ενεργού άνθρακα ως απορροφητή δεν διαφοροποιούνται αισθητά από αυτές του ανθρακίτη και του άνθρακα. Άρα, τα προϊόντα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα υλικά. Τα εξανθρακώματα που παράχθηκαν χωρίς χρήση απορροφητή παρουσιάζουν μεγαλύτερες αναλογίες γεγονός που υποδηλώνει πως είναι

απαραίτητη η αύξηση του χρόνου ή/και της ισχύος επεξεργασίας για την καλύτερη επεξεργασία του υλικού.

- Η μεγαλύτερη τιμή θερμογόνου δύναμης (32.13 MJ/kg), αντιστοιχεί στο εξανθράκωμα που παράχθηκε κατά τη συν-πυρόλυση των υπολειμμάτων πορτοκαλιού και των πλαστικών αποβλήτων με προσθήκη απορροφητή μικροκυμάτων σε ισχύ 460 W και χρόνο 7.5 min. Αντίστοιχα, στην περίπτωση της πυρόλυσης των υπολειμμάτων χυμοποίησης, η τιμή της μέγιστης θερμογόνου δύναμης είναι 30.5 MJ/kg. Οι τιμές αυτές είναι σχεδόν ίδιες με αυτές των στερεών καυσίμων του ανθρακίτη (32.6 MJ/kg) και του ασφαλούχου άνθρακα (30.2 MJ/kg). Έτσι επιβεβαιώνεται ξανά το συμπέρασμα ότι τα προϊόντα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα

Από τα διαγράμματα που προέκυψαν μετά την ανάλυση FT-IR των δειγμάτων εξανθρακώματος προκύπτουν επίσης τα εξής συμπεράσματα:

- Τα αποτελέσματα της ανάλυσης FT-IR για την πυρόλυση των υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιών έδειξαν ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές στα μήκη κύματος 3353 cm^{-1} , 2928 cm^{-1} , 1739 cm^{-1} και 1060 cm^{-1} παρέμειναν αναλλοίωτες σε σχέση με τα αρχικά υλικά. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι δεν υπήρξε επιτυχημένη επεξεργασία του υλικού. Συνεπώς η αύξηση του χρόνου και της ισχύος είναι απαραίτητη.
- Στην περίπτωση της πυρόλυσης αλλά και της συν-πυρόλυσης των αποβλήτων με προσθήκη ενεργού άνθρακα ως απορροφητή μικροκυμάτων, οι χαρακτηριστικές κορυφές εξομαλύνονταν με την αύξηση του χρόνου επεξεργασίας. Στα 7.5 min επεξεργασίας, το δείγμα πλέον δεν εμφανίζει καμία από τις παραπάνω κορυφές. Έτσι προκύπτει το συμπέρασμα ότι στις συνθήκες αυτές το υλικό έχει ανθρακοποιηθεί πλήρως.

Από την ανάλυση συγκέντρωσης μετάλλων στα δείγματα προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Οι συγκεντρώσεις των τοξικών μετάλλων στα εξανθρακώματα παραμένουν χαμηλότερες για όλες τις δοκιμές (πυρόλυση, συν-πυρόλυση, με και χωρίς απορροφητή) σε σύγκριση με τις οριακές τιμές συγκέντρωσης των τοξικών μετάλλων στην ιλύ που χρησιμοποιείται στη γεωργία. Συνεπώς τα εξανθρακώματα θα μπορούσαν πιθανώς να χρησιμοποιηθούν ως βελτιωτικό εδάφους. Στην περίπτωση αυτή πριν την εφαρμογή στο έδαφος είναι αναγκαίο

να πραγματοποιηθούν επιπλέον αναλύσεις τοξικότητας, λόγω χάρη αναλύσεις φυτοτοξικότητας και προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε PAHs. Εναλλακτικά στην περίπτωση της αξιοποίησής τους ως καύσιμο η τέφρα από την καύση τους θα μπορούσε να απορριφθεί σε κάποιον ΧΥΤΑ.

Από τον χαρακτηρισμό του ελαίου προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η τιμή της θερμογόνου δύναμης βελτιώνεται κατά την συν-πυρόλυση των υπολειμμάτων χυμοποίησης και των πλαστικών αποβλήτων συγκριτικά με την τιμή κατά την πυρόλυση των υπολειμμάτων χυμοποίησης. Ωστόσο, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι το έλαιο χαρακτηρίζεται από χαμηλές τιμές θερμογόνου δύναμης, σε σύγκριση με τα υγρά καύσιμα, όπως το πετρέλαιο. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο υψηλό περιεχόμενό του σε νερό και οξυγόνο. Προκειμένου λοιπόν να βελτιωθεί η θερμογόνος δύναμη του ελαίου, ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες, είναι απαραίτητο να αναβαθμιστεί μειώνοντας το περιεχόμενό του σε νερό και οξυγόνο.

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα προκύπτει ότι η πυρόλυση αποτελεί μια τεχνικά εφικτή μέθοδο επεξεργασίας των αποβλήτων αυτών. Μέσω της πυρόλυσης παράγεται εξανθράκωμα, το οποίο στη συνέχεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο, να μεταποιηθεί σε ενεργό άνθρακα, είτε να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό. Ταυτόχρονα μπορεί να ανακτηθεί το υψηλό περιεχόμενο των αποβλήτων αυτών σε πτητική ύλη με σκοπό την μετατροπή τους σε χρήσιμα προϊόντα όπως έλαιο και αέριο τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο ή χημική πρώτη ύλη.

Η προσθήκη απορροφητή μικροκυμάτων είναι πολύ σημαντική τόσο για τα πειράματα πυρόλυσης βιομάζας όσο και για τα πειράματα συν-πυρόλυσης υπολειμμάτων χυμοποίησης και πλαστικών αποβλήτων. Οι συνθήκες πυρόλυσης, όπως ο χρόνος και η εφαρμοσμένη ισχύς διαφοροποιούνται ανάλογα με το προϊόν του οποίου η παραγωγή είναι επιθυμητό να βελτιστοποιηθεί. Αν στόχος είναι η παραγωγή εξανθρακώματος, τότε πρέπει να εφαρμόζεται χαμηλή ισχύς και μικροί χρόνοι. Στην περίπτωση που ο κύριος στόχος είναι η βελτιστοποίηση της παραγωγής ελαίου είναι προτιμότερο να εφαρμοστεί μεγάλη ισχύς και ενδιάμεσοι χρόνοι προκειμένου να αποφευχθεί η μεγάλη παραγωγή αερίων. Αν ο κύριος στόχος είναι η παραγωγή αερίων μεγάλη ισχύς και μεγάλοι χρόνοι είναι απαραίτητοι.

Τέλος, γνωρίζοντας ότι περίπου 60 χιλιάδες τόνοι υπολειμμάτων φλοιού πορτοκαλιού και περίπου 700 χιλιάδες τόνοι πλαστικών αποβλήτων παράγονται στην Ελλάδα ετησίως, η συν-πυρόλυση των εν λόγω αποβλήτων θα μπορούσε να αποτελέσει μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο διαχείρισής τους. Η διεργασία της συν-πυρόλυσης μπορεί να μην παρουσίασε αύξηση της απόδοσης παραγωγής των προϊόντων σε σχέση με την πυρόλυση των αποβλήτων είχε όμως ως αποτέλεσμα (α) την παραγωγή ενός βελτιωμένου εξανθρακώματος, πλουσιότερου σε άνθρακα και σε μόνιμο άνθρακα και με μεγαλύτερη τιμή θερμογόνου δύναμης και (β) την παραγωγή ελαίου με υψηλότερη τιμή θερμογόνου δύναμης σε σχέση με το έλαιο που προέκυψε κατά την πυρόλυση.

6.2 Προτάσεις

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκε η παραγωγή ελαίου και εξανθρακώματος μέσω συν-πυρόλυσης αγροβιομηχανικών και πλαστικών αποβλήτων. Τα αποτελέσματα κρίθηκαν αρκετά ενθαρρυντικά ως εκ τούτου, προτείνεται η περεταίρω μελέτη και βελτιστοποίηση της μεθόδου.

Οι προτάσεις για περαιτέρω μελέτη συνοψίζονται ακολούθως:

- Ποιοτική και ποσοτική διερεύνηση των ενώσεων που υπάρχουν στο παραγόμενο έλαιο από τη συν-πυρόλυση των αγροβιομηχανικών και πλαστικών αποβλήτων.
- Ποιοτική και ποσοτική διερεύνηση των αερίων που παράγονται κατά τη συν-πυρόλυση των αγροβιομηχανικών και πλαστικών αποβλήτων.
- Χρήση του παραγόμενου εξανθρακώματος που προκύπτει από την πυρόλυση και την συν-πυρόλυση των αποβλήτων ως απορροφητή μικροκυμάτων.
- Βελτιστοποίηση αναλογίας βιομάζας/πλαστικού, κατά την συν-πυρόλυση αγροβιομηχανικών και πλαστικών αποβλήτων των οποίων η περιβαλλοντική διαχείριση αποτελεί πρόκληση, όπως στέμφυλα και πολυστυρένιο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Adamidou K, Georgakopoulos A, Amanatidou E, Tsirkitzis L, 2005, "Mineralogical and morphological study of fly ash samples from the power stations of the western makedonian lignite center", Conference of the committee of economic geology, mineralogy and geochemistry, 1-8
- Aguiar, L., Márquez-Montesinos, F., Gonzalo, A., Sánchez, J. L., & Arauzo, J. (2008). Influence of temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83(1), 124-130.
- Al-Salem, S. M., Antelava, A., Constantinou, A., Manos, G., & Dutta, A. (2017). A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *Journal of Environmental Management*, 197, 177-198.
- Blanco, P. H., Wu, C., Onwudili, J. A., & Williams, P. T. (2013). Characterization and evaluation of Ni/SiO₂ catalysts for hydrogen production and tar reduction from catalytic steam pyrolysis-reforming of refuse derived fuel. *Applied Catalysis B: Environmental*, 134, 238-250.
- Borges, F. C., Xie, Q., Min, M., Muniz, L. A. R., Farenzena, M., Trierweiler, J. O., & Ruan, R. (2014). Fast microwave-assisted pyrolysis of microalgae using microwave absorbent and HZSM-5 catalyst. *Bioresource technology*, 166, 518-526.
- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*, 38, 68-94.
- Calabrò, P. S., Paone, E., & Komilis, D. (2018). Strategies for the sustainable management of orange peel waste through anaerobic digestion. *Journal of environmental management*, 212, 462-468.
- Channiwala, S. A., & Parikh, P. P. (2002). A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, 81(8), 1051-1063.
- Choi, J. H., Woo, H. C., & Suh, D. J. (2014). Pyrolysis of Seaweeds for Bio-oil and Bio-char Production'. *Chemical Engineering Transactions*, 37
- Coutand, M., Cyr, M., Deydier, E., Guilet, R., & Clastres, P. (2008). Characteristics of industrial and laboratory meat and bone meal ashes and their potential applications. *Journal of hazardous materials*, 150(3), 522-532.

de Vargas Mores, G., Finocchio, C. P. S., Barichello, R., & Pedrozo, E. A. (2018). Sustainability and innovation in the Brazilian supply chain of green plastic. *Journal of cleaner production*, 177, 12-18.

Dhyani, V., & Bhaskar, T. (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, 129, 695-716.

dos Santos, R. P., Martins, J., Gadelha, C., Cavada, B., Albertini, A. V., Arruda, F., Freire, V. (2014). Coal fly ash ceramics: preparation, characterization, and use in the hydrolysis of sucrose. *The Scientific World Journal*, 2014.

Dwivedi, A., & Jain, M. K. (2014). Fly ash-waste management and overview: A Review. *Recent Research in Science and Technology*, 6(1).

EBC (2012) 'European Biochar Certificate - Guidelines for a Sustainable Production of Biochar.' European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland. <http://www.europeanbiochar.org/en/download>. Version 6.2E of 04th February 2016

FAO, (2016). Citrus Fruit Statistics 2015. Available at <http://www.fao.org/3/a-i8092e.pdf>

Fernández-Cegri, V., De la Rubia, M. Á., Raposo, F., & Borja, R. (2012). Effect of hydrothermal pretreatment of sunflower oil cake on biomethane potential focusing on fibre composition. *Bioresource technology*, 123, 424-429

Ferrara, F., Orsini, A., Plaisant, A., & Pettinau, A. (2014). Pyrolysis of coal, biomass and their blends: Performance assessment by thermogravimetric analysis. *Bioresource technology*, 171, 433-441.

García, R., Pizarro, C., Lavín, A. G., & Bueno, J. L. (2013). Biomass proximate analysis using thermogravimetry. *Bioresource technology*, 139, 1-4.

Gu, F., Guo, J., Zhang, W., Summers, P. A., & Hall, P. (2017). From waste plastics to industrial raw materials: A life cycle assessment of mechanical plastic recycling practice based on a real-world case study. *Science of the Total Environment*, 601, 1192-1207.

Huang, G. Y., Zhao, L., Dong, Y. H., & Zhang, Q. (2011). Remediation of soils contaminated with polychlorinated biphenyls by microwave-irradiated manganese dioxide. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 128-132.

Jones, D. A., Lelyveld, T. P., Mavrofidis, S. D., Kingman, S. W., & Miles, N. J. (2002). Microwave heating applications in environmental engineering—a review. *Resources, conservation and recycling*, 34(2), 75-90.

- Khoo, H. H. (2019). LCA of plastic waste recovery into recycled materials, energy and fuels in Singapore. *Resources, Conservation and Recycling*, 145, 67-77.
- Lam, S. S., Liew, R. K., Cheng, C. K., & Chase, H. A. (2015). Catalytic microwave pyrolysis of waste engine oil using metallic pyrolysis char. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176, 601-617.
- Lam, S. S., Liew, R. K., Lim, X. Y., Ani, F. N., & Jusoh, A. (2016). Fruit waste as feedstock for recovery by pyrolysis technique. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 113, 325-333.
- Lam, S. S., Liew, R. K., Wong, Y. M., Yek, P. N. Y., Ma, N. L., Lee, C. L., & Chase, H. A. (2017a). Microwave-assisted pyrolysis with chemical activation, an innovative method to convert orange peel into activated carbon with improved properties as dye adsorbent. *Journal of cleaner production*, 162, 1376-1387.
- Lam, S. S., Liew, R. K., Wong, Y. M., Azwar, E., Jusoh, A., & Wahi, R. (2017b). Activated carbon for catalyst support from microwave pyrolysis of orange peel. *Waste and biomass valorization*, 8(6), 2109-2119.
- Landrock, A. H. (1995). *Handbook of plastic foams: types, properties, manufacture and applications*. Elsevier
- Leal Filho, W., Saari, U., Fedoruk, M., Iital, A., Moora, H., Klöga, M., & Voronova, V. (2019). An overview of the problems posed by plastic products and the role of extended producer responsibility in Europe. *Journal of Cleaner Production*, 214, 550-558.
- Lehne, J., & Preston, F. (2018). Making Concrete Change, Innovation in Low-carbon Cement and Concrete. *Chatham House Report, Energy Environment and Resources Department: London, UK*, 1-66.
- Li, J., Dai, J., Liu, G., Zhang, H., Gao, Z., Fu, J., Huang, Y. (2016). Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review. *Biomass and Bioenergy*, 94, 228-244.
- Li, P., Wang, X., Gong, W., Yang, H., Chen, Y., & Chen, H. (2013). Effects of metal salt additives on biomass microwave pyrolysis characteristic. *Nongye Jixie Xuebao= Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 44(6), 162-167.
- Liu, X., & Yu, G. (2006). Combined effect of microwave and activated carbon on the remediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil. *Chemosphere*, 63(2), 228-235.

Liu, X., Zhang, Q., Zhang, G., & Wang, R. (2008). Application of microwave irradiation in the removal of polychlorinated biphenyls from soil contaminated by capacitor oil. *Chemosphere*, 72(11), 1655-1658.

Lopez-Uribe, A., De Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., & Adrados, A. (2012). Catalytic stepwise pyrolysis of packaging plastic waste. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 96, 54-62

Mahari, W. A. W., Chong, C. T., Cheng, C. K., Lee, C. L., Hendrata, K., Yek, P. N. Y., & Lam, S. S. (2018). Production of value-added liquid fuel via microwave co-pyrolysis of used frying oil and plastic waste. *Energy*, 162, 309-317.

Mat-Shayuti, M. S., Abdullah, M. Z., & Megat-Yusoff, P. S. M. (2016). THERMAL properties and morphology of Polypropylene/Polycarbonate/Polypropylene-Graft-Maleic anhydride blends. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 69, p. 03001). EDP Sciences.

Martínez, J. D., Veses, A., Mastral, A. M., Murillo, R., Navarro, M. V., Puy, N., García, T. (2014). Co-pyrolysis of biomass with waste tyres: upgrading of liquid bio-fuel. *Fuel Processing Technology*, 119, 263-271

Milne, T., Brennan, A. H., & Glenn, B. H. (1990). *Sourcebook of methods of analysis for biomass and biomass conversion processes*. Springer Science & Business Media.

Monforti, F., Lugato, E., Motola, V., Bodis, K., Scarlat, N., & Dallemand, J. F. (2015). Optimal energy use of agricultural crop residues preserving soil organic carbon stocks in Europe. *Renewable and sustainable energy reviews*, 44, 519-529.

Morent, R., De Geyter, N., Leys, C., Gengembre, L., & Payen, E. (2008). Comparison between XPS-and FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 40(3-4), 597-600.

Mushtaq, F., Mat, R., & Ani, F. N. (2014). A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 555-574.

Paradela, F., Pinto, F., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., & Lapa, N. (2009). Study of the co-pyrolysis of biomass and plastic wastes. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 11(1), 115-122.

Pereda Reyes, I., & Sárvári Horváth, I. (2015). Anaerobic Biodegradation of Solid Substrates from Agroindustrial Activities—Slaughterhouse Wastes and Agrowastes.

Plastics Europe, 2018. Plastics e the Facts 2017. An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data. Brussels, Belgium. Available at: https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf

Rezzadori, K., Benedetti, S., & Amante, E. R. (2012). Proposals for the residues recovery: orange waste as raw material for new products. *Food and bioproducts processing*, 90(4), 606-614.

Prathiba, R., Shruthi, M., & Miranda, L. R. (2018). Pyrolysis of polystyrene waste in the presence of activated carbon in conventional and microwave heating using modified thermocouple. *Waste Management*, 76, 528-536.

Savvilitidou, V., Kritikaki, A., Stratakis, A., Komnitsas, K., & Gidarakos, E. (2019). Energy efficient production of glass-ceramics using photovoltaic (P/V) glass and lignite fly ash. *Waste Management*, 90, 46-58.

Suriapparao, D. V., Boruah, B., Raja, D., & Vinu, R. (2018). Microwave assisted co-pyrolysis of biomasses with polypropylene and polystyrene for high quality bio-oil production. *Fuel processing technology*, 175, 64-75.

Suriapparao, D. V., & Vinu, R. (2015). Resource recovery from synthetic polymers via microwave pyrolysis using different susceptors. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 113, 701-712.

Uzoejinwa, B. B., He, X., Wang, S., Abomohra, A. E. F., Hu, Y., & Wang, Q. (2018). Co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermochemical conversion technology for high-grade biofuel production: Recent progress and future directions elsewhere worldwide. *Energy Conversion and Management*, 163, 468-492.

Ververis, C., Georghiou, K., Danielidis, D., Hatzinikolaou, D. G., Santas, P., Santas, R., & Corleti, V. (2007). Cellulose, hemicelluloses, lignin and ash content of some organic materials and their suitability for use as paper pulp supplements. *Bioresource Technology*, 98(2), 296-301.

Widiyannita, A. M., Cahyono, R. B., Budiman, A., Sutijan, & Akiyama, T. (2016, July). Study of pyrolysis of ulin wood residues. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1755, No. 1, p. 050004). AIP Publishing

Williams, P. T., & Williams, E. A. (2018). Interaction of plastics in mixed-plastics pyrolysis. *Energy & Fuels*, 13(1), 188-196.

Wu, C., Wang, Z., Huang, J., Williams, P.T., 2013. Pyrolysis/gasification of cellulose, hemicellulose and lignin for hydrogen production in the presence of various nickel-based catalysts. *Fuel* 106, 697-706.

Xiao, R., Jin, B., Zhou, H., Zhong, Z., & Zhang, M. (2007). Air gasification of polypropylene plastic waste in fluidized bed gasifier. *Energy Conversion and Management*, 48(3), 778-786.

Xu, Y., Hu, X., Li, W., & Shi, Y. (2011). Preparation and characterization of bio-oil from biomass. In *Progress in Biomass and Bioenergy Production*. IntechOpen.

Yami, S. G., Chandravanshi, B. S., Wondimu, T., & Abuye, C. (2016). Assessment of selected nutrients and toxic metals in fruits, soils and irrigation waters of Awara Melka and Nura Era farms, Ethiopia. *SpringerPlus*, 5(1), 747.

Yerrayya, A., Suriapparao, D. V., Natarajan, U., & Vinu, R. (2018). Selective production of phenols from lignin via microwave pyrolysis using different carbonaceous susceptors. *Bioresource technology*, 270, 519-528.

Zhou, Y. M., Chen, Y. P., Guo, J. S., Shen, Y., Yan, P., & Yang, J. X. (2019). Recycling of orange waste for single cell protein production and the synergistic and antagonistic effects on production quality. *Journal of Cleaner Production*, 213, 384-392.

Ελληνική βιβλιογραφία

K.Y.A 80568/4225/1991 - Μέθοδοι όροι και περιορισμοί για τη χρησιμοποίηση στη γεωργία της ιλύος που προέρχεται από επεξεργασία οικιακών και αστικών λυμάτων

Κωστάκης, Γ., (1999) Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Λαζαρίδης Μ., (2012) Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Αέρα, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Μουκαζής, Ι., (2017). Επεξεργασία στερεών υπολειμμάτων σφαγείου με χρήση αναερόβιας χώνευσης, Πολυτεχνείο Κρήτης. Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος. Τομέας Περιβαλλοντικής Διαχείρισης. Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων.

Παπαϊωάννου, Ε.Η., Πάτσιος Σ.Ι, Καράμπελας, Α.Ι., (2013). Εργαστήριο Φυσικών Πόρων & Εναλλακτικών Μορφών Ενέργειας, Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών & Ενεργειακών Πόρων, Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ)

Πελλέρα, Φ. (2010). Προσρόφηση Cu(II) από υδατικό διάλυμα σε βιο-εξανθράκωμα (BIOCHAR) μετά από υδροθερμική επεξεργασία και πυρόλυση αγροβιομηχανικών αποβλήτων, Πολυτεχνείο Κρήτης. Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος. Τομέας Περιβαλλοντικής Διαχείρισης. Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων.

Περδικάτης, Β., και Πεντάρη Δ. «Εργαστηριακές Ασκήσεις Γεωχημείας.» Εργαστήριο Ανόργανου και Οργανικής Πετρογραφίας, Μηχανικών Ορυκτών Πόρων , Πολυτεχνείο Κρήτης, 2008.

Στιβανάκης, (2003). “Έρευνα και ανάπτυξη νέων δομικών υλικών από στερεά παραπροϊόντα λιγνιτικής καύσης ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης”, 3/3/2016, <http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/289/1/48.pdf>

Χουρδάκη, Χ. (2013). Ανακύκλωση για παραγωγή υψηλής ποιότητας πολυπροπυλενίου από υπόλειμμα βιομηχανική παραγωγής , Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή χημικών μηχανικών.

Διαδίκτυο

gr.cnsantongplastic.com

www.engineeringtoolbox.com

www.fabbaloo.com

www.haycarb.com/activated-carbon

www.stroumboulis.gr

www.textile-plastic-materials-recycling.com

www.thebalancesmb.com

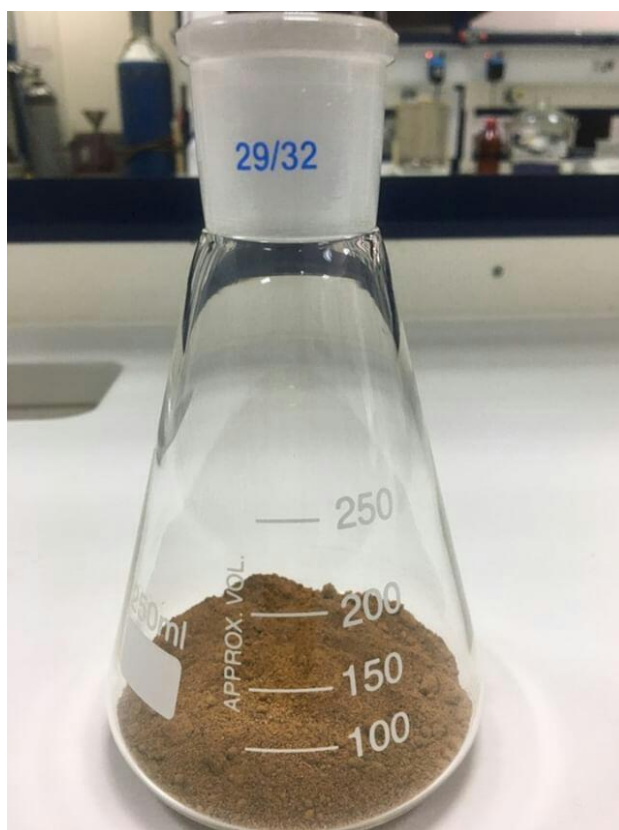
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



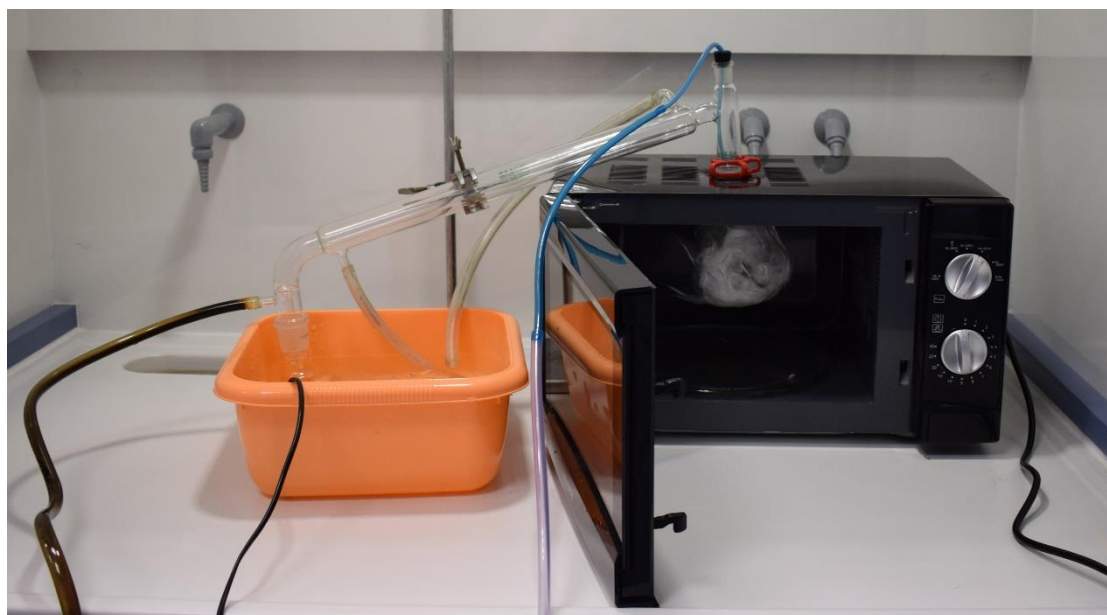
Εικόνα 13. Υπολείμματα χυμοποίησης πορτοκαλιών και πλαστικά απόβλητα πολυπροπυλενίου



Εικόνα 14. Απορροφητές μικροκυμάτων: Ενεργός άνθρακας, Ιπτάμενη τέφρα, Υπολειμματική τέφρα σφαγείων



Εικόνα 15. Προετοιμασία δείγματος



Εικόνα 16. Διάταξη πειράματος



Εικόνα 17. Προϊόντα πυρόλυσης



Εικόνα 18. Προετοιμασία δειγμάτων για μέτρηση τέφρας



Εικόνα 19. Μέτρηση τέφρας των εξανθρακωμάτων

