



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Πειραματική διερεύνηση της δυνατότητας δέσμευσης του
διοξειδίου του άνθρακα από συστήματα καύσης για
αεριοποίηση αγροτικών και δασικών υπολειμμάτων με
βιομηχανικά απόβλητα-Κινητική μελέτη**

ΑΓΑΠΗ ΤΕΦΤΙΚΗ

Εξεταστική επιτροπή

Καθ. Βάμβουκα Δέσποινα (επιβλέπουσα)

Καθ. Γαλετάκης Μιχαήλ

Δρ. Κρητικάκη Άννα (ΕΔΙΠ)

Χανιά, Φεβρουάριος 2020

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια και επιβλέπουσα της παρούσας εργασίας κα Δέσποινα Βάμβουκα, για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω τη μελέτη αυτή, καθώς και για τις συμβουλές και τις καίριες παρατηρήσεις της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησής της.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Δρ. Σφακιωτάκη Στυλιανό για τη σημαντική βοήθεια που μου προσέφερε, καθώς και για τις εύστοχες παρατηρήσεις του στο κομμάτι της κινητικής ανάλυσης.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Γαλετάκη Μιχαήλ και την Δρ. Κρητικάκη Άννα για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, ένα τεράστιο «ευχαριστώ» στους γονείς μου, Κωνσταντίνο και Παρασκευή, για την τεράστια στήριξη που μου προσφέρουν όλα αυτά τα χρόνια σε ό,τι και αν κάνω. Η παρούσα εργασία αφιερώνεται σε αυτούς.

Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής, μελετήθηκε η δυνατότητα αεριοποίησης αγροτικών (στελέχη βάμβακος, στέμφυλα, ηλίανθος) και δασικών υπολειμμάτων (πευκοβελόνες), καθώς και βιομηχανικών αποβλήτων (πριονίδι, RDF) με CO_2 , προκειμένου να εξετασθεί η απόδοση της διεργασίας, ο ρυθμός των αντιδράσεων, η αντιδραστικότητα, καθώς και η θερμική συμπεριφορά των δειγμάτων. Η συγκεκριμένη διεργασία παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, διότι συμβάλλει στην άμβλυνση του φαινομένου του θερμοκηπίου αφού το CO_2 δεσμεύεται, ανακυκλώνεται και μετατρέπεται σε CO , το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη λειτουργία μηχανών, τουρμπινών, καθώς και για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Τα δείγματα αεριοποιήθηκαν σε σύστημα διαφορικής θερμικής ανάλυσης (TG/DTG). Σε αεριοποίηση υποβλήθηκαν τόσο τα μεμονωμένα δείγματα, όσο και τα μίγματα των βιομηχανικών αποβλήτων με κάθε αγροτικό και δασικό απόβλητο, σε αναλογίες 70:30, αντιστοίχως. Παράλληλα, αναπτύχθηκε κινητικό μοντέλο, που αποσκοπούσε στην προσομοίωση των αντιδράσεων και τον καθορισμό των κινητικών παραμέτρων.

Διαπιστώθηκε ότι για όλα τα δείγματα, η αεριοποίηση ξεκίνησε μετά τους 650°C . Το πριονίδι, καθώς και τα μίγματα Ηλίανθος-Πριονίδι και Πεύκο-RDF παρουσίασαν το μέγιστο ρυθμό αντίδρασης και έκλυσης CO . Επίσης, παρατηρήθηκε ότι απαιτήθηκε υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση Boudouard, η οποία κυμάνθηκε από 166-250 kJ/mole. Τόσο οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, όσο και της τάξης αντίδρασης που προέκυψαν από το κινητικό μοντέλο ήταν εντός των ορίων που προτείνει η βιβλιογραφία, ενώ οι χαμηλές τιμές της τυπικής απόκλισης υποδηλώνουν πως το μοντέλο έκανε καλή προσαρμογή των δεδομένων και τα αποτελέσματα ήταν πολύ ικανοποιητικά.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	i
Περίληψη	ii
Κεφάλαιο 1	1
Εισαγωγή	1
Κεφάλαιο 2	3
Θεωρητικό μέρος	3
2.1 Υπολειμματική βιομάζα	3
2.1.1 Είδη και ενεργειακό δυναμικό.....	3
2.1.2 Τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης	6
2.2 Αεριοποίηση Βιομάζας	9
2.2.1 Βασικές αρχές.....	9
2.2.2 Αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα	11
2.3 Παραγωγή βιο-εξανθρακωμάτων μέσω πυρόλυσης	15
2.3.1 Ιδιότητες προϊόντων συναρτήσει είδους βιομάζας και συνθηκών πυρόλυσης	15
2.3.2 Ενεργειακή αξιοποίηση μέσω αεριοποίησης.....	18
Κεφάλαιο 3	20
Πειραματικό μέρος	20
3.1 Προέλευση Δειγμάτων και Επεξεργασία	20
3.1.1 Συλλογή δειγμάτων	20
3.1.2 Άλεση- Κοσκίνηση – Δημιουργία μιγμάτων.....	21
3.1.3 Αναλύσεις καυσίμου.....	23
3.2 Σύστημα Θερμικής Ανάλυσης	26
3.2.1 Περιγραφή εξοπλισμού.....	26
3.2.2 Πειραματική διαδικασία	28

3.3 Επεξεργασία Θερμογραφημάτων.....	28
3.4 Κινητικό Μοντέλο Αεριοποίησης.....	30
Κεφάλαιο 4	32
Αποτελέσματα.....	32
4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων.....	32
4.2 Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση Δειγμάτων μετά από Ήπια Πυρόλυση	34
4.3 Θερμική Ανάλυση από Αεριοποίηση Αρχικών Δειγμάτων	36
4.3.1 Χαρακτηριστικές παράμετροι θερμικής ανάλυσης	36
4.3.2 Κινητικές Παράμετροι θερμικής ανάλυσης.....	39
4.4 Θερμική Ανάλυση από Αεριοποίηση Μιγμάτων Αρχικών Δειγμάτων με Βιομηχανικά Απόβλητα	43
4.4.1 Χαρακτηριστικές παράμετροι θερμικής ανάλυσης	43
4.4.2 Κινητικές παράμετροι θερμικής ανάλυσης	50
Κεφάλαιο 5	57
Συμπεράσματα	57
Βιβλιογραφία	58

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Τη σημερινή εποχή, η συνεχής αύξηση των αποβλήτων όλων των ειδών, καθώς και η διαχείρισή τους αποτελεί θέμα ιδιαίτερης σημασίας. Η φθηνότερη και πιο εύκολη λύση που χρησιμοποιείται ευρέως προκειμένου να καταστεί διαχειρίσιμος ο μεγάλος όγκος αυτών είναι η ταφή τους σε ειδικές χωματερές (XYTA), με επιβλαβείς περιβαλλοντικές συνέπειες.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, η ανάγκη ενεργειακής εκμετάλλευσης βιομαζικών υλικών προερχόμενων από απόβλητα ολοένα και αυξάνεται. Η αεριοποίηση αποβλήτων είναι μία διαδικασία μέσω της οποίας παράγεται ένα καύσιμο αέριο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη λειτουργία μηχανών και τουρμπινών, καθώς και για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα μέσω της αντίδρασης Boudouard, συμβάλλει στην άμβλυνση του φαινομένου του θερμοκηπίου, καθώς μέσω αυτής δεσμεύεται το διοξείδιο του άνθρακα, ανακυκλώνεται και μετατρέπεται σε μονοξείδιο του άνθρακα. Σε αυτή τη διεργασία, το πρώτο βήμα περιλαμβάνει την αποπτητικοποίηση της βιομάζας και το επόμενο την αντίδραση του εξανθρακώματος με το διοξείδιο του άνθρακα. Στο μέλλον, η αεριοποίηση του βιοεξανθρακώματος θα πραγματοποιείται ως ξεχωριστή διεργασία, λόγω των πλεονεκτημάτων που διαθέτει έναντι της απευθείας αεριοποίησης, που είναι η απουσία πίσσας και η υψηλότερη αντιδραστικότητα των προϊόντων. Για την μοντελοποίηση της διεργασίας απαιτούνται κινητικά δεδομένα, καθώς καθορίζουν τον όγκο του αεριοποιητή. Η αντιδραστικότητα του εξανθρακώματος είναι επομένως πολύ σημαντική για τον σχεδιασμό της διεργασίας.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής χρησιμοποιήθηκαν διάφορων ειδών απόβλητα (δασικά, αγροτικά, βιομηχανικά), τα οποία υποβλήθηκαν σε αεριοποίηση, προκειμένου να μελετηθεί η απόδοση της διεργασίας αυτής, ο ρυθμός των αντιδράσεων, η αντιδραστικότητα κάθε δείγματος, καθώς και η θερμική τους συμπεριφορά.

Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκε αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα σε σύστημα διαφορικής θερμικής ανάλυσης (TG/DTG). Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ηλίανθος, πευκοβελόνες, στέμφυλα, υπόλειμμα βάμβακος, πριονίδι και αποβλητογενή καύσιμα (RDF). Αεριοποίηση πραγματοποιήθηκε στα μεμονωμένα δείγματα

καθώς και στα μίγματα με τα βιομηχανικά απόβλητα πριονίδι, RDF με κάθε αγροτικό και δασικό απόβλητο, σε αναλογίες 70:30, αντίστοιχα. Επίσης, μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά έως τους 950°C και αναπτύχθηκε κινητικό μοντέλο για την προσομοίωση των αντιδράσεων που έλαβαν χώρα.

Κεφάλαιο 2

Θεωρητικό μέρος

2.1 Υπολειμματική βιομάζα

2.1.1 Είδη και ενεργειακό δυναμικό

Ως υπολειμματικές μορφές βιομάζας ορίζονται τα απορριπτόμενα υλικά, τα οποία περιέχουν ενέργεια και προέρχονται κυρίως από παρθένα βιομάζα. Η υπολειμματική βιομάζα παράγεται από ανθρώπινες δραστηριότητες και από ορισμένα φυσικά γεγονότα. Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται τα αγροτικά υπολείμματα, τα δασικά υπολείμματα, τα βιομηχανικά απόβλητα καθώς και τα δημοτικά απόβλητα.

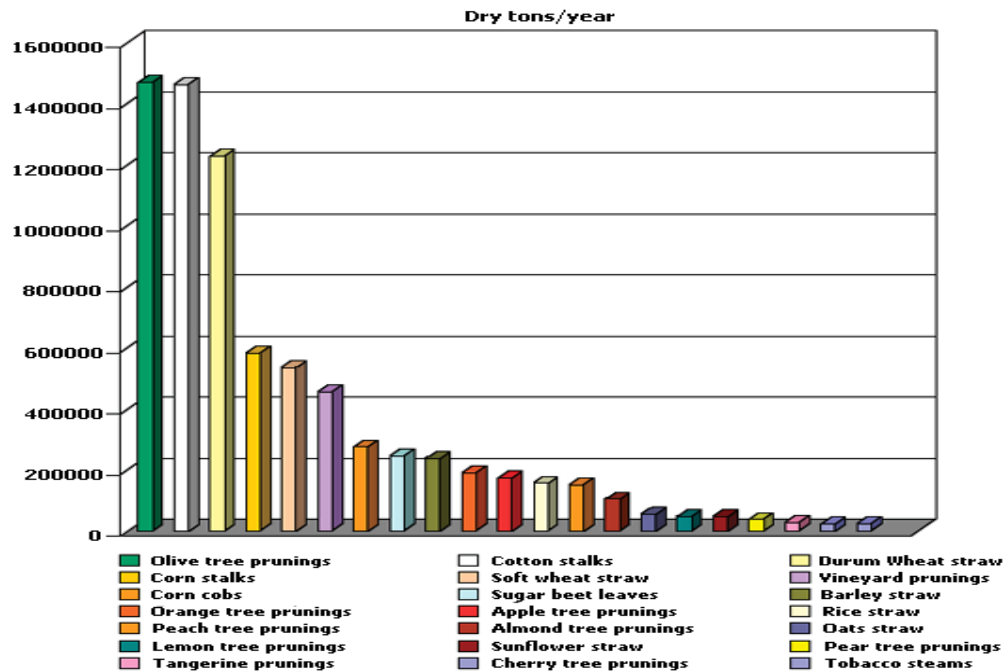
❖ Αγροτικά υπολείμματα

Τα αγροτικά απόβλητα τα οποία παράγονται στον αγρό διαχωρίζονται μεταξύ: α) υπολειμμάτων τα οποία παραμένουν στον αγρό μετά την ετήσια συγκομιδή της σοδειάς (π.χ. φύλλα, στελέχη, καρποί κλπ) και β) υπολείμματα από πολυετή φυτά μετά το κλάδεμα δέντρων και αμπελιών (π.χ. κλαδοδέματα ελιάς, πορτοκαλιάς, αμυγδαλιάς, ροδακινιάς, αμπέλου κλπ) [1]. Το παγκόσμιο δυναμικό των αγροτικών υπολειμμάτων έχει εκτιμηθεί σε 3-4δισ τόνους ετησίως [2] .

Στα αγροτικά υπολείμματα κατατάσσεται και η βιομάζα ζωικής προέλευσης, η οποία προέρχεται κυρίως από απόβλητα εντατικής κτηνοτροφίας (πτηνοτροφεία, χοιροστάσια, βουστάσια και σφαγεία). Η χρησιμοποίηση κοπριάς από εκτρεφόμενα ζώα και πουλερικά ως πηγής απόβλητης βιομάζας για παραγωγή ενέργειας θα μπορούσε να βοηθήσει στη μείωση της ρύπανσης και να ανοίξει νέες αγορές. Στην Ελλάδα, τα ζώα παράγουν μία σημαντική ποσότητα αποβλήτων, διότι η κτηνοτροφία είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένη [3].

Το εύρος των κύριων υπολειμμάτων από αγροτικές καλλιέργειες κυμαίνεται μεταξύ 5 και 27ΕJ ετησίως [4]. Σύμφωνα με εκτιμήσεις των Panoutsou et.al. [5], το ενεργειακό δυναμικό των αγροτικών υπολειμμάτων συνολικά, για την ΕΕ-27 ανέρχεται στα 32.7Μtoe. Στην Ελλάδα, εκτιμάται ότι η συνολική δυναμική παραγωγής μεθανίου από βοοειδή, χοίρους και κοτόπουλα είναι περίπου 0.5 εκ. m³ την ημέρα, και το ενεργειακό δυναμικό υπερβαίνει τα 400toe [1].

Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζονται οι ποσότητες υπολειμμάτων από τις ετήσιες και τις πολυετείς καλλιέργειες στην Ελλάδα, σε τόνους ξηρής ύλης.



Σχήμα 2.1: Βασικά αγροτικά υπολείμματα στην Ελλάδα (dt/yr) [6]

❖ Δασικά υπολείμματα

Η βιομάζα δασικής προέλευσης συνίσταται στα καυσόξυλα, στα υπολείμματα υλοτομίας, στα υπολείμματα από αραιώσεις νεαρών δένδρων και σε υλικό προερχόμενο από την απομάκρυνση της υπο-ορόφου βλάστησης για προστασία ενάντια στις δασικές πυρκαγιές [7].

Το 2050 εκτιμάται πως το ενεργειακό δυναμικό της βιομάζας δασικής προέλευσης σε παγκόσμιο επίπεδο θα κυμαίνεται μεταξύ 10 και 16EJ ετησίως [4]. Στην ΕΕ-27 το διαθέσιμο δυναμικό υπολογίζεται στα 50.8Mtoe από τους [5.] Τέσσερις χώρες ξεχωρίζουν, έχοντας σημαντικά μεγαλύτερο δυναμικό από τις άλλες: Η Σουηδία, η Γερμανία, η Γαλλία και η Φινλανδία [8,9]. Για την Ελλάδα, το αντίστοιχο ενεργειακό δυναμικό από δασικά υπολείμματα υπολογίζεται στα 0.52Mtoe [5].

❖ Βιομηχανικά απόβλητα

Οι γεωργικές βιομηχανίες, όπως αλευροβιομηχανίες, βιομηχανίες ρυζιού, βιομηχανίες καλαμποκιού, εκκοκκιστήρια βάμβακος, οινοποιεία, σπορελαιουργεία, ελαιουργεία και πυρηνελαιουργεία αποτελούν σημαντικές πηγές αγροτοβιομηχανικών υπολειμμάτων κυρίως υπό μορφή κελυφών, φλοιών, πυρήνων κλπ. Η βιομηχανία προϊόντων ξύλου επίσης παράγει μεγάλες ποσότητες υπολειμμάτων, ενώ σημαντική πηγή είναι το απόβλητο ξύλο από αστικές κατασκευαστικές εργασίες και από κατεδαφίσεις, καθώς και από συσκευασίες με χρήση ξύλου.

Σήμερα, η μεγαλύτερη πηγή βιομάζας στο εμπόριο είναι τα υπολείμματα από βιομηχανικές μονάδες επεξεργασίας ξύλου, υπό την μορφή φλοιών, και ροκανιδιών πριονιστηρίων. Περίπου 40EJ της διαθέσιμης βιομάζας χρησιμοποιείται για ενέργεια, ενώ σχεδόν το 60% της βιομάζας αυτής χρησιμοποιείται μόνο στην Ασία [10,11]. Στην Ελλάδα, το σύνολο της ενέργειας από αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα εκτιμάται ότι αποδίδει περίπου 3 TWh (δεδομένα 2014) σε ετήσια βάση.

❖ Δημοτικά απόβλητα

Διακρίνονται δύο βασικοί τύποι δημοτικών απορριμμάτων [3]: α) τα στερεά δημοτικά απόβλητα (απορρίματα, σκουπίδια) και β) τα βιο-στερεά (λύματα, λάσπη). Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για παραγωγή ενέργειας παρουσιάζουν το χαρτί και το χαρτόνι, τα πλαστικά, τα σκουπίδια από τις αυλές, το ξύλο και τα υπολείμματα τροφών. Τα απόβλητα ύδατα από οικιακές πηγές, τη βιομηχανία, τη διήθηση των επιγείων υδάτων και την απορροή των υδάτων των καταιγίδων περιέχουν τα κύρια βιο-στερεά (στερεά τα οποία είτε καθιζάνουν, είτε αιωρούνται) [12].

Το εύρος παραγωγής ενέργειας από οργανικά απόβλητα σε παγκόσμιο επίπεδο κυμαίνεται από 1 έως 3EJ ανά έτος [4], ενώ το ενεργειακό δυναμικό των στερεών δημοτικών αποβλήτων στις ΗΠΑ είναι στο εύρος των 2.5EJ/yr [12]. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, το συνολικό ενεργειακό δυναμικό των αποβλήτων υπολογίζεται στα 850PJ/yr. Σύμφωνα με τα δεδομένα του ΚΑΠΕ για το 2016, στον Ελλαδικό χώρο, η συνολική ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας, που παράγεται ετησίως από μονάδες βιοαερίου ήταν 253GWh, ενώ η ενέργεια για θέρμανση ανερχόταν στις 200GWh περίπου.

2.1.2 Τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης

Οι τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας που εφαρμόζονται σε παγκόσμιο επίπεδο είναι η καύση, η αεριοποίηση, η πυρόλυση και η παραγωγή βιοαερίου.

❖ Καύση- Μικτή καύση

Καύση είναι θερμική διάσπαση της καύσιμης ύλης παρουσία οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες. Κατά την καύση παράγονται πολύ θερμά αέρια, τα οποία στη συνέχεια μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές όπως για την παραγωγή ατμού, θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας και για συμπαραγωγή. Οι κυριότερες τεχνολογίες καύσης που εφαρμόζονται είναι οι εξής:

- Αμιγής καύση, η οποία πραγματοποιείται σε εστίες με εσχάρες, σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης και σε καυστήρες κονιοποιημένου καυσίμου υπό αιώρηση
- Μικτή καύση βιομάζας με γαιάνθρακα σε μονάδες καύσης συμβατικών καυσίμων

Όσον αφορά την καύση της βιομάζας σε εστίες με εσχάρες, αυτή εφαρμόζεται ευρέως σε βιομηχανικούς ατμοπαραγωγούς. Η καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη έχει αποδειχθεί κατάλληλη για την καύση καυσίμων χαμηλής τάξης, λόγω του ότι έχει υψηλότερη απόδοση και επιτυγχάνεται μειωμένη εκπομπή σωματιδίων και ρυπαντών. Οι καυστήρες κονιοποιημένου καυσίμου υπό αιώρηση δεν χρησιμοποιούνται ευρέως, διότι θεωρείται ασύμφορη τεχνολογία και χρησιμοποιείται κυρίως σε εγκαταστάσεις μετακαύσης, καθώς και σε περιπτώσεις όπου η επεξεργασία του στερεού βιοκαυσίμου δεν είναι πολύ δαπανηρή.

Τέλος, η συν-καύση βιομάζας, κατατάσσεται στις οικονομικότερες τεχνολογίες για τη θερμική χρησιμοποίηση μεγάλων ποσοτήτων καυσίμου που προέρχεται από βιομάζα, ενώ έχει εφαρμοστεί επιτυχώς για αντικατάσταση του γαιάνθρακα από βιομάζα σε ποσοστό 20% της προσδιδόμενης ισχύος [13].

❖ Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση είναι η διαδικασία μετατροπής που πραγματοποιείται με μερική οξείδωση και έχει ως στόχο τη μεγιστοποίηση των αερίων προϊόντων. Η μερική οξείδωση επιτυγχάνεται με χρήση αέρα, οξυγόνου, ατμού ή μίγμα αυτών, ενώ οι θερμοκρασίες στις οποίες λαμβάνει χώρα η διεργασία είναι 800-1100°C. Αποτελεί μία από τις σημαντικότερες τεχνολογίες, καθώς μετατρέπει τα άχρηστα προϊόντα σε χρήσιμα, εξαφανίζει ή ελαττώνει σε μεγάλο βαθμό την επεξεργασία και το κόστος απόθεσης, ενώ το αέριο που παράγεται έχει ευρεία χρήση (σε ασβεστοκάμινους, λέβητες, ατμοπαραγωγούς, συστήματα αεριοστροβίλων, μηχανές καύσης αερίου και σε συνδυασμένους κύκλους IGCC).

❖ Πυρόλυση

Πυρόλυση ορίζεται η θερμική διάσπαση του βιομαζικού υλικού σε θερμοκρασία 400-800°C απουσία οξειδωτικού μέσου. Τα προϊόντα της πυρόλυσης είναι τα εξής: α) αέρια προϊόντα β) υγρά προϊόντα (βιοέλαιο) και γ) στερεά προϊόντα (βιοεξανθράκωμα).

Το αέριο που παράγεται χρησιμοποιείται σε ατμοπαραγωγούς, ενώ το βιοέλαιο χρησιμοποιείται σαν υγρό καύσιμο στην κίνηση οχημάτων. Το βιοεξανθράκωμα διαθέτει ποικίλες χρήσεις, καθώς χρησιμοποιείται [14]: α) ως βελτιωτικό εδάφους (αύξηση pH σε όξινα εδάφη, ενεργοποίηση μικροβιακής δραστηριότητας, αύξηση γονιμότητας του εδάφους λόγω συγκράτησης θρεπτικών συστατικών), β) ως μέσο αποθήκευσης άνθρακα στο έδαφος, γ) ως προσροφητικό υλικό ρύπων τόσο στο νερό όσο και στο έδαφος, αλλά και αερίων όπως διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και υδρογόνο (H_2) και δ) για την εκμετάλλευση του ενεργειακού του περιεχομένου, με κυριότερες εφαρμογές την αξιοποίησή του σε διεργασίες πυρόλυσης βιομάζας και τη χρήση του ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας σε διάφορες διεργασίες.

❖ Παραγωγή βιοαερίου

Το βιοαέριο αποτελεί μίγμα διαφορετικών αερίων, τα οποία παράγονται από την αποσύνθεση της οργανικής ύλης, απουσία οξυγόνου. Είναι κυρίως μεθάνιο (CH_4) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), με μικρές ποσότητες υδρόθειου (H_2S), υγρασίας και σιλοξανίου [15].

Το καύσιμο αυτό χρησιμοποιείται σε παγκόσμιο επίπεδο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η Ινδία και η Κίνα, ενώ και στην Ελλάδα ο αριθμός των μονάδων βιοαερίου για την παραγωγή ηλεκτρισμού ή θερμότητας έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία τρία χρόνια, κυρίως από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων ή από βιομηχανικά λύματα. Τον Αύγουστο του 2009 κατατέθηκαν στη Ρυθμιστική Αρχή Ενέργειας αιτήσεις προκειμένου να χορηγηθεί άδεια για τη δημιουργία

εγκαταστάσεων καύσης βιοαερίου, προερχόμενου από αγροτο-βιομηχανικά απόβλητα και ΧΥΤΑ με χρήση της μεθόδου της αναερόβιας χώνευσης. Οι εγκαταστάσεις αξιοποίησης βιοαερίου που λειτουργούν στην Ελλάδα διαθέτουν συνολική ισχύ 41MW, [16].

2.2 Αεριοποίηση Βιομάζας

2.2.1 Βασικές αρχές

Αεριοποίηση της βιομάζας καλείται η ολική μετατροπή του οργανικού τμήματος του στερεού πρωτογενούς υλικού σε αέριο με θέρμανση και με την παρουσία ενός οξειδωτικού μέσου, όπως ο αέρας, το οξυγόνο ή ο ατμός και λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες, 800-1100°C παρουσία ατμού και 1000-1400°C παρουσία O_2 [3]. Σε αυτές τις θερμοκρασιακές συνθήκες, το οργανικό μέρος της βιομάζας αντιδρά με ποσότητα του διαθέσιμου μέσου οξείδωσης και μετατρέπεται σε αέριο καύσιμο, που περιέχει άνθρακα.

Η αεριοποίηση αποτελείται από μια σειρά θερμοχημικών φαινομένων, τα οποία λαμβάνουν χώρα σε τρία στάδια [3]: α) ξήρανση, β) πυρόλυση και γ) τελική αεριοποίηση-μερική οξείδωση. Από θερμοδυναμική άποψη, η αεριοποίηση είναι παρόμοια με την καύση, ενώ η πυρόλυση, προηγείται τόσο της αεριοποίησης, όσο και της καύσης.

Η ενεργειακή αξία του παραγόμενου αερίου διαφέρει ανάλογα με το μέσο οξείδωσης. Πιο συγκεκριμένα, η αεριοποίηση με αέρα παράγει ένα αέριο με χαμηλή θερμογόνο δύναμη που κυμαίνεται μεταξύ 4 και 11MJ/m³, ενώ η αεριοποίηση με οξυγόνο παράγει ένα αέριο με μέση θερμογόνο δύναμη (11.8-27.5MJ/m³). Τέλος, η αεριοποίηση, η οποία έχει σαν προϊόντα μεθάνιο και άλλους ελαφρούς υδρογονάνθρακες, παράγει ένα αέριο με υψηλή θερμογόνο δύναμη, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν υποκατάστατο του φυσικού αερίου.

Αντιδράσεις αεριοποίησης

Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αεριοποίηση είναι οι εξής [3]:

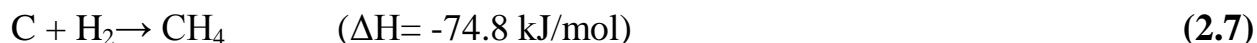
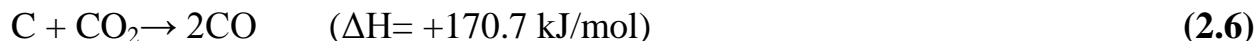
Πυρόλυση



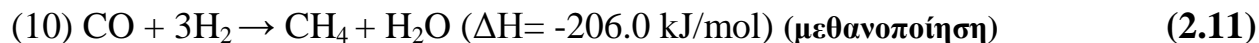
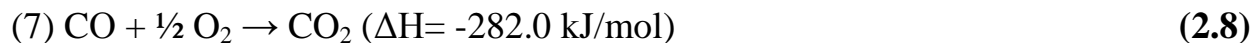
Καύση (Οξείδωση) Εξανθρακώματος



Αεριοποίηση Εξανθρακώματος



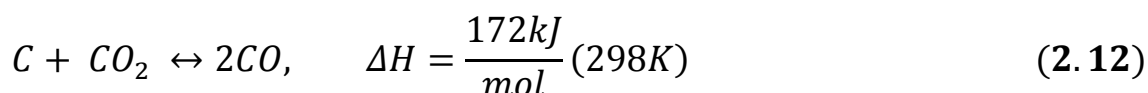
Αντιδράσεις Αέριας Φάσης



Υπό κανονικές συνθήκες αεριοποίησης, οι αντιδράσεις κατανάλωσης οξυγόνου (2.3), (2.4), (2.8) και (2.9) προχωρούν γρήγορα προς την ολοκλήρωσή τους, ενώ οι αντιδράσεις (2.5) και (2.6) δε φθάνουν σε ισορροπία. Στις αντιδράσεις αυτές όταν αυξάνεται η θερμοκρασία ευνοείται ο σχηματισμός των τελικών προϊόντων, ενώ όταν αυξάνεται η πίεση η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αντιδρώντα. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία στις αντιδράσεις (2.10), (2.7) και (2.11), η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αντιδρώντα. Στις αντιδράσεις μεθανοποίησης, οι μεταβολές στην πίεση επηρεάζουν την ισορροπία. Ειδικότερα, η αύξηση της πίεσης ευνοεί το σχηματισμό των τελικών προϊόντων. Αντίθετα, η αντίδραση μετάπτωσης ύδατος-αερίου είναι σχεδόν ανεξάρτητη της πίεσης [3].

2.2.2 Αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα

Η αεριοποίηση της βιομάζας με διοξείδιο του άνθρακα περιγράφεται από την «αντίδραση Boudouard», κατά την οποία το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) αντιδρά με άνθρακα (C), παράγοντας μονοξείδιο του άνθρακα (CO) [17]:



Η αντίδραση αυτή είναι ενδόθερμη, όπως δηλώνει και η θετική τιμή της ενθαλπίας της, ενώ η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά. Ωστόσο, σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 700°C) η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά, ευνοώντας την παραγωγή CO [18,19].

Οι κυριότερες χρήσεις του CO που παράγεται είναι [18,20]: α) παραγωγή υδρογόνου (H_2) μέσω της αντίδρασης μετάπτωσης ύδατος-αερίου, β) παραγωγή υδρογονανθράκων με τη μέθοδο Fischer-Tropsch, γ) παραγωγή μεθανόλης δ) παραγωγή χημικών, ε) καύση για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας

Η αντίδραση Boudouard μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στη μείωση του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας, το οποίο αποτελεί αέριο θερμοκηπίου και έχει τεράστιες περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Μηχανισμοί αντίδρασης

Προκειμένου να γίνει εφικτή η μοντελοποίηση της διαδικασίας της αεριοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα, είναι απαραίτητη πρώτα η κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης Boudouard. Ωστόσο, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών στις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση είναι δύσκολο να εφαρμοστούν φασματοσκοπικές μέθοδοι που θα βοηθούσαν στην κατανόηση του φαινομένου. Αποτέλεσμα αυτού είναι να έχουν διατυπωθεί διάφορες θεωρίες σχετικά με το μηχανισμό της αντίδρασης.

Μία ευρέως χρησιμοποιούμενη και αποδεκτή θεωρία που περιγράφει την αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα είναι ο μηχανισμός ανταλλαγής οξυγόνου, ο οποίος προτάθηκε από τον Ergun [21,22]:



όπου C_f είναι ένα ελεύθερο ενεργό κέντρο άνθρακα και το $C(O)$ συμβολίζει ένα σύμπλεγμα άνθρακα-οξυγόνου. Η αντίδραση (2.13) περιγράφει το φαινόμενο ανταλλαγής οξυγόνου, ενώ η αντίδραση (2.14) εκφράζει τη μετατροπή του άνθρακα από στερεό σε αέριο [21].

Με βάση τη θεωρία αυτή, αρχικά, το διοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε ένα ελεύθερο ανθρακικό ενεργό κέντρο. Αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ενός συμπλέγματος άνθρακα-οξυγόνου και ενός μορίου CO. Στη συνέχεια, το σύμπλεγμα αυτό παράγει ένα νέο ελεύθερο ενεργό κέντρο και ένα μόριο CO [21,23].

Χρήση καταλυτών στην αντίδραση Boudouard

Στην αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα οι καταλύτες χρησιμοποιούνται προκειμένου να αυξηθεί η αντιδραστικότητα, καθώς έχει αποδειχθεί πως η αντιδραστικότητα του διοξειδίου είναι πολύ χαμηλότερη όταν η διεργασία πραγματοποιείται με χρήση αέρα ή ατμού.

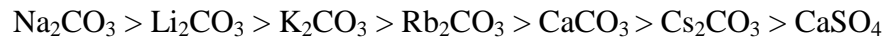
Μετά από μελέτη των Huang et al. [24] για την καταλυτική επίδραση των αλκαλίων (K και Na), των αλκαλικών γαιών (Ca, Mg) και των στοιχείων μετάπτωσης όπως ο Fe, προέκυψε ότι τα παραπάνω επιδρούν στην αντιδραστικότητα του CO₂ με την εξής σειρά: K > Na > Ca > Fe > Mg. Δοκιμές έχουν γίνει και από τους Iwaki et al. [25] και από τους Jin et al. [26], χρησιμοποιώντας μίγματα ανθρακικού λιθίου, νατρίου και καλίου ως καταλύτες και βρέθηκε πως συνδυασμός όλων των παραπάνω υποβοηθά πολύ περισσότερο την αντιδραστικότητα, σε σχέση με το αν τα ανθρακικά άλατα χρησιμοποιούνταν μόνα τους. Οι Krcinjak και Moulaji [27] και οι McKee και Chatterji, [28] πρότειναν μία σειρά αντιδράσεων προκειμένου να περιγράψουν την κατάλυση της αντίδρασης αεριοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα, με χρήση ανθρακικών αλάτων:



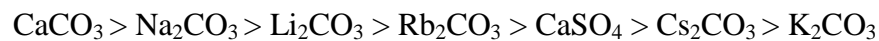
όπου M είναι ένα αλκάλιο, το οποίο έχει την ιδιότητα να αντιδρά με το ανθρακικό υπόστρωμα, προκαλώντας διάσπαση (cracking).

Σύμφωνα με τους Vamvuka et al. [29], η προσθήκη αλκαλικών αλάτων κατά την αεριοποίηση απορριμμάτων, αυξάνει την αντιδραστικότητα, ενώ μειώνει τη θερμοκρασία της αντίδρασης. Ειδικότερα, η προσθήκη αλκαλικών αλάτων στην αεριοποίηση ΑΣΑ, λυματολάσσης και απορριμμάτων χαρτιού έδειξε τα παρακάτω:

- Στην περίπτωση των ΑΣΑ, η προσθήκη των αλάτων αύξησε την ικανότητα μετατροπής των βιοεξανθρακωμάτων, ενώ μειώθηκε η ταχύτητα της αντίδρασης. Αποδείχθηκε πως το Na_2CO_3 είχε τη μεγαλύτερη επίδραση, με τα υπόλοιπα άλατα να ακολουθούν, ως εξής:



- Όσον αφορά την αεριοποίηση λυματολάσπης, τόσο η ταχύτητα της αντίδρασης, όσο και η μετατροπή του βιοεξανθρακώματος, βελτιώθηκαν πολύ λίγο, με την προσθήκη αλκαλικών αλάτων. Ωστόσο, η προσθήκη CaCO_3 είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης σε CO και διπλασίασε την ταχύτητα της αεριοποίησης. Το CaCO_3 ήταν αυτό με τη μεγαλύτερη καταλυτική επίδραση και το K_2CO_3 αυτό με τη μικρότερη:



- Κατά την αεριοποίηση των απορριμμάτων χαρτιού, η επίδραση των αλκαλικών αλάτων, είχε την εξής σειρά:



Παρατηρήθηκε πως η αύξηση της περιεκτικότητας σε Li_2CO_3 από 5 σε 10%wt, αύξησε την απόδοση σε CO κατά 55%, την ταχύτητα της αντίδρασης κατά 12%, ενώ η αντίδραση Boudouard έλαβε χώρα σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

Σύμφωνα με τους Koryscinski et al. [30], η προσθήκη 20% K_2CO_3 στην αεριοποίηση ξηρού, απαλλαγμένου από τέφρα, λιγνίτη, αύξησε το ρυθμό της αντίδρασης κατά 3 και 60 φορές, ενώ η αύξηση της ποσότητας του καταλύτη από 20% σε 45%, είχε σαν αποτέλεσμα να τριπλασιαστεί ο ρυθμός αεριοποίησης.

Οι Zhou et al. [31], μελέτησαν την επίδραση καταλυτών που περιέχουν σίδηρο (Fe), λόγω της ιδιότητάς τους να αυξάνουν το ρυθμό της αντίδρασης Boudouard. Συγκρίνοντας την καταλυτική

επίδραση των FeCl_3 , FeSO_4 και $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ στην αεριοποίηση πετρελαικού κωκ, η αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης είχε την εξής σειρά: $\text{FeCl}_3 > \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 > \text{FeSO}_4$.

2.3 Παραγωγή Βιο-εξανθρακωμάτων μέσω Πυρόλυσης

2.3.1 Ιδιότητες προϊόντων συναρτήσει είδους βιομάζας και συνθηκών πυρόλυσης

Τα προϊόντα που παράγονται από την πυρόλυση της βιομάζας είναι ελαφρά και βαρέα υγρά, αέρια, εξανθράκωμα και νερό σε διάφορες ποσότητες.

Υγρή φάση

Τα προϊόντα της πυρόλυσης που βρίσκονται σε υγρή μορφή ονομάζονται βιοέλαια και αποτελούν ένα μίγμα νερού (σε περιεκτικότητα 15-35%κ.β.) και οργανικών χημικών, κυρίως οξυγονωμένων αλειφατικών και αρωματικών ενώσεων. Η περιεκτικότητα των βιοελαίων σε ανόργανα συστατικά εξαρτάται από την ποσότητα του εξανθρακώματος που περιέχουν. Όσον αφορά τη θερμογόνο δύναμή τους, αυξάνει όσο η περιεκτικότητά τους σε οξυγόνο μειώνεται, ενώ μειώνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητά τους σε νερό [3].

Αέρια φάση

Τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης περιλαμβάνουν μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, υδρογόνο, αιθάνιο, αιθυλένιο, μικρές ποσότητες οργανικών αερίων μεγαλύτερου μοριακού βάρους, καθώς και υδρατμούς και προέρχονται είτε από πρωτογενείς είτε από δευτερογενείς αντιδράσεις. Η πλειοψηφία των συστημάτων πυρόλυσης χρησιμοποιεί τα αέρια αυτά για παραγωγή ενέργειας για τη διεργασία, ενώ η αξιοποίησή τους για την παραγωγή αερίου σύνθεσης δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα [3].

Εξανθράκωμα

Το περιεχόμενο του εξανθρακώματος συνίσταται σε ανόργανα υλικά, σε οργανικά στερεά και σε ανθρακούχα υπολείμματα, τα οποία καλούνται συχνότερα ως «μόνιμος άνθρακας». Το εξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί: α) για την εκμετάλλευση του ενεργειακού του περιεχομένου, β) ως μέσο αποθήκευσης του άνθρακα στο έδαφος, γ) ως βελτιωτικό εδάφους και δ) ως προσροφητικό υλικό.

Οι ιδιότητες των τριών τελικών προϊόντων της πυρόλυσης (βιοέλαιο, αέρια, εξανθράκωμα) εξαρτώνται από τις ιδιότητες της πρώτης ύλης (σύνθεση της τροφοδοσίας), αλλά και από τις συνθήκες στις οποίες λαμβάνει χώρα η πυρόλυση (θερμοκρασία, ρυθμός θέρμανσης, χρόνος παραμονής προϊόντων πυρόλυσης, πρόσθετα αέρια, καταλύτες).

Σύνθεση τροφοδοσίας

Κάθε βιομαζικό υλικό διαθέτει διαφορετικές αναλογίες σε ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη, παρ'όλα αυτά, η λιγνίνη συμβάλλει σε μεγαλύτερο βαθμό στη δημιουργία του εξανθρακώματος, ενώ η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη συμβάλλουν στην παραγωγή υγρών προϊόντων [32].

Σημαντικό ρόλο στην κατανομή των προϊόντων διαδραματίζει και η περιεκτικότητα της βιομάζας σε ανόργανα συστατικά, καθώς κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης τα συστατικά αυτά και ειδικότερα το νάτριο και το ασβέστιο επιδρούν σαν καταλύτες [3]. Επίσης, το κάλιο, το νάτριο και το μαγνήσιο συμβάλλουν στην παραγωγή εξανθρακώματος, ενώ με τη μείωση των ανόργανων συστατικών ενισχύεται η παραγωγή πτητικών.

Τέλος, η ύπαρξη υγρασίας στο υλικό τροφοδοσίας απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες προκειμένου αυτή να απομακρυνθεί από το υλικό, γεγονός που συνεπάγεται υψηλότερη ενέργεια και άρα μεγαλύτερο κόστος. Ωστόσο, υπάρχουν και θετικές επιπτώσεις των προστιθέμενων υδρατμών στην αλληλουχία των διεργασιών συμπύκνωσης. Ειδικότερα, το νερό μπορεί να βοηθήσει στην κατακράτηση υδατοδιαλυτών οξυγονομένων οργανικών πτητικών (π.χ. αλκοόλες, κετόνες, εστέρες, αλδεΐδες κλπ), ενώ θετική μπορεί να είναι και η επίδραση της υγρασίας στο έλαιο της πυρόλυσης ευνοώντας μικρο-εκρήξεις μετά τη σταγονοποίηση, βοηθώντας έτσι την ταχεία και πλήρη καύση [33,34].

Θερμοκρασία

Οι αποδόσεις σε αέριο, βιοέλαιο και εξανθράκωμα εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία πυρόλυσης. Η παραγωγή εξανθρακώματος ευνοείται περισσότερο στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, λόγω του ότι ενισχύεται κινητικά η αντίδραση σχηματισμού [35], αλλά και λόγω του ότι το εξανθράκωμα διαχωρίζεται από τα πτητικά με την αύξηση της θερμοκρασίας [32]. Η απόδοση σε αέριο αυξάνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες εξαιτίας των

μη συμυκνώσιμων αερίων και των ενώσεων μεγαλύτερου μοριακού βάρους που σχηματίζονται κατά τις πρωτογενείς αντιδράσεις διάσπασης και αποπολυμερισμού.

Ρυθμός θέρμανσης

Σε υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης εννοείται περισσότερο η δημιουργία βιοελαίου, καθώς σε αυτούς τους ρυθμούς το πέρασμα από τη ζώνη ενανθράκωσης είναι γρήγορο [36]. Αντίθετα, υψηλότερες αποδόσεις σε εξανθράκωμα επιτυγχάνονται σε χαμηλότερους ρυθμούς θέρμανσης.

Χρόνος παραμονής προϊόντων πυρόλυσης

Ο ρόλος του χρόνου παραμονής είναι καθοριστικός, καθώς επηρεάζει τις δευτερογενείς αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη πυρόλυση. Όσο μικρότερος είναι ο χρόνος παραμονής, τόσο ελαχιστοποιούνται οι δευτερογενείς αντιδράσεις, γεγονός που συμβάλλει στη δημιουργία προϊόντων που παράγονται κατά τη διάρκεια των πρωτογενών αντιδράσεων.

Για τη μεγιστοποίηση της παραγωγής βιοελαίου απαιτείται μικρός χρόνος παραμονής. Αντίθετα, για την αύξηση της απόδοσης σε εξανθράκωμα απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής αερίου και στερεού, προκειμένου να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις επαναπολυμερισμού εντός του στερεού. Τέλος, με μεγαλύτερους χρόνους παραμονής προωθείται και η παραγωγή αερίου.

Φέρον, αραιωτικό και αέριο καθαρισμού

Τα επιπρόσθετα αέρια στη διεργασία της πυρόλυσης συμβάλλουν στην εξάτμιση των υψηλότερου μοριακού βάρους ειδών πίσσας και στην απομάκρυνση των πτητικών συστατικών με χαμηλό ιξώδες. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα υγρά προϊόντα να έχουν υψηλό ιξώδες [33].

Καταλύτες

Η προσθήκη καταλυτών στη διεργασία της πυρόλυσης μπορεί να αυξήσει την εκλεκτικότητα ορισμένων προϊόντων [37,38]. Οι M. Widyawaki et al. [39], μελέτησαν την καταλυτική επίδραση του CaO κατά την πυρόλυση της κυτταρίνης, ξυλάνης, λιγνίνης και πεύκης και συμπέραναν ότι η περιεκτικότητα σε υδρογόνο αυξήθηκε σε όλες τις πρώτες ύλες, αλλά

ιδιαίτερως στην ξυλάνη. Επίσης, η προσθήκη CaO αύξησε την πυρολυόμενη πίσσα και την ποσότητα του εξανθρακώματος, ενώ μείωσε τις θερμοκρασίες παραγωγής τους. Σύμφωνα με τους L. Han et al. [40], οι οποίοι μελέτησαν την πυρόλυση βιομάζας σιταριού-αχύρου, χρησιμοποιώντας το CaO ως καταλύτη, απέδειξαν ότι ο ρυθμός απώλειας μάζας μειώθηκε, καθώς η ποσότητα του CaO αυξανόταν. Ακόμα, οι εκπομπές CO₂, CO, CH₄ και πίσσας μειώθηκαν, ενώ δοκιμές με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης έδειξαν ότι η μέση τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης μειώθηκε με την αύξηση της ποσότητας του CaO.

2.3.2 Ενεργειακή αξιοποίηση μέσω αεριοποίησης

Τα τελευταία χρόνια, η ενεργειακή εκμετάλλευση βιομαζικών υλικών και κυρίως των απορριμμάτων, έχει επικεντρωθεί στη θερμική αξιοποίησή τους, εναλλακτικά της αποτέφρωσής τους. Τα πλεονεκτήματα αυτής της διαδικασίας είναι το γεγονός ότι μειώνεται ο όγκος των απορριμμάτων, ενώ δεν παράγονται βλαβερά αέρια, όπως θα προέκυπτε στην περίπτωση της αποτέφρωσής τους. Μέσω της αεριοποίησης παράγεται ένα αέριο καύσιμο κατάλληλο για τη λειτουργία μηχανών, δίνεται η δυνατότητα συν-καύσης με εξανθράκωμα καθώς και η παραγωγή βιοκαυσίμων [41,42,43]. Η αεριοποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση ατμού ή αέρα, καθώς και με τη χρήση διοξειδίου του άνθρακα, μέσω της αντίδρασης Boudouard, η οποία αναλύθηκε στην Ενότητα 2.2 και στην οποία επικεντρώνεται και η παρούσα διπλωματική.

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, η αεριοποίηση των βιοεξανθρακωμάτων με διοξείδιο του άνθρακα συμβάλλει τόσο στη μείωση της συγκέντρωσής του στην ατμόσφαιρα, όσο και στην παραγωγή καθαρών καυσίμων. Η εκμετάλλευση των βιοεξανθρακωμάτων για το ενεργειακό τους περιεχόμενο, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς συνήθως διαθέτουν μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα από τη βιομάζα προέλευσής, με την Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη να φτάνει έως και τα 30MJ/kg. Οι Pooya et al. , [17] αναφέρουν πως η αεριοποίηση του βιοεξανθρακώματος με διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να συμβάλλει στην αναβάθμιση της ποιότητας του παραγόμενου καυσίμου. Μέσω αυτού του σταδίου, το υπολειμματικό διοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σχεδόν πλήρως σε μονοξείδιο. Σημαντική εφαρμογή αποτελεί η αεριοποίηση βιοεξανθρακωμάτων, προερχόμενων από βιομάζα, ΑΣΑ, και λυματολάσπη, με διοξείδιο του άνθρακα για την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα [17]. Οι Xiaoyuan et al. [44], μελέτησαν την παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas) και υδρογόνου (H₂) μέσω αεριοποίησης

στερεών αποβλήτων με χρήση ατμού και επαναχρησιμοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα. Κατά την αεριοποίηση, το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το βιοεξανθράκωμα που παράγεται κατά την πυρόλυση και δίνει μονοξείδιο του άνθρακα μέσω της αντίδρασης Boudouard, ενώ ο ατμός που συμμετέχει στη διεργασία, αντιδρά με το βιοεξανθράκωμα, προκειμένου να παραχθεί υδρογόνο μέσω της αντίδρασης ύδατος-αερίου.

Έρευνες έχουν δείξει πως η αντιδραστικότητα του βιοεξανθρακώματος παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της αεριοποίησης, καθώς η γνώση του ρυθμού της αντίδρασης είναι καθοριστική τόσο για την επιλογή του αεριοποιητή, όσο και για το σχεδιασμό ολόκληρης της διεργασίας [17]. Σύμφωνα με τους Jing X. et al. [45], η αντιδραστικότητα του βιοεξανθρακώματος κατά την αεριοποίηση με CO₂ είναι πολύ πιο αργή σε σχέση με όταν αυτή γίνεται με H₂O και O₂. Η αντίδραση αυτή, μεταξύ αερίου και στερεού, αποτελεί μια ετερογενή αντίδραση, της οποίας ο ρυθμός είναι πολύ χαμηλότερος από το ρυθμό άλλων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα (εξάτμιση, αποπτητικοποίηση) και συνεπώς η αεριοποίηση του εξανθρακώματος είναι αυτή που καθορίζει το ρυθμό της διεργασίας [46,47,48].

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την αντιδραστικότητα του βιοεξανθρακώματος σχετίζονται [17]: α) με τις ίδιες τις ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος και τα δομικά του χαρακτηριστικά, δηλαδή τα ενεργά κέντρα, την ορυκτολογική σύσταση, το πορώδες, την αλλαγή που υφίσταται η δομή του κατά την αεριοποίηση και την πηγή άνθρακα (carbon source) και β) με τις παραμέτρους λειτουργίας και συγκεκριμένα, τη χρήση καταλυτών, τη θερμοκρασία και πίεση της αεριοποίησης, τη μερική πίεση του CO₂, το μέγεθος των σωματιδίων του βιοεξανθρακώματος και την πηγή θερμότητας της αεριοποίησης.

Κεφάλαιο 3

Πειραματικό μέρος

3.1 Προέλευση Δειγμάτων και Επεξεργασία

3.1.1 Συλλογή δειγμάτων

Τα δείγματα που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική ήταν: αγροτικά απόβλητα, όπως στελέχη βάμβακος, στέμφυλα και ηλίανθος, δασικά υπολείμματα, όπως πευκοβελόνες και βιομηχανικά απόβλητα, όπως πριονίδι και αποβλητογενή καύσιμα (RDF).

Τα υπολείμματα εκκοκκισμού βάμβακος παραχωρήθηκαν από το Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΚΑΠΕ).

Τα αποβλητογενή καύσιμα (RDF) συλλέχθηκαν από τη Διαδημοτική Επιχείρηση Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (ΔΕΔΙΣΑ). Τα δείγματα αυτά αποτελούνταν κυρίως από βιοαποδομήσιμα οργανικά υλικά από κήπους και τρόφιμα, χαρτί προερχόμενο από εφημερίδες και περιοδικά, συσκευασίες, (τετραπάκ, χαρτοκιβώτια, χαρτοσακούλες), καθώς και πλαστικό (PET).

Τα στέμφυλα προήλθαν από μία μονάδα παραγωγής κρασιού και τσικουδιάς, η οποία βρίσκεται στο Καλαμίτσι Αποκορώνου Χανίων.

Οι πευκοβελόνες συλλέχθηκαν από πευκοδάσος που βρίσκεται στην περιοχή των Χανίων.

Τα υπολείμματα ηλίανθου παραχωρήθηκαν από την εταιρεία Πέττας ΑΕ στην Πάτρα.

Τέλος, τα δείγματα πριονιδίου παραχωρήθηκαν από την εταιρεία VARXIL ABEE που βρίσκεται στην Κίσσαμο Χανίων.



Εικόνα 3.1: Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα

3.1.2 Άλεση- κοσκίνηση – Δημιουργία μιγμάτων

Όλα τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αλέστηκαν σε μαχαιρόμυλο τύπου Pulverisette 15, της εταιρίας Fritsch. Η κοκκομετρία των δειγμάτων επιλέχθηκε να είναι στα $-250\mu\text{m}$, συνεπώς μετά την άλεση ακολούθησε κοσκίνηση στο αντίστοιχο κόσκινο. Προκειμένου να εκτελεστούν τα πειράματα, εκτός από τη χρήση μεμονωμένων δειγμάτων (ηλίανθος, πεύκο, βαμβάκι, στέμφυλα, πριονίδι, RDF), χρησιμοποιήθηκαν και μίγματα για κάθε είδος βιομάζας με πριονίδι, το οποίο βρισκόταν σε ποσοστό 30% στο μίγμα, καθώς και μίγματα με RDF, το οποίο βρισκόταν επίσης σε ποσοστό 30%.



Εικόνα 3.2: Κόσκινα -250 μ m



Εικόνα 3.3: Μαχαιρόμυλος τύπου Pulverisette 15

3.1.3 Αναλύσεις καυσίμου

Προσεγγιστική ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση συνίσταται στον προσδιορισμό της υγρασίας, της τέφρας, των πτητικών συστατικών και του μόνιμου άνθρακα, σε ξηρή βάση. Η διαδικασία που ακολουθείται προκειμένου να υπολογιστούν οι παράγοντες αυτοί, παρουσιάζεται παρακάτω:

❖ Προσδιορισμός υγρασίας

Αντιπροσωπευτικό δείγμα 2g ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό και θερμάνθηκε στους 110°C για διάστημα 2 ωρών. Κατόπιν, το δείγμα παρέμεινε σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας για 30 λεπτά και ζυγίστηκε ξανά. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε για όλα τα δείγματα και η υγρασία υπολογίστηκε από την παρακάτω σχέση:

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

όπου: W_o το αρχικό βάρος του δείγματος (σε g)

W_{110} το βάρος του δείγματος στους 110°C (σε g)

❖ Προσδιορισμός τέφρας

Τα δείγματα κάηκαν σε θερμοκρασία 550°C και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, προκειμένου να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος και ζυγίστηκαν εκ νέου. Το ποσοστό της τέφρας υπολογίστηκε ως εξής:

$$\text{Τέφρα (\% επί ξηρού)} = \frac{W_{550}}{W_{110}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

όπου: W_{110} το αρχικό βάρος του δείγματος (σε g)

W_{850} το βάρος του δείγματος στους 550°C (σε g)

❖ Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με χρήση του θερμοζυγού TGA-6 της εταιρείας Perkin Elmer. Αρχικά, το δείγμα τοποθετήθηκε στον υποδοχέα του θερμοζυγού και εν συνεχεία, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 110°C. Το δείγμα παρέμεινε για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα σε αυτή τη θερμοκρασία με σκοπό να απολέσει την περιεχόμενη υγρασία του. Ακολούθως, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 950°C όπου και παρέμεινε για καθορισμένο χρονικό διάστημα. Η σχέση με βάση την οποία υπολογίζονται τα πτητικά είναι η παρακάτω:

$$\text{Πτητικά (\% επί ξηρού)} = \frac{W_{110} - W_{950}}{W_{110}} \cdot 100 \quad (3.3)$$

όπου: W_{110} το βάρος του δείγματος στους 110°C (σε g)

W_{950} το βάρος του δείγματος στους 950°C (σε g)

❖ Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα

Ο μόνιμος άνθρακας υπολογίστηκε με βάση την παρακάτω σχέση:

$$\text{Μόνιμος άνθρακας (\% επί ξηρού)} = 100 - \text{Πτητικά (\% επί ξηρού)} - \text{Τέφρα (\% επί ξηρού)}$$

Στοιχειακή ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση συνίσταται στον προσδιορισμό του περιεχόμενου άνθρακα (C), υδρογόνου (H), αζώτου (N), θείου (S) και οξυγόνου (O). Ο ποσοτικός προσδιορισμός του άνθρακα, του υδρογόνου, του αζώτου και του θείου πραγματοποιήθηκε με τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή τύπου Flash 2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific, στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων (Εικόνα 3.1). Το ποσοστό του οξυγόνου υπολογίστηκε από τη διαφορά των ποσοστών των C, H, N, S και της τέφρας επί ξηρού, από το 100:

$$\text{O (\% επί ξηρού)} = 100 - \text{C\%} - \text{H\%} - \text{N\%} - \text{S\%} - \text{τέφρα\%} \quad (3.4)$$



Εικόνα 3.4: Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής Flash 2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific [49]

Προσδιορισμός Θερμογόνου Δύναμης

Η Θερμογόνος Δύναμη υπολογίστηκε από την εξής σχέση:

$$HHV = [(33.5(C) + 142.3(H) - 15.4(O) - 14.5(N)] \cdot 10^{-2} \text{ (MJ/kg)} \quad [51] \quad (3.5)$$

Στην παραπάνω σχέση οι ποσότητες του άνθρακα, υδρογόνου, οξυγόνου και αζώτου είναι υπολογισμένες επί ξηρού άνευ τέφρας (dry ash free).

3.2 Σύστημα Θερμικής Ανάλυσης

3.2.1 Περιγραφή εξοπλισμού

Ο θερμοβαρυτομετρικός ζυγός που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων είναι ο TGA-6 της Perkin Elmer (Εικόνα 3.2), που βρίσκεται στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων και κατατάσσεται στις διατάξεις κάθετης στήριξης (top loading), πράγμα που σημαίνει πως ο δειγματοφορέας βρίσκεται πάνω από τον ζυγό και η ροή των αερίων προστασίας ζυγού και ατμόσφαιρας αντίδρασης είναι ομοπαράλληλη από κάτω προς τα πάνω.



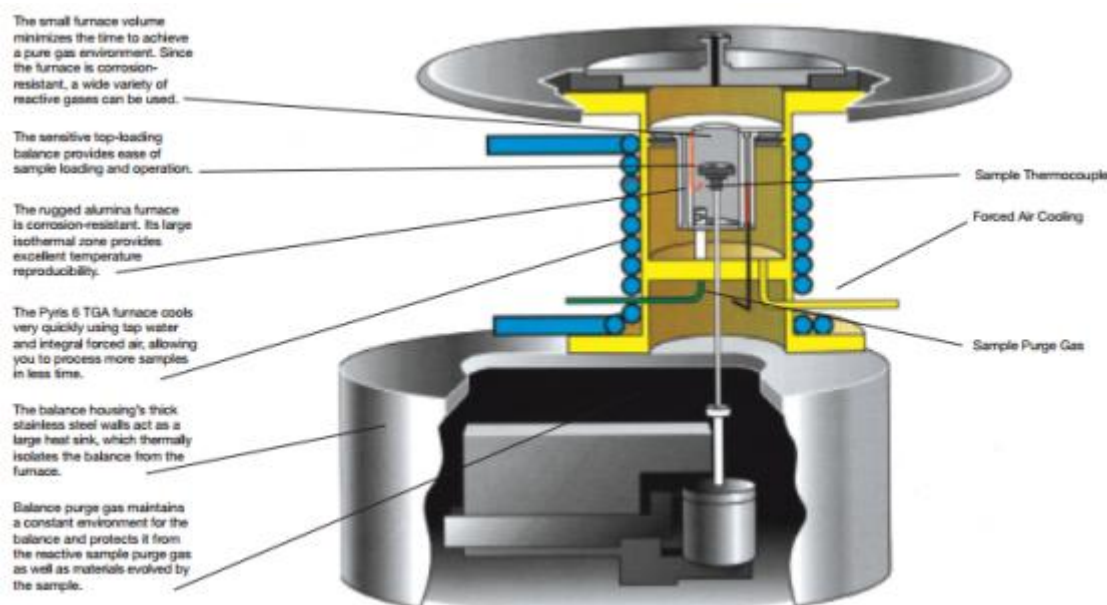
Εικόνα 3.5: Ο θερμοζυγός TGA-6 της Perkin Elmer

Τα κύρια μέρη του θερμοζυγού είναι το σύστημα θέρμανσης, το σύστημα ψύξης, το σύστημα παροχής ισχύος και το σύστημα μέτρησης σήματος. Η θερμοκρασιακή κλίμακα λειτουργίας του είναι από 0-1000°C, ενώ ο ρυθμός θέρμανσης μπορεί να τεθεί από 0-100°C. Ο θερμοζυγός επικοινωνεί με μονάδα Η/Υ μέσω του λογισμικού PYRIS, προκειμένου να επιτευχθεί θερμοκρασιακός προγραμματισμός των πειραμάτων, αλλά και με σκοπό την καταγραφή των αποτελεσμάτων της θερμικής διεργασίας σε μορφή διαγραμμάτων, όπου απεικονίζεται η μεταβολή της μάζας του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή/και του χρόνου.

Η θέρμανση του δείγματος πραγματοποιείται με συνδυασμό ακτινοβολίας και βεβιασμένης κυκλοφορίας του φέροντος αερίου που εισέρχεται στο θερμοζυγό. Για την εκτέλεση του περάματος, το δείγμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα και έπειτα στον υποδοχέα μέσα στο φούρνο. Ο υποδοχέας συνδέεται με το ζυγό μέσω ενός βραχίονα με δύο μέρη, ο οποίος αντισταθμίζεται από ένα απόβαρο. Ο βραχίονας στηρίζεται σε ηλεκτρικό πηνίο που βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο. Η θέση του υπολογίζεται από ένα οπτικό αισθητήρα και οποιαδήποτε εκτροπή προκαλεί παροχή ρεύματος στο πηνίο (ρευματοδότηση του πηνίου). Η σχετική αλλαγή θέσης του βραχίονα, σε σχέση με τη θέση αναφοράς, προσδιορίζει τη μέτρηση της μάζας του δείγματος.

Ως φέρον αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάποιο αδρανές αέριο όπως άζωτο, και ευγενή αέρια (ήλιο, αργό), ενώ ως αέριο αντίδρασης, αέρας, διοξείδιο του άνθρακα αλλά και μίγματα αερίων ανάλογα με το είδος της πειραματικής διαδικασίας και το επιθυμητό αποτέλεσμα. Στην παρούσα διπλωματική, χρησιμοποιήθηκε διοξείδιο του άνθρακα για τις διεργασίες αεριοποίησης.

Τα κύρια μέρη της συσκευής του θερμοζυγού παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.6.



Εικόνα 3.6: Τα κύρια μέρη της συσκευής του θερμοζυγού

3.2.2 Πειραματική διαδικασία

Για την εκτέλεση του πειράματος επιλέχθηκαν δείγματα με κοκκομετρία κάτω από 250μm, ενώ η ποσότητα που εισήχθη στον δειγματοφορέα του θερμοζυγού ήταν 25mg. Τα δείγματα υπέστησαν αρχικά ξήρανση, στη συνέχεια πυρόλυση και τέλος αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα.

Μετά την εισαγωγή του, το κάθε δείγμα παρέμεινε σε θερμοκρασία 30°C για 1 λεπτό και στη συνέχεια η θερμοκρασία ανυψώθηκε στους 110°C, όπου και παρέμεινε για 15 λεπτά, προκειμένου να απολεσθεί η υγρασία. Κατόπιν η θερμοκρασία αυξήθηκε έως τους 350°C, ενώ σε αυτές τις συνθήκες χρησιμοποιήθηκε άζωτο ως φέρον αέριο, με ρυθμό ροής 35ml/min. Η θερμοκρασία παρέμεινε στους 350°C για 30 λεπτά. Η επιλογή της πυρόλυσης κάθε δείγματος στους 350°C πριν τη διεργασία της αεριοποίησης έγινε στα πλαίσια ευρύτερης έρευνας στο εργαστήριο, με στόχο τη διερεύνηση παραγωγής βιοεξανθρακωμάτων από απόβλητα για χρήση στη γεωργία ή για παραγωγή ενέργειας και ταυτόχρονη αξιοποίηση των αερίων ή υγρών προϊόντων της πυρόλυσης.

Αφού ολοκληρώθηκε η διεργασία της πυρόλυσης, ακολούθησε η αεριοποίηση κατά την οποία το αντιδρών αέριο ήταν διοξείδιο του άνθρακα και η θερμοκρασία αυξήθηκε έως τους 950°C όπου και διατηρήθηκε για 10 λεπτά. Να σημειωθεί πως η αύξηση της θερμοκρασίας από το ένα στάδιο της διεργασίας στο επόμενο έγινε με σταθερό ρυθμό 10°C/min.

Μετά την ολοκλήρωση του κάθε πειράματος πραγματοποιήθηκε ψύξη του εκάστοτε δείγματος και επαναφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, διακόπτοντας τη ροή του διοξειδίου του άνθρακα και επαναφέροντας τη ροή του αζώτου.

3.3 Επεξεργασία Θερμογραφημάτων

Όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 3.2.1, το σύστημα του θερμοζυγού είναι συνδεδεμένο με H/Y και μέσω του λογισμικού Pyris λαμβάνονται τα διαγράμματα μεταβολής της μάζας σε σχέση με την θερμοκρασία, τα λεγόμενα θερμογραφήματα.

Η επεξεργασία των θερμογραφημάτων περιλαμβάνει την εξαγωγή δεδομένων από αυτά, προκειμένου στη συνέχεια να υπολογιστούν ορισμένοι παράγοντες, απαραίτητοι για τον χαρακτηρισμό της συμπεριφοράς των δειγμάτων. Τα δεδομένα αυτά περιλαμβάνουν:

1. την θερμοκρασία στην οποία ξεκινά η αεριοποίηση (T_i)
2. την τελική θερμοκρασία (T_f)
3. την μέγιστη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης, κατά την οποία πραγματοποιείται η αντίδραση του δείγματος (T_{max})
4. τον μέγιστο ρυθμό της αντίδρασης (R_{max}), ο οποίος αντιστοιχεί στην θερμοκρασία T_{max}
5. την τιμή R_{max} (%/min)
6. την μάζα του δείγματος στους 600°C ($m_{600^\circ C}$)
7. την μάζα του δείγματος στους 950°C ($m_{950^\circ C}$)

Έχοντας τα παραπάνω δεδομένα υπολογίσθηκαν τα εξής:

- ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης R_{max} :

$$R_{max} [min^{-1}] = \frac{R_{max}[\frac{mg}{min}]}{m_{600}[mg]} \cdot 10^2 \quad (3.6)$$

- η αντιδραστικότητα R_f :

$$R_f = \frac{R_{max} \% / min}{T_{max} (^{\circ}K)} \cdot 10^2 \quad (3.7)$$

- η έκλυση μονοξειδίου του άνθρακα:

$$\text{Έκλυση } CO = \frac{m_{600} - m_{950}}{m_{600}} \cdot 10^2 \quad (3.8)$$

3.4 Κινητικό Μοντέλο Αεριοποίησης

Η μοντελοποίηση της αεριοποίησης αποτελεί μία περίπλοκη διαδικασία, λόγω του μεγάλου αριθμού και της ετερογένειας των αντιδράσεων, την παρουσία δευτερογενών αντιδράσεων, καθώς και τη σύσταση και τη δομή των δειγμάτων. Χάριν απλούστευσης, θεωρούμε την αντίδραση Boudouard ως την κύρια αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την αεριοποίηση του εξανθρακώματος.

Σύμφωνα με τους Vamvuka et al., [50] , για N αριθμό αντιδράσεων, η συνολική μετατροπή της μάζας είναι:

$$m = 1 - \sum_i c_i a_i \quad (3.9)$$

ενώ ο συνολικός ρυθμός μετατροπής της μάζας περιγράφεται ως εξής:

$$-\frac{dm}{dt} = \sum_i c_i \frac{da_i}{dt} \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (3.10)$$

όπου:

dm/dt : ο ρυθμός απώλειας μάζας

i : το εκάστοτε συστατικό

$c_i = m_{o,i} - m_{char,i}$, η συνεισφορά της κάθε αντίδρασης στη συνολική απώλεια μάζας (mg)

$a_i = \frac{m_{o,i} - m_i}{m_{o,i} - m_{char}}$ η μετατροπή του συστατικού i , όπου:

$m_{o,i}$ = η αρχική μάζα του συστατικού i (mg)

m_i = η μάζα του συστατικού i σε χρόνο t και θερμοκρασία T (mg)

$m_{char,i}$ = η τελική μάζα του εξανθρακώματος του συστατικού i (mg)

Υποθέτοντας ότι οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι n -οστής τάξης, η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$\frac{dm_i}{dt} = k_i (m_i - m_{char_i})^n \quad (3.11)$$

όπου: $k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$

Και θεωρώντας ότι η αποσύνθεση κάθε συστατικού πραγματοποιείται ξεχωριστά, έχουμε την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{da_i}{dt} = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) (1 - a_i)^{n_i} \quad i = 1, \dots, n - 1 \quad (3.12)$$

Θεωρώντας την αντίδραση Boudouard ως την κύρια αντίδραση, η αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση:

$$\frac{da}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) P_{CO_2}^v (1 - a_i)^{n_i} \quad (3.13)$$

όπου:

A: ο προεκθετικός παράγοντας (1/minMPa)

E_a : η ενέργεια ενεργοποίησης (kJ/mole)

R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων (J/mol·K)

T: η θερμοκρασία (°K)

P_{CO_2} : η μερική πίεση του CO₂ (MPa)

n_i : η τάξη της αντίδρασης που αφορά την μετατροπή του εξανθρακώματος

v: η τάξη της αντίδρασης που αφορά την μερική πίεση του CO₂

Κεφάλαιο 4

Αποτελέσματα

4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων

Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων συνίσταται στην προσεγγιστική ανάλυση και την στοιχειακή ανάλυση.

Η προσεγγιστική ανάλυση παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1:

Πίνακας 4.1: Προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων

Δείγμα	Υγρασία (%)	Πτητικά (% επί ξηρού)	Μόνιμος Άνθρακας (% επί ξηρού)	Τέφρα (% επί ξηρού)
Ηλίανθος (ΗΛ)	7.4	73.0	20.0	7.0
Πευκοβελόνες (ΠΕ)	4.2	76.7	17.4	5.9
Υπόλειμμα Βάμβακος (ΒΑ)	9.7	75.4	15.7	8.9
Στέμφυλα (ΣΤΕ)	7.0	72.1	13.2	14.7
Πριονίδι (ΠΡΙ)	7.5	84.8	14.7	0.5
Αποβλητογενή καύσιμα (RDF)	2.5	85.0	0.05	15.0

Από την προσεγγιστική ανάλυση παρατηρείται πως το μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας αντιστοιχεί στο υπόλειμμα βάμβακος (9.7%), ενώ το χαμηλότερο στα αποβλητογενή καύσιμα (2.5%), γεγονός που αιτιολογείται από την προεπεξεργασία που υφίστανται τα τελευταία. Τα δείγματα του ηλίανθου, του στέμφυλου και του πριονιδιού παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές υγρασίας, ενώ οι πευκοβελόνες παρουσιάζουν μία ενδιάμεση τιμή. Τα ποσοστά των πτητικών συστατικών κυμαίνονται σε υψηλά επίπεδα (72.1-85%), με το μεγαλύτερο ποσοστό να αποδίδεται στο RDF. Ωστόσο το RDF παρουσιάζει το χαμηλότερο ποσοστό μόνιμου άνθρακα. Τέλος, το χαμηλότερο ποσοστό τέφρας αντιστοιχεί στο πριονίδι (0.5%), ενώ το μεγαλύτερο στα αποβλητογενή καύσιμα (15%).

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζεται η στοιχειακή ανάλυση:

Πίνακας 4.2: Στοιχειακή ανάλυση και θερμογόνος δύναμη των δειγμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	C	H	N	S	O	Τέφρα	HHV (MJ/kg)
ΗΛ	43.4	6.3	2.6	0.18	40.6	7.0	18.5
ΠΕ	47.7	6.8	0.2	0.07	39.3	5.9	21.1
ΒΑ	41.5	6.0	1.1	0.24	42.3	8.9	17.8
ΣΤΕ	49.4	6.5	2.6	0.45	26.4	14.7	25.7
ΠΡΙ	46.2	6.4	---	---	46.9	0.5	17.4
RDF	52.9	8.3	0.3	---	23.7	15.0	30.9

Το ποσοστό του άνθρακα στα δείγματα κυμαίνεται στα ίδια περίπου επίπεδα, το ίδιο και το ποσοστό του υδρογόνου, με τα αποβλητογενή καύσιμα να έχουν το μεγαλύτερο ποσοστό και στις δύο περιπτώσεις. Τα ποσοστά του αζώτου και του θείου είναι επίσης συγκρίσιμα για όλα τα δείγματα και ποικίλλουν από 0.2-2.6% και 0.07-0.45%, αντίστοιχα. Η μέγιστη θερμογόνος δύναμη αντιστοιχεί στα αποβλητογενή καύσιμα εξαιτίας της υψηλότερης περιεκτικότητάς τους σε άνθρακα, και υδρογόνο και της χαμηλότερης περιεκτικότητας σε οξυγόνο.

4.2 Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση Δειγμάτων μετά από Ήπια Πυρόλυση

Η προσεγγιστική και η στοιχειακή ανάλυση μετά την πυρόλυση στους 350°C παρουσιάζεται στους Πίνακες 4.3 και 4.4, αντιστοίχως.

Πίνακας 4.3: Προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων μετά από ήπια πυρόλυση στους 350°C (% επί ξηρού)

Δείγμα		Πτητική Ύλη (VM)	Μόνιμος Άνθρακας (FC)	FC/VM	Τέφρα (950°C)
ΗΛ	Αρχικό	73.0	20.0	0.27	4.6
	Πυρολυμένο	53.3	42.1	0.79	4.6
ΠΕ	Αρχικό	76.7	17.4	0.23	4.4
	Πυρολυμένο	50.2	45.4	0.90	4.4
ΒΑ	Αρχικό	75.4	15.7	0.21	7.1
	Πυρολυμένο	49.0	43.9	0.90	7.1
ΣΤΕ	Αρχικό	72.1	13.2	0.18	6.0
	Πυρολυμένο	50.9	43.1	0.85	6.0
ΠΡΙ	Αρχικό	84.8	14.7	0.17	0.3
	Πυρολυμένο	66.0	33.7	0.51	0.3
RDF	Αρχικό	85.0	0.05	$5.88 \cdot 10^{-4}$	12.0
	Πυρολυμένο	51.2	36.8	0.72	12.0

Από τον Πίνακα 4.3 παρατηρείται ότι λόγω μερικής αποπτητικοποίησης, το ποσοστό της πτητικής ύλης στα δείγματα που πυρολύθηκαν έως τους 350°C σε σχέση με τα αρχικά που πυρολύθηκαν στους 900°C, μειώθηκε κατά 22-40%. Ο μόνιμος άνθρακας κυμαίνεται από 33.7-45.4%, τιμές που είναι πολύ μεγαλύτερες σε σύγκριση με αυτές των αρχικών δειγμάτων. Ο λόγος FC/VM παρουσιάζει αύξηση λόγω έκλυσης των πτητικών συστατικών και ταυτόχρονη αύξηση του μόνιμου άνθρακα.

Πίνακας 4.4: Στοιχειακή ανάλυση και θερμογόνο δύναμη των δειγμάτων μετά από ήπια πυρόλυση (% επί ξηρού)

Δείγμα		C	H	N	S	O	Τέφρα	HHV (MJ/kg)
ΗΛ	Αρχικό	43.4	6.3	2.6	0.18	40.6	4.6	18.4
	Πυρολυμένο	52.0	5.3	2.9	0.13	32.7	4.6	21.4
ΠΕ	Αρχικό	47.7	6.8	0.2	0.07	39.3	4.4	20.7
	Πυρολυμένο	57.2	5.7	0.3	0.05	30.9	4.4	24.1
ΒΑ	Αρχικό	41.5	6.0	1.1	0.24	42.3	7.1	17.2
	Πυρολυμένο	49.8	5.1	1.3	0.17	34.8	7.1	20.7
ΣΤΕ	Αρχικό	49.4	6.5	2.6	0.45	26.4	6.0	25.0
	Πυρολυμένο	56.2	5.5	3.0	0.31	20.3	6.0	27.5
ΠΡΙ	Αρχικό	46.2	6.4	---	---	46.9	0.3	17.4
	Πυρολυμένο	55.4	5.4	---	---	38.7	0.3	20.4
RDF	Αρχικό	52.9	8.3	0.3	---	23.7	12.0	30.8
	Πυρολυμένο	63.4	7.0	0.3	---	14.3	12.0	34.4

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.4, τα ποσοστά του άνθρακα και του υδρογόνου είναι παρόμοια για όλα τα δείγματα που πυρολύθηκαν στους 350°C. Το υψηλότερο περιεχόμενο σε αυτά τα στοιχεία έχουν τα αποβλητογενή καύσιμα με ποσοστό 63.4% και 7%, αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι το ποσοστό του άνθρακα είναι υψηλότερο σε σχέση με το αρχικό δείγμα κατά 10.5%, ενώ το υδρογόνο παρουσιάζει μικρή μείωση, λόγω έκλυσης πτητικών συστατικών. Τα ποσοστά του αζώτου και του θείου είναι χαμηλά, με εξαίρεση τον ηλιάνθο και τα στέμφυλα, τα οποία έχουν υψηλή τιμή σε περιεχόμενο άζωτο, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει προβλήματα κατά τη θερμική τους επεξεργασία, προκαλώντας ανεπιθύμητες εκπομπές. Γενικότερα, για όλα τα πυρολυμένα δείγματα παρατηρείται αύξηση του ποσοστού του άνθρακα και μείωση του υδρογόνου και του οξυγόνου, που οφείλεται στην απομάκρυνση ενώσεων με υδρογόνο και οξυγόνο κατά την πυρόλυση στους 350°C. Τα ποσοστά του αζώτου είναι σχεδόν όμοια με αυτά των αρχικών δειγμάτων, καθώς μέχρι τους 350°C δεν υπήρχε πτητικό άζωτο, το οποίο θα μπορούσε να απομακρυνθεί κατά τη διεργασία της πυρόλυσης. Τέλος, η τιμή της θερμογόνο δύναμης στα πυρολυμένα δείγματα παρουσιάζει αύξηση σε σχέση με τα αρχικά κατά 14-20%, λόγω της αύξησης του άνθρακα και της ταυτόχρονης μείωσης του οξυγόνου, με τη μεγαλύτερη τιμή να αντιστοιχεί στα αποβλητογενή καύσιμα (34.MJ/kg).

4.3 Θερμική Ανάλυση από Αεριοποίηση Αρχικών Δειγμάτων

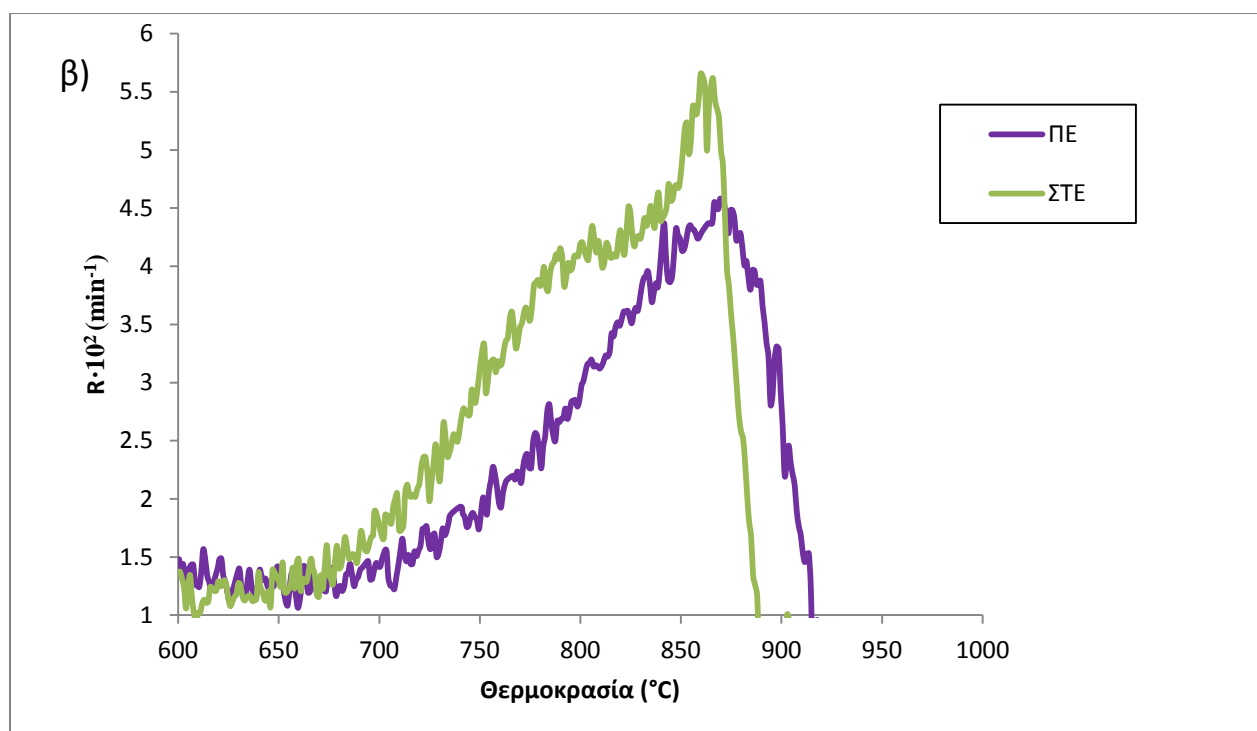
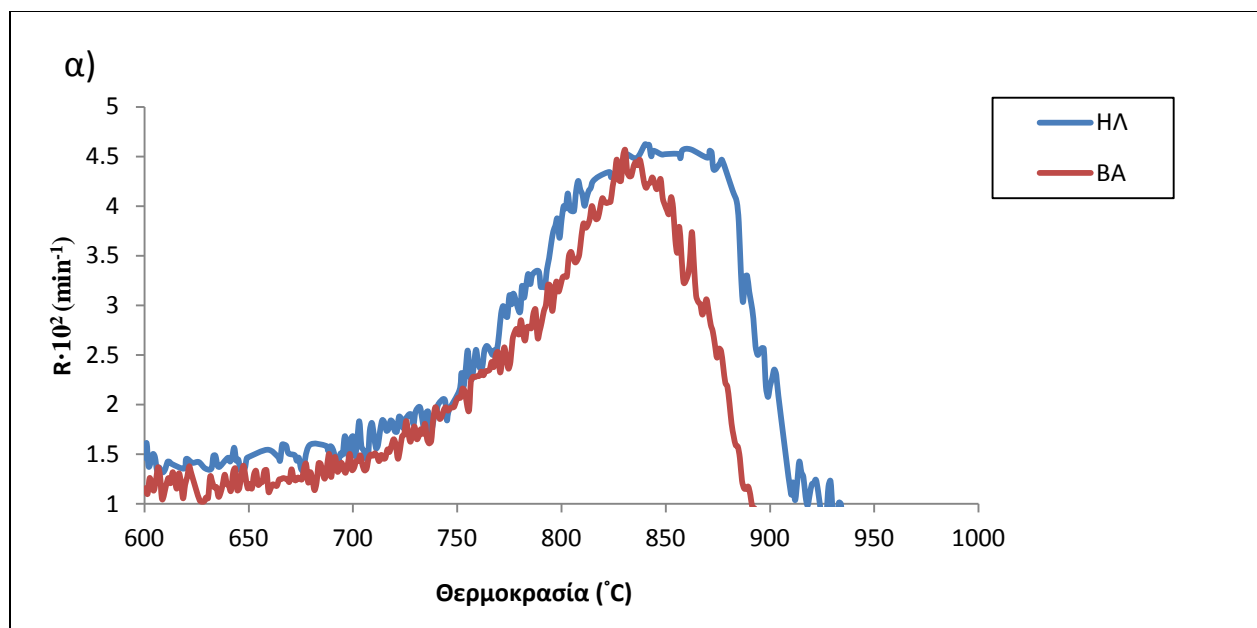
4.3.1 Χαρακτηριστικές παράμετροι θερμικής ανάλυσης

Στον Πίνακα 4.5 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά αεριοποίησης των αρχικών δειγμάτων. Παρατηρείται ότι η αεριοποίηση του πριονιδιού και του RDF ξεκίνησε λίγο μετά τους 700°C, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα δείγματα των οποίων η αεριοποίηση ξεκίνησε μετά τους 600°C. Ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης αντιστοιχεί στο πριονίδι ($7.3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), παρόλο που η T_{\max} ήταν η μεγαλύτερη σε σύγκριση με τα άλλα δείγματα. Εξάλλου, αυτό επαληθεύεται και από την τιμή της αντιδραστικότητας (R_f), η οποία είναι η υψηλότερη και ίση με $3.08 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Ακολουθεί το δείγμα των στέμφυλων με μέγιστο ρυθμό αντίδρασης ίσο με $5.7 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Το ποσοστό της έκλυσης CO από το πριονίδι ήταν το υψηλότερο και ίσο με 98.8%, γεγονός που υποδηλώνει ότι το πριονίδι αεριοποιήθηκε σχεδόν πλήρως. Μεγάλο ποσοστό έκλυσης CO παρουσίασαν ο ηλιάνθος (88.1%) και τα στέμφυλα (82.3%), ενώ το RDF είχε το μικρότερο ποσοστό από όλα τα δείγματα (58.4%).

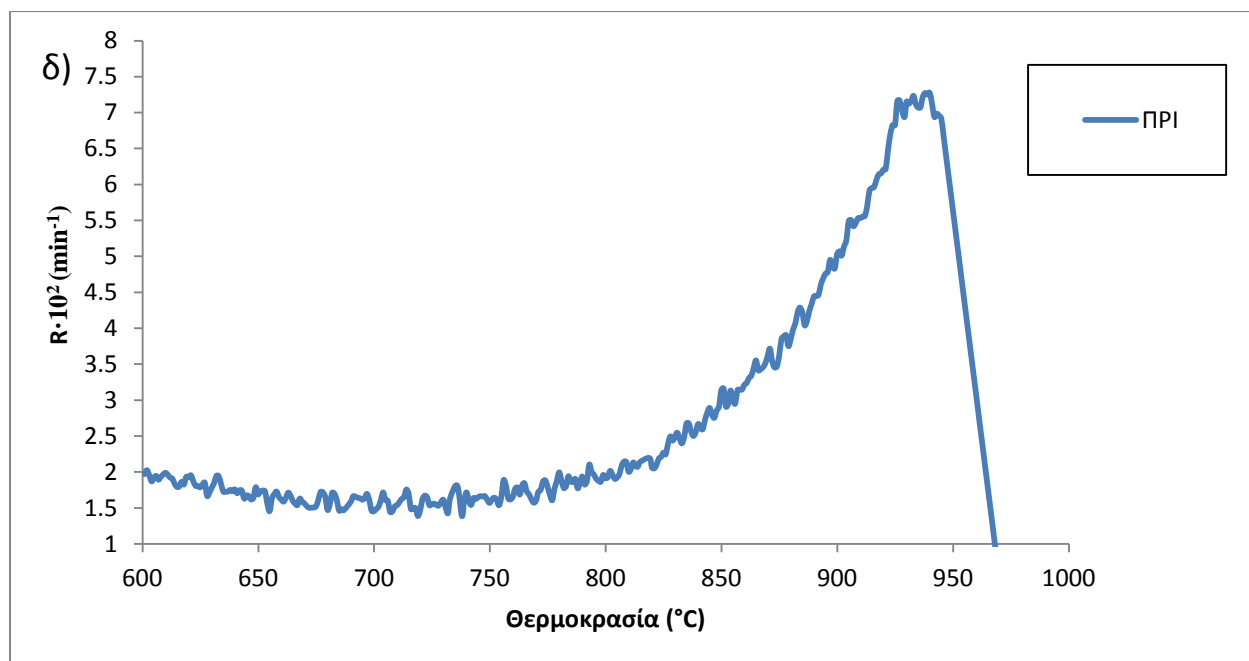
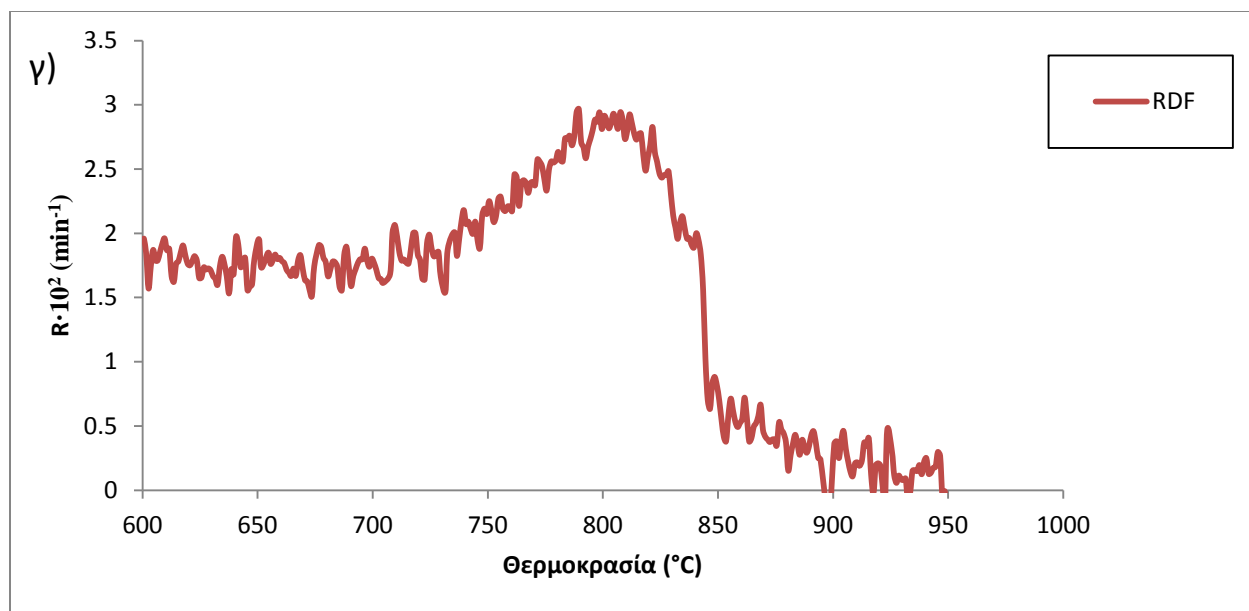
Πίνακας 4.5: Χαρακτηριστικά αεριοποίησης αρχικών δειγμάτων

Δείγμα	T_i (°C)	T_{\max} (°C)	R_{\max} ($10^2/\text{min}$)	R_f ($10^2/\text{minK}$)	T_f (°C)	Έκλυση CO (%)
ΗΛ	685	856	4.7	1.67	950	88.1
ΠΕ	679	871	4.7	1.31	950	75.2
ΒΑ	690	837	4.5	1.18	912	66.8
ΣΤΕ	668	864	5.7	1.58	906	82.3
ΠΡΙ	740	938	7.3	3.08	950	98.8
RDF	722	808	3.3	1.07	900	58.4

Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζονται τα διαγράμματα DTG της αεριοποίησης για τα δείγματα που μελετήθηκαν, στα οποία φαίνεται ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης για καθένα από αυτά.



Σχήμα 4.1: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των δειγμάτων (α) ηλίανθος, υπόλειμμα βάμβακος και (β) πευκοβελόνες, στέμφυλα



Σχήμα 4.1: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των δειγμάτων (γ) RDF, (δ) πριονίδι

4.3.2 Κινητικές παράμετροι θερμικής ανάλυσης

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής πραγματοποιήθηκε κινητική ανάλυση για όλα τα αρχικά δείγματα. Στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα όπως υπολογίστηκαν σύμφωνα με το κινητικό μοντέλο αεριοποίησης, το οποίο αναλύθηκε στην Ενότητα 3.4.

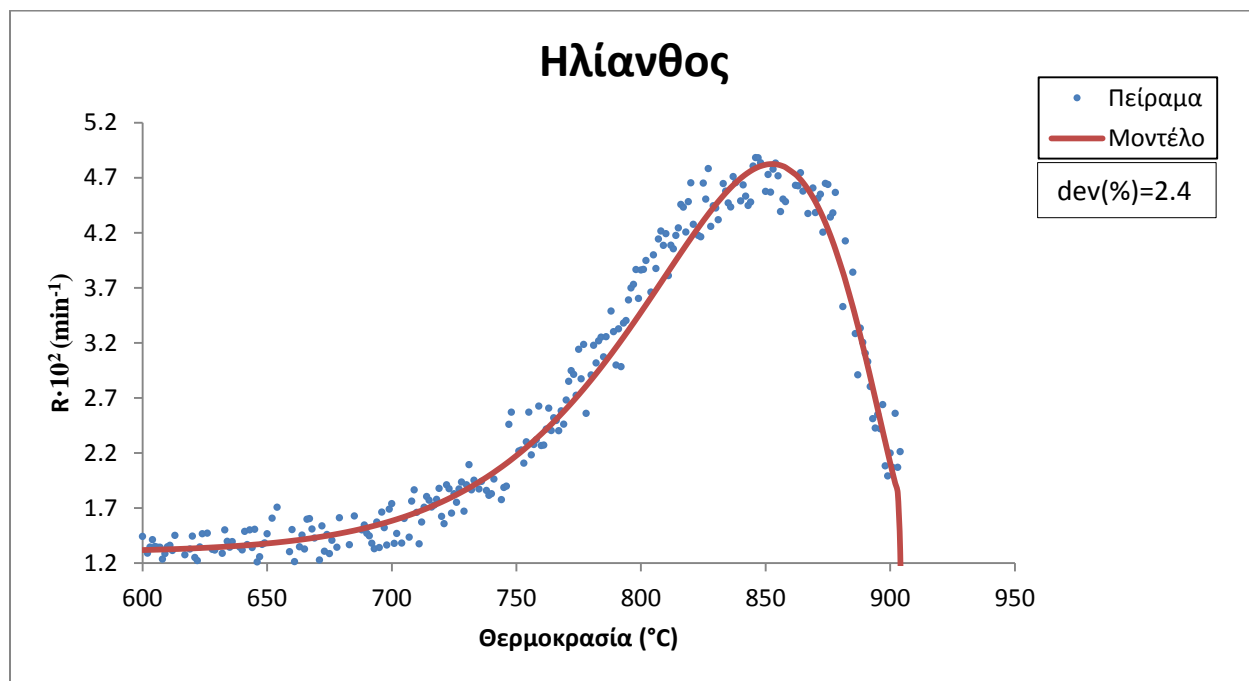
Πίνακας 4.6: Κινητικές παράμετροι των αρχικών δειγμάτων

Δείγμα	Κινητικές Παράμετροι	Αντίδραση 1	Αντίδραση 2
ΗΛ	A (1/min)	$1.96 \cdot 10^8$	
	E (kJ/mole)	195	
	c (%)	100	
	n (%)	0.67	
	dev (%)	2.44	
ΠΕ	A (1/min)	$6.76 \cdot 10^6$	
	E (kJ/mole)	166	
	c (%)	100	
	n (%)	0.50	
	dev (%)	2.01	
ΒΑ	A (1/min)	$1.40 \cdot 10^{11}$	
	E (kJ/mole)	250	
	c (%)	100	
	n (%)	0.78	
	dev (%)	2.04	
ΣΤΕ	A (1/min)	$5.55 \cdot 10^{10}$	$2.80 \cdot 10^{13}$
	E (kJ/mole)	246	280
	c (%)	68	32
	n (%)	0.5	1.06
	dev (%)	2.40	2.40
ΠΡΙ	A (1/min)	$1.94 \cdot 10^{12}$	
	E (kJ/mole)	298	
	c (%)	100	
	n (%)	0.51	
	dev (%)	2.34	
RDF	A (1/min)	$1.02 \cdot 10^7$	
	E (kJ/mole)	173	
	c (%)	100	
	n (%)	0.50	
	dev (%)	1.92	

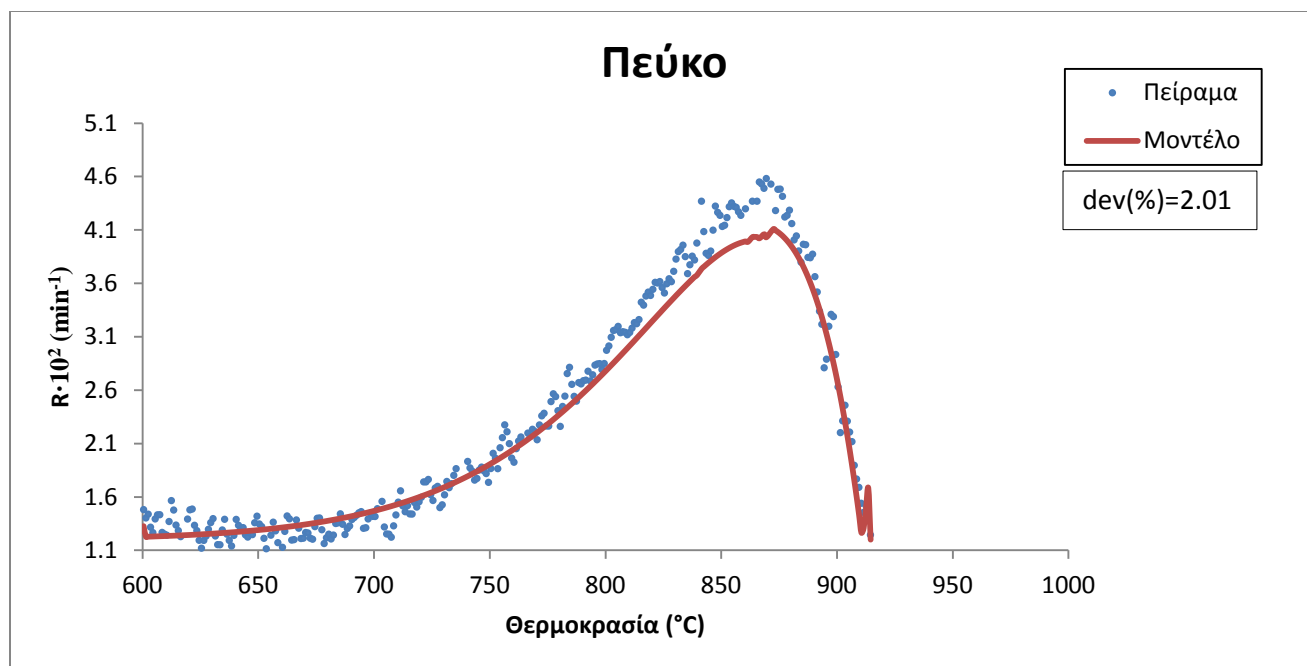
Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι η αεριοποίηση των δειγμάτων λαμβάνει χώρα μέσω μίας αντίδρασης, με εξαίρεση τα στέμφυλα των οποίων η αεριοποίηση περιλαμβάνει δύο αντιδράσεις. Μεγαλύτερο ρυθμό αντίδρασης έχει το πριονίδι και ακολουθούν τα στέμφυλα. Η ενέργεια ενεργοποίησης καθώς και η τάξη της αντίδρασης ποικίλλουν μεταξύ 166 και 298kJ/mole και 0.5-1.06, αντίστοιχα. Το δείγμα με τη μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης είναι το πριονίδι και οι πευκοβελόνες αυτό με τη μικρότερη. Κατά σειρά: Πριονίδι> Στέμφυλα> Βαμβάκι> Ηλίανθος> RDF> Πεύκο.

Παρατηρείται ότι οι τιμές της E_a και της τάξης της αντίδρασης είναι εντός των ορίων που προτείνει η βιβλιογραφία [52]. Επίσης, το γεγονός ότι τα ποσοστά της τυπικής απόκλισης είναι μικρότερα από 3% για όλα τα δείγματα, υποδηλώνει πως η προσέγγιση του μοντέλου είναι πολύ καλή και τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά.

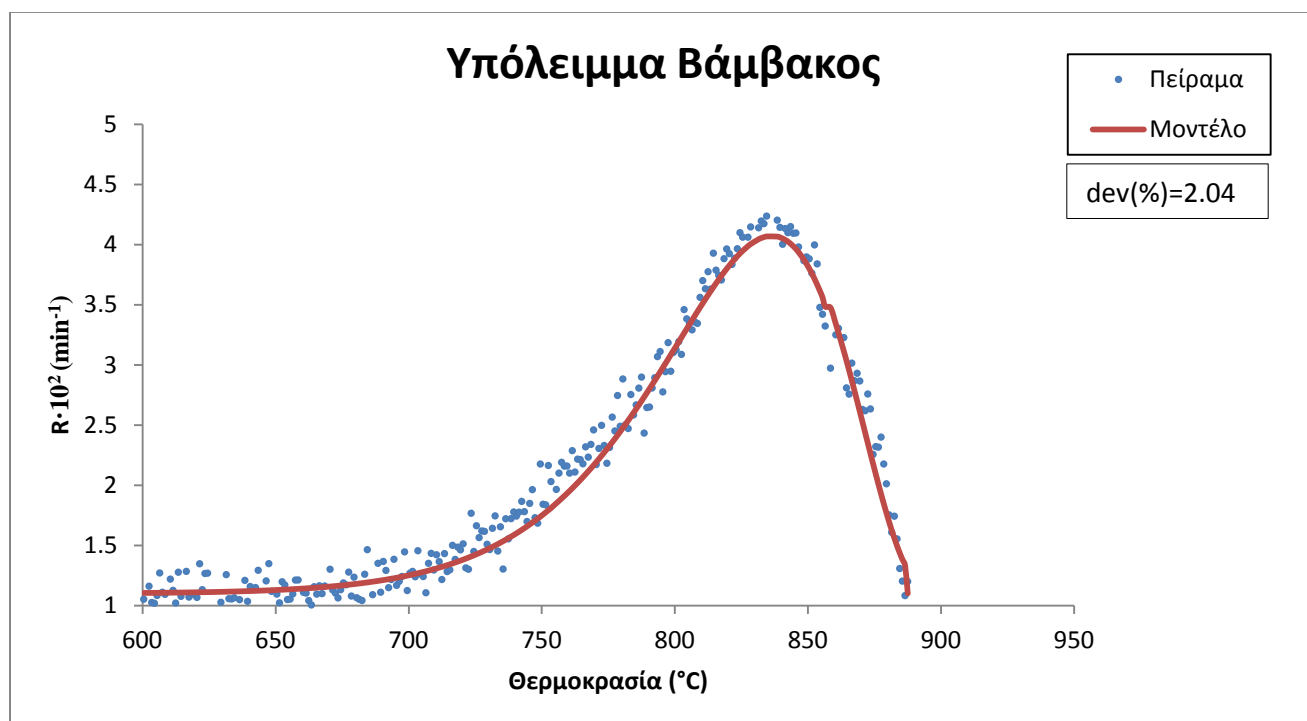
Τα αποτελέσματα της κινητικής ανάλυσης για κάθε δείγμα παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.2-4.7.



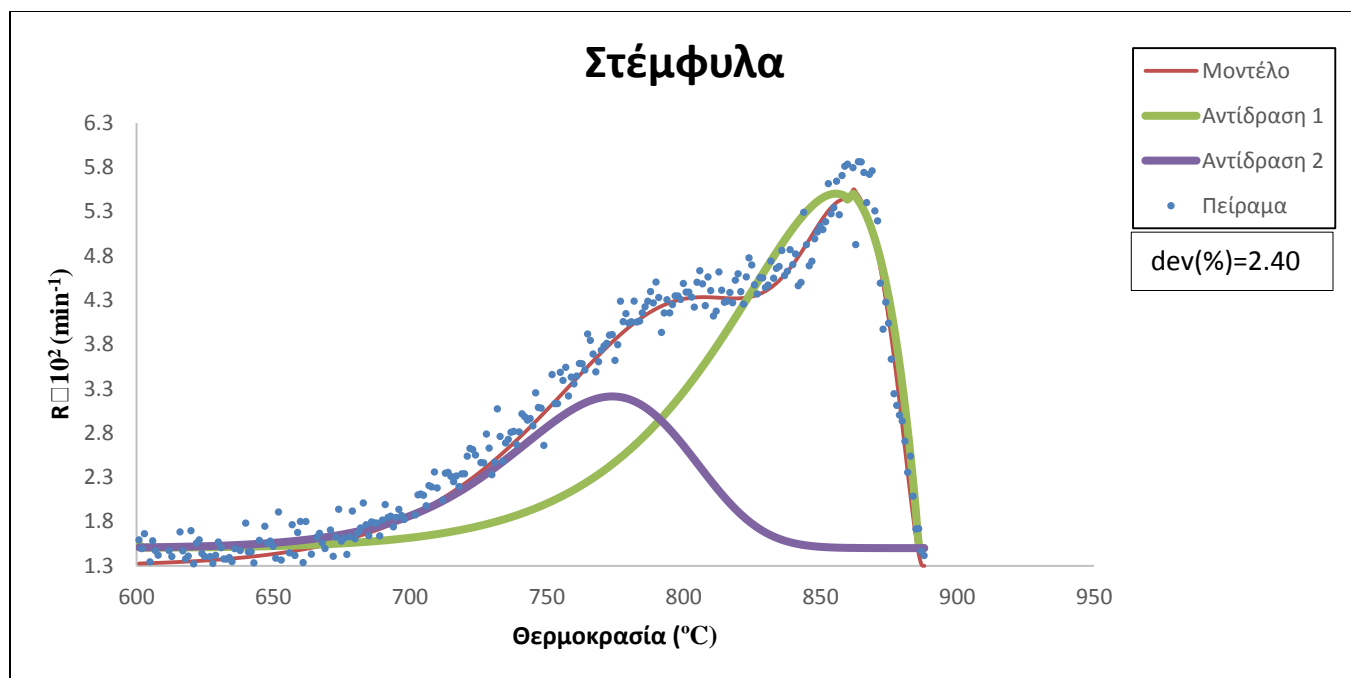
Σχήμα 4.2: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του ηλίανθου



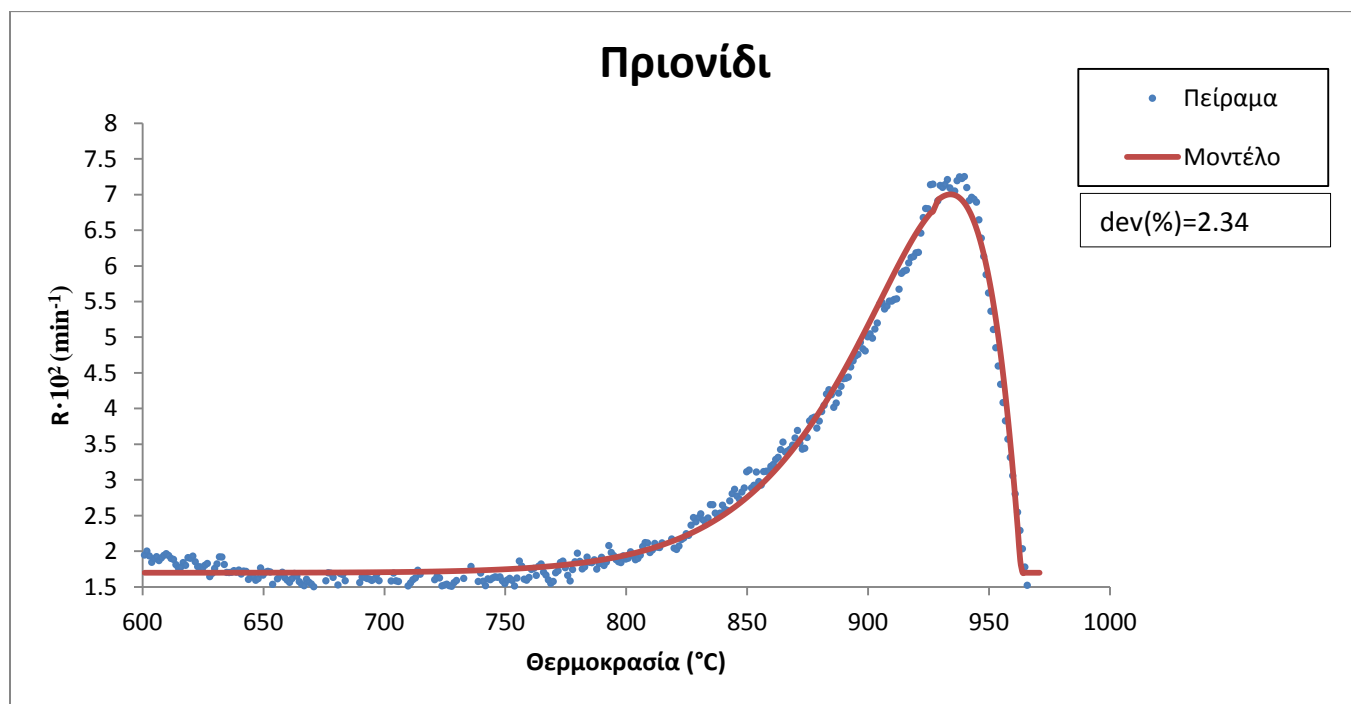
Σχήμα 4.3: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του πεύκου



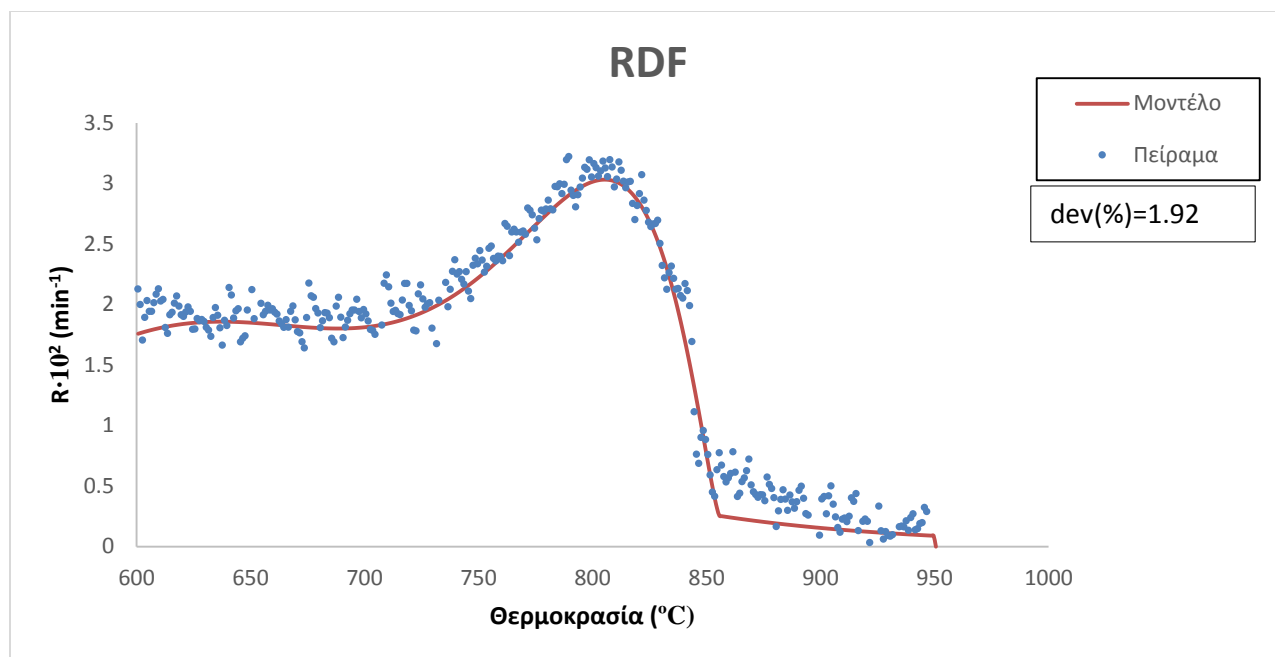
Σχήμα 4.4: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του υπολείμματος βαμβακιού



Σχήμα 4.5: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης των στέμφυλων



Σχήμα 4.6: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του πριονιδιού



Σχήμα 4.7: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του RDF

4.4 Θερμική Ανάλυση από Αεριοποίηση Μιγμάτων Αρχικών Δειγμάτων με Βιομηχανικά Απόβλητα

4.4.1 Χαρακτηριστικές παράμετροι θερμικής ανάλυσης

Στους Πίνακες 4.7 και 4.8 που ακολουθούν παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά αεριοποίησης των μιγμάτων με πριονίδι και RDF, αντίστοιχα.

Όσον αφορά τα μίγματα με πριονίδι, παρατηρείται πως η θερμοκρασία στην οποία ξεκινά η αεριοποίηση διαφέρει για καθένα από τα τέσσερα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα, για τα μίγματα Ηλίανθος-Πριονίδι και Πευκοβερόνες-Πριονίδι, η αεριοποίηση ξεκινά μετά τους 700°C όπως και στην περίπτωση του δείγματος του πριονιδιού (Πίνακας 4.5), ενώ για τα μίγματα Στέμφυλα-Πριονίδι και Βαμβάκι-Πριονίδι η αεριοποίηση ξεκινά μετά τους 600°C, με τιμές θερμοκρασίας πολύ κοντά σε αυτές των μεμονωμένων δειγμάτων (Πίνακας 4.5). Παρατηρείται επίσης, πως για τα μίγματα Στέμφυλα-Πριονίδι και Βαμβάκι-Πριονίδι η τιμή της θερμοκρασίας έναρξης της αεριοποίησης (T_i) δε βρίσκεται ανάμεσα στις τιμές για τα μεμονωμένα δείγματα, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα μίγματα. Φαίνεται λοιπόν, ότι η θερμική συμπεριφορά κάθε συστατικού του

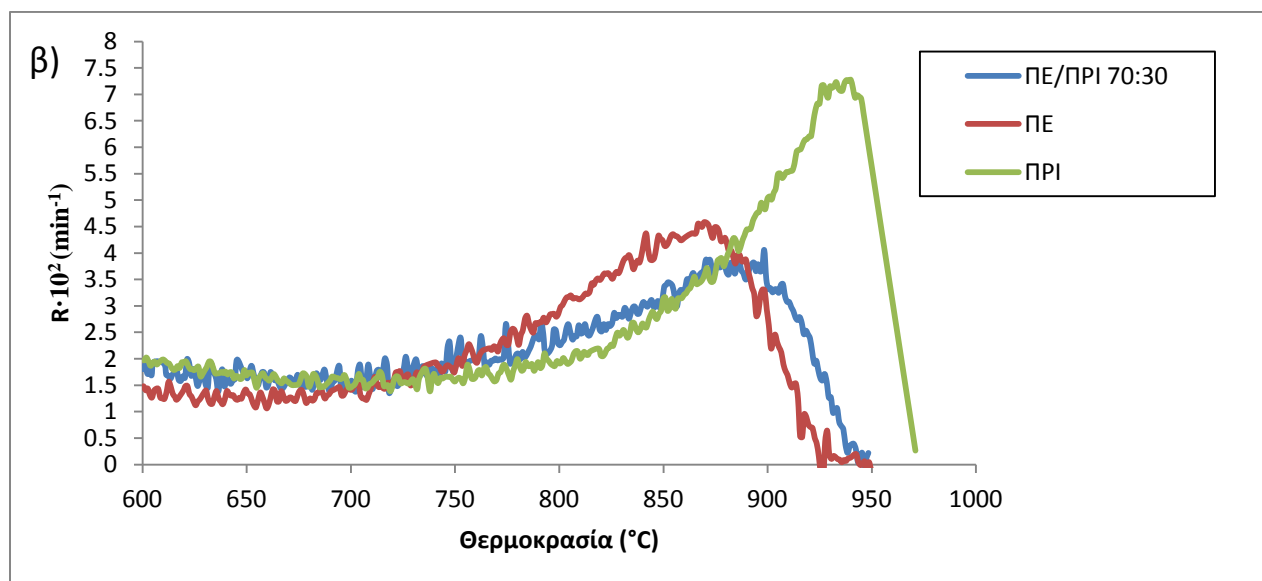
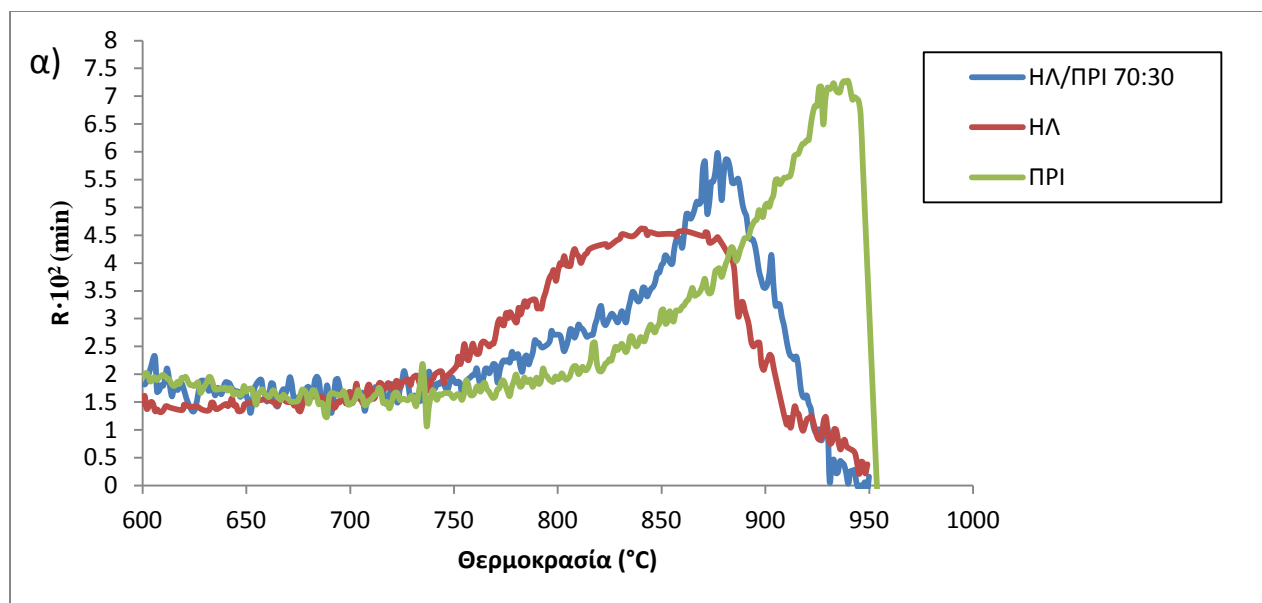
μίγματος είναι ανεξάρτητη (όπως και στα αρχικά μεμονωμένα δείγματα), πράγμα που διαπιστώνεται και από τις τιμές των T_{\max} και R_{\max} . Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, συμπεραίνουμε ότι προκειμένου να επαληθευθούν τα αποτελέσματα για τα μίγματα αυτά απαιτείται επανάληψη των πειραμάτων.

Ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης αντιστοιχεί στο μίγμα Ηλίανθος-Πριονίδι όπως και η μέγιστη τιμή της αντιδραστικότητας, ενώ τις χαμηλότερες τιμές έχει το μίγμα με τις πευκοβελόνες. Η θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού αντίδρασης κυμαίνεται από 837°C έως 887°C , ενώ η έκλυση CO από το μίγμα με τον ηλίανθο ήταν η μεγαλύτερη σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μίγματα.

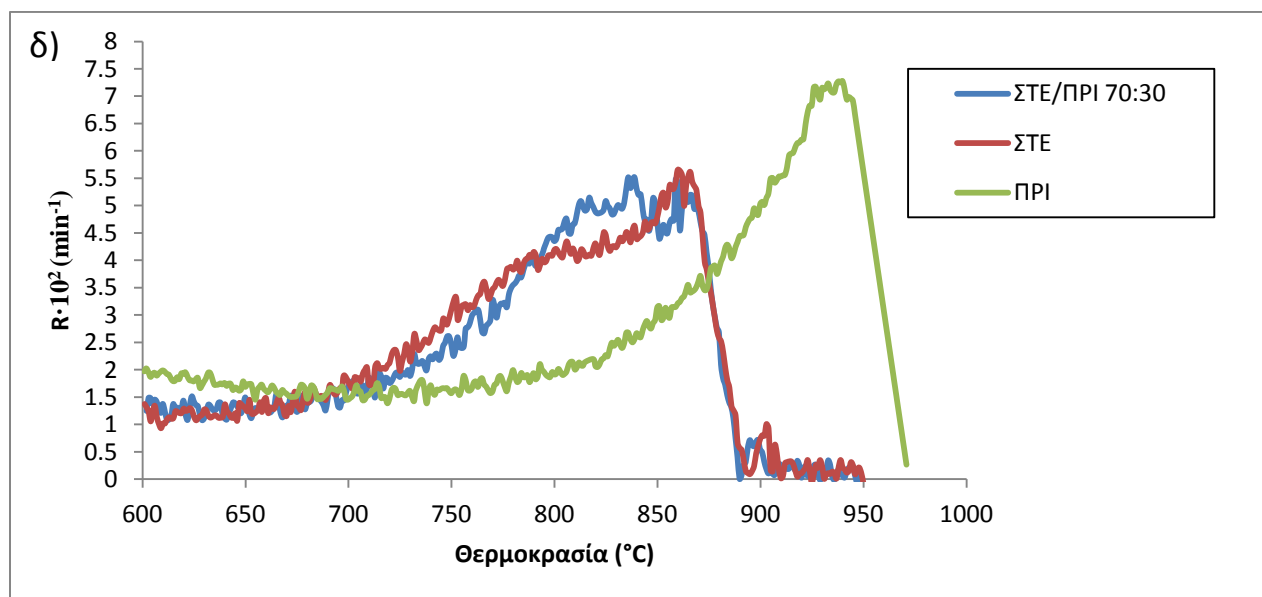
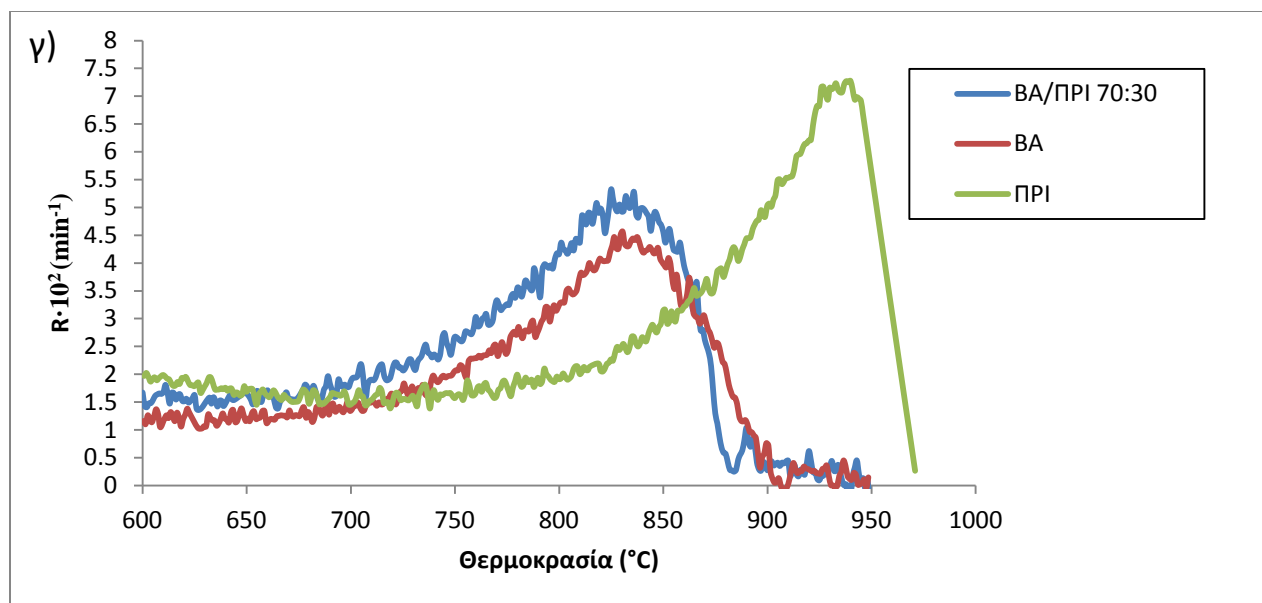
Πίνακας 4.7: Χαρακτηριστικά αεριοποίησης μιγμάτων με πριονίδι

Δείγμα	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_{\max} ($^{\circ}\text{C}$)	R_{\max} ($10^2/\text{min}$)	R_f ($10^2/\text{minK}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	Έκλυση CO (%)
ΠΡΙ	740	938	7.3	3.08	950	98.8
ΗΛ/ΠΡΙ 70:30	737	879	6.0	1.87	950	83.6
ΠΕ/ΠΡΙ 70:30	705	887	4.2	1.14	950	76.1
ΒΑ/ΠΡΙ 70:30	682	837	5.3	1.40	919	79.3
ΣΤΕ/ΠΡΙ 70:30	670	865	5.3	1.61	919	81.1

Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζονται τα διαγράμματα DTG της αεριοποίησης για τα μίγματα με πριονίδι που μελετήθηκαν σε σύγκριση με τα μεμονωμένα δείγματα, στα οποία φαίνεται ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης για καθένα από αυτά.



Σχήμα 4.8: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων (α) ΗΛ/ΠΡΙ, (β) ΠΕ/ΠΡΙ σε αναλογία 70:30, συγκρινόμενα με τα μεμονωμένα δείγματα



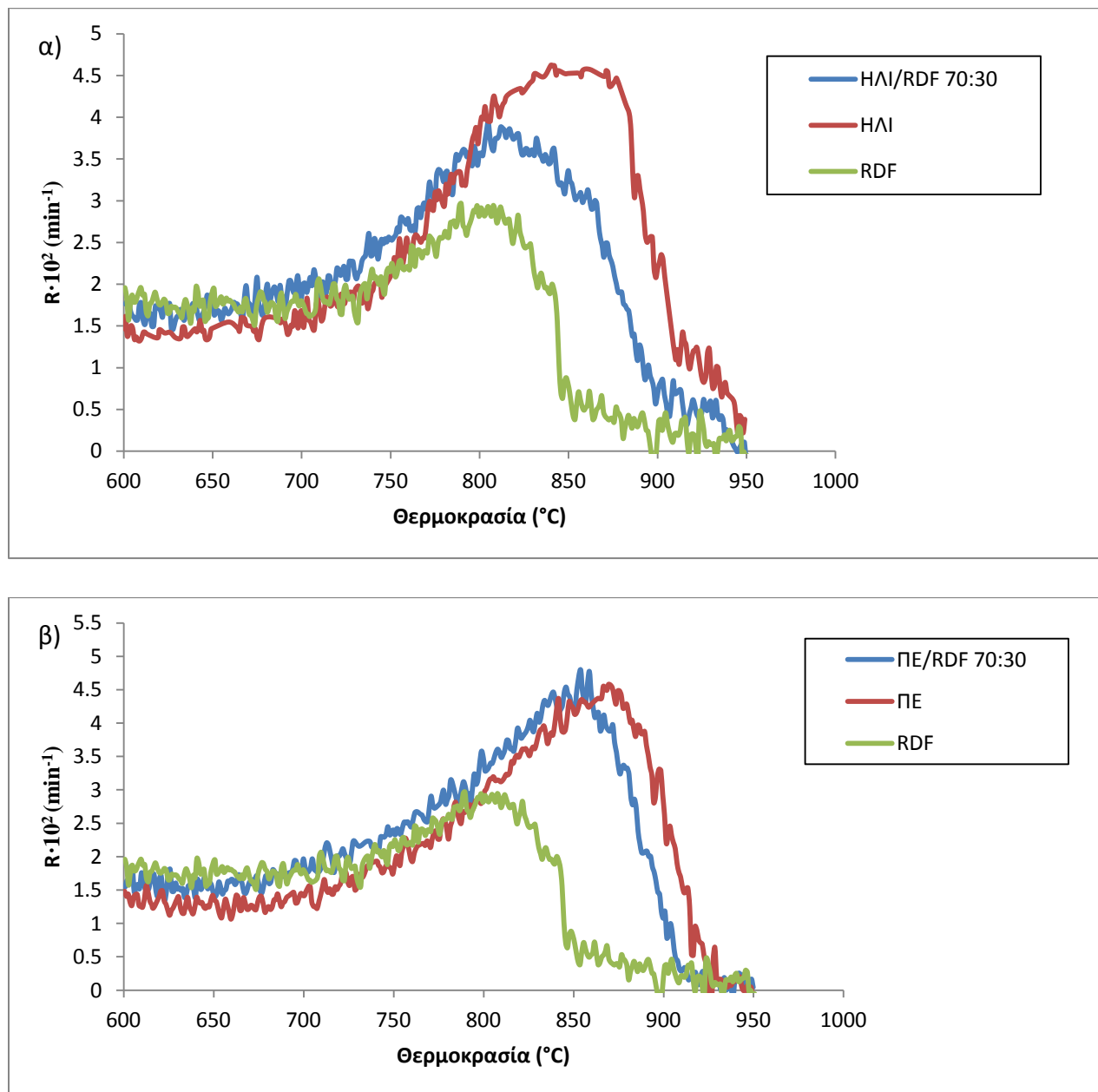
Σχήμα 4.8: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων (γ) BA/ΠΡΙ, (δ) ΣΤΕ/ΠΡΙ σε αναλογία 70:30, συγκρινόμενα με τα μεμονωμένα δείγματα

Από τον Πίνακα 4.8 παρατηρείται ότι η θερμοκρασία εκκίνησης της αεριοποίησης όλων των μιγμάτων με RDF ξεκινά μετά τους 600°C και μάλιστα οι τιμές της θερμοκρασίας αυτής είναι είτε όμοιες είτε πάρα πολύ κοντά με τις αντίστοιχες τιμές για τα μεμονωμένα δείγματα. Ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης αντιστοιχεί στο μίγμα με τις πευκοβελόνες, με τιμή $4.7 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$, το ίδιο και η μέγιστη τιμή της αντιδραστικότητας που είναι ίση με $1.39 \text{min}^{-1} \text{K}^{-1}$, καθιστώντας το μίγμα αυτό ως το πιο αντιδραστικό. Ωστόσο, η τιμή της θερμοκρασίας T_i για το μίγμα Βαμβάκι-RDF δε βρίσκεται ανάμεσα στις τιμές που αντιστοιχούν στα μεμονωμένα δείγματα, αλλά πλησιάζει την τιμή του αρχικού δείγματος του βαμβακιού. Ακόμα, η τιμή της μέγιστης θερμοκρασίας της αεριοποίησης (T_{\max}) και του μέγιστου ρυθμού (R_{\max}) για το μίγμα αυτό είναι ίσες με αυτές του αρχικού δείγματος βαμβακιού. Παρατηρείται λοιπόν, πως και σε αυτή την περίπτωση η θερμική συμπεριφορά του κάθε συστατικού του μίγματος είναι ανεξάρτητη και συνεπώς απαιτείται επανάληψη της πειραματικής διαδικασίας για να εξακριβωθούν τα αποτελέσματα. Η υψηλότερη έκλυση CO αντιστοιχεί στο μίγμα Πευκοβελόνες-RDF και η χαμηλότερη στο μίγμα Στέμφυλα-RDF. Τέλος, παρατηρείται πως τα μίγματα με το πριονίδι έχουν υψηλότερες τιμές μέγιστου ρυθμού αντίδρασης, αντιδραστικότητας και έκλυσης CO σε σύγκριση με τα μίγματα με RDF.

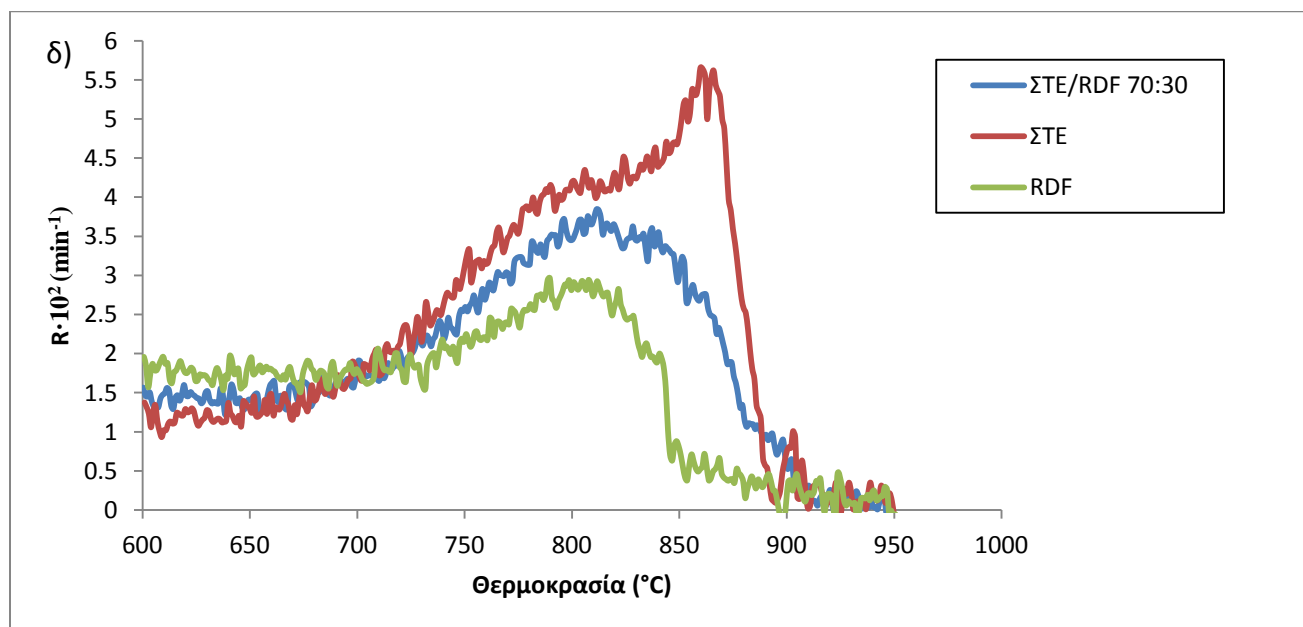
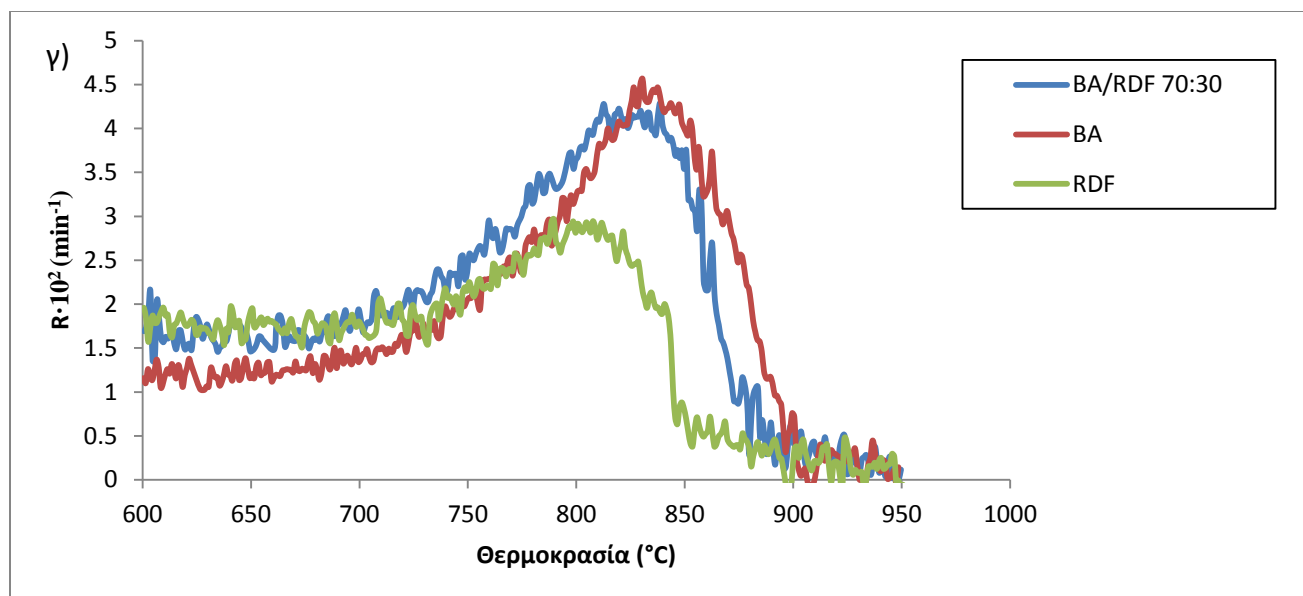
Πίνακας 4.8: Χαρακτηριστικά αεριοποίησης μιγμάτων με RDF

Δείγμα	T_i (°C)	T_{\max} (°C)	R_{\max} ($10^2/\text{min}$)	R_f ($10^2/\text{minK}$)	T_f (°C)	Έκλυση CO (%)
RDF	722	808	3.3	1.07	900	58.4
ΗΛ/RDF 70:30	686	821	3.9	1.17	950	74.9
ΠΕ/RDF 70:30	679	854	4.7	1.39	920	77.9
ΒΑ/RDF 70:30	685	837	4.3	1.22	912	70.9
ΣΤΕ/RDF 70:30	668	816	3.9	1.08	906	68.2

Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζονται τα διαγράμματα DTG της αεριοποίησης για τα μίγματα με RDF που μελετήθηκαν σε σύγκριση με τα μεμονωμένα δείγματα, στα οποία φαίνεται ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης για καθένα από αυτά.



Σχήμα 4.9: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων (α) ΗΛ/RDF, (β) ΠΕ/RDF σε αναλογία 70:30, συγκρινόμενα με τα μεμονωμένα δείγματα



Σχήμα 4.9: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων (γ) BA/RDF, (δ) ΣΤΕ/RDF σε αναλογία 70:30, συγκρινόμενα με τα μεμονωμένα δείγματα

4.4.2 Κινητικές παράμετροι θερμικής ανάλυσης

Κινητική ανάλυση πραγματοποιήθηκε και για τα μίγματα με το πριονίδι και το RDF. Στους Πίνακες 4.9 και 4.10 που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα όπως υπολογίστηκαν με βάση το κινητικό μοντέλο που αναλύθηκε στην Ενότητα 3.4.

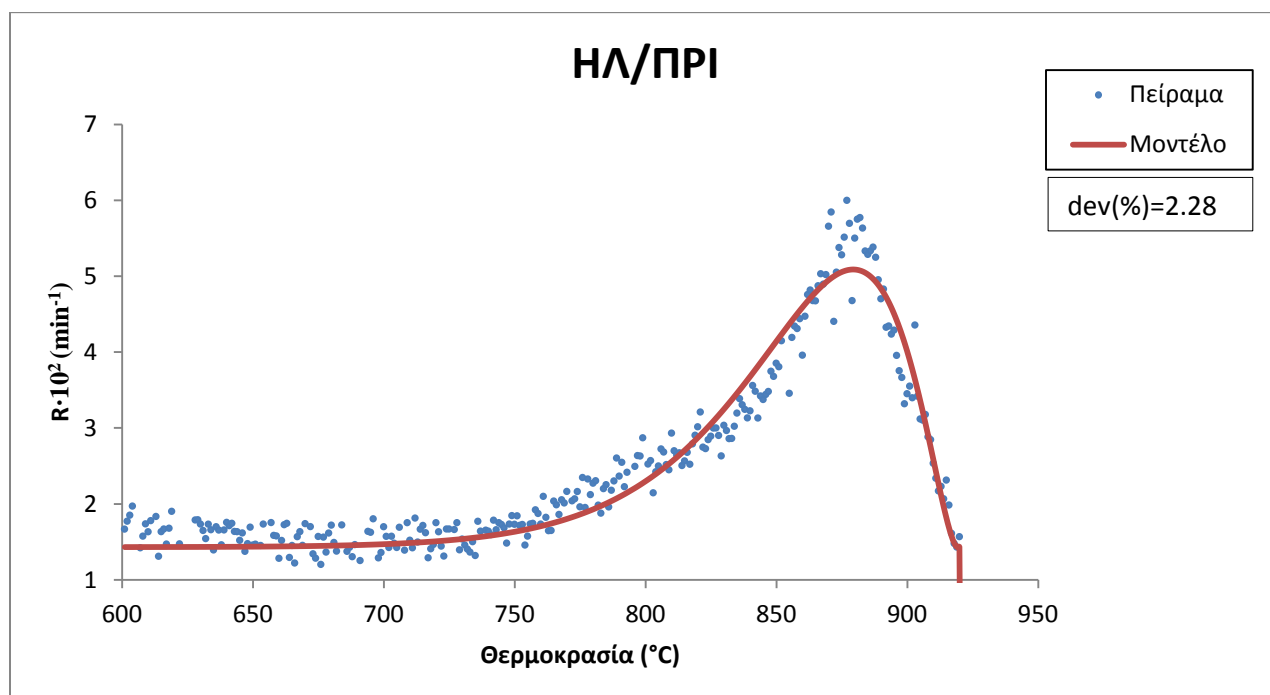
Πίνακας 4.9: Κινητικές παράμετροι των μιγμάτων με πριονίδι

Δείγμα	Κινητικές Παράμετροι	Αντίδραση 1
ΗΛ/ΠΡΙ 70:30	A (1/min)	$1.95 \cdot 10^{10}$
	E (kJ/mole)	242
	c (%)	100
	n (%)	0.53
	dev (%)	2.28
ΠΕ/ΠΡΙ 70:30	A (1/min)	$3.98 \cdot 10^8$
	E (kJ/mole)	207
	c (%)	100
	n (%)	0.50
	dev (%)	1.90
ΒΑ/ΠΡΙ 70:30	A (1/min)	$1.43 \cdot 10^{11}$
	E (kJ/mole)	251
	c (%)	100
	n (%)	0.73
	dev (%)	3.03
ΣΤΕ/ΠΡΙ 70:30	A (1/min)	$1.40 \cdot 10^{11}$
	E (kJ/mole)	250
	c (%)	100
	n (%)	0.90
	dev (%)	3.06

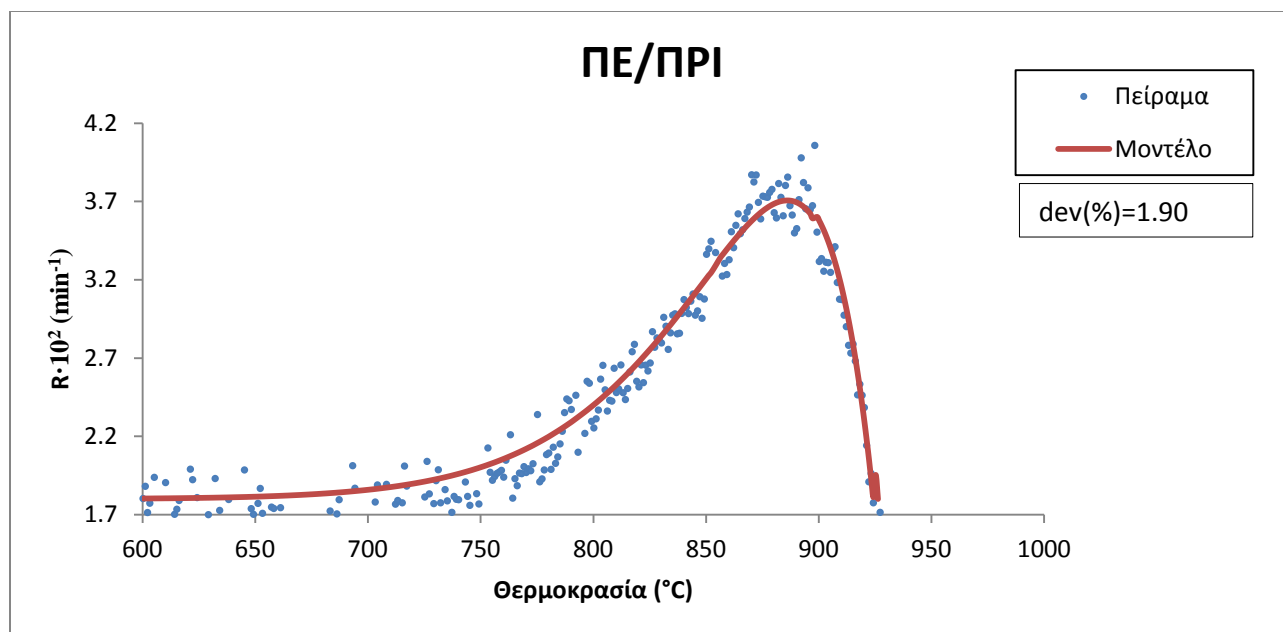
Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.9, η ενέργεια ενεργοποίησης για τα μίγματα με το πριονίδι κυμαίνεται μεταξύ 207 και 251 kJ/mole, ενώ οι τιμές για την τάξη της κάθε αντίδρασης κυμαίνεται από 0.50 έως 0.90, τιμές που συμφωνούν με βιβλιογραφικά δεδομένα [53]. Το μίγμα Βαμβάκι-Πριονίδι έχει τη μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης από όλα τα μίγματα. Επίσης

παρατηρείται πως τα μίγματα με το βαμβάκι και τα στέμφυλα παρουσιάζουν τιμές ενέργειας ενεργοποίησης που είναι πολύ κοντά με αυτές των αρχικών μεμονωμένων δειγμάτων, είναι δηλαδή ανεξάρτητα από την παρουσία του πριονιδιού στο μίγμα.

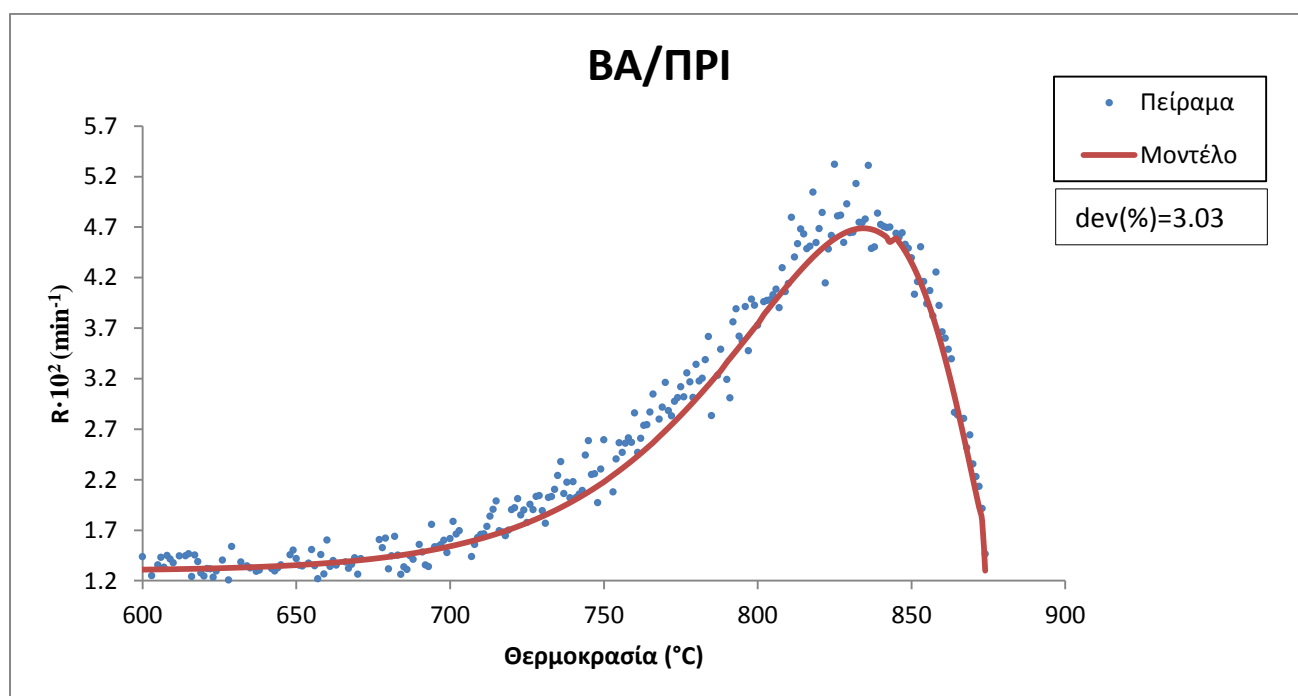
Τα αποτελέσματα της κινητικής ανάλυσης για κάθε μίγμα με πριονίδι παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.10-4.13.



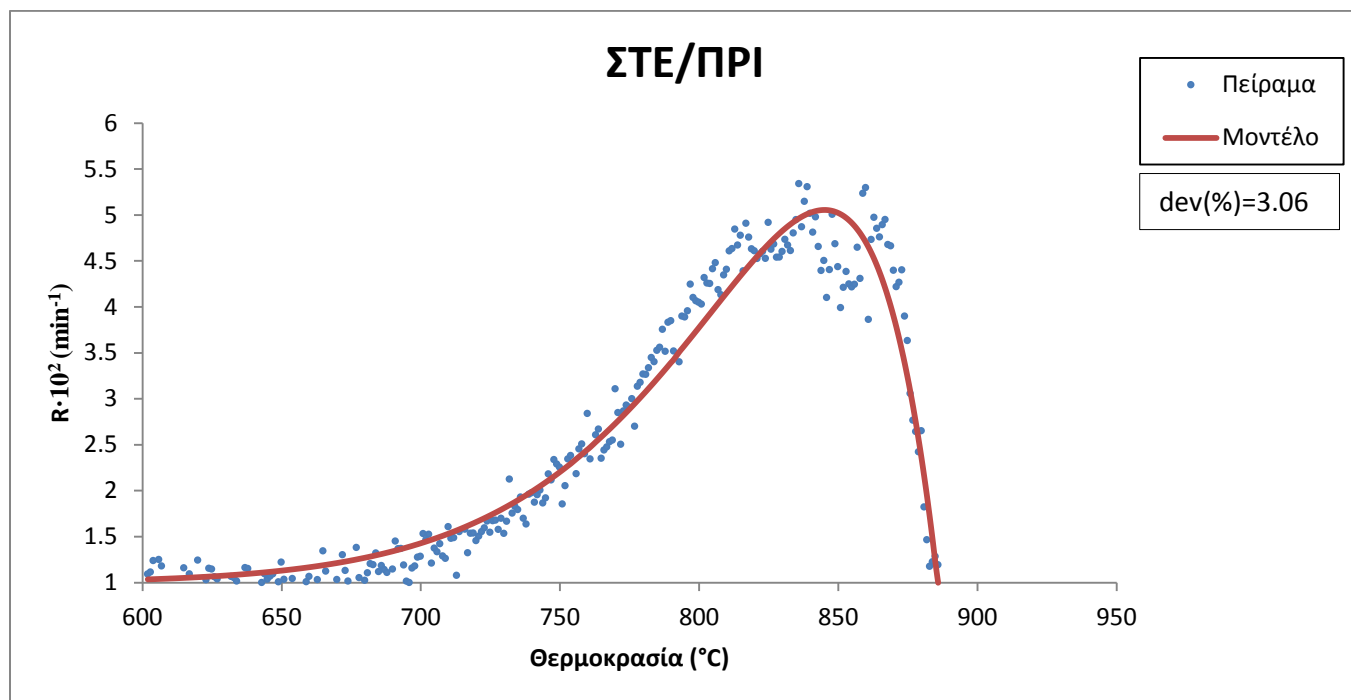
Σχήμα 4.10: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος Ηλίανθος/Πριονίδι



Σχήμα 4.11: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος Πεύκο/Πριονίδι



Σχήμα 4.12: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος Βαμβάκι/Πριονίδι



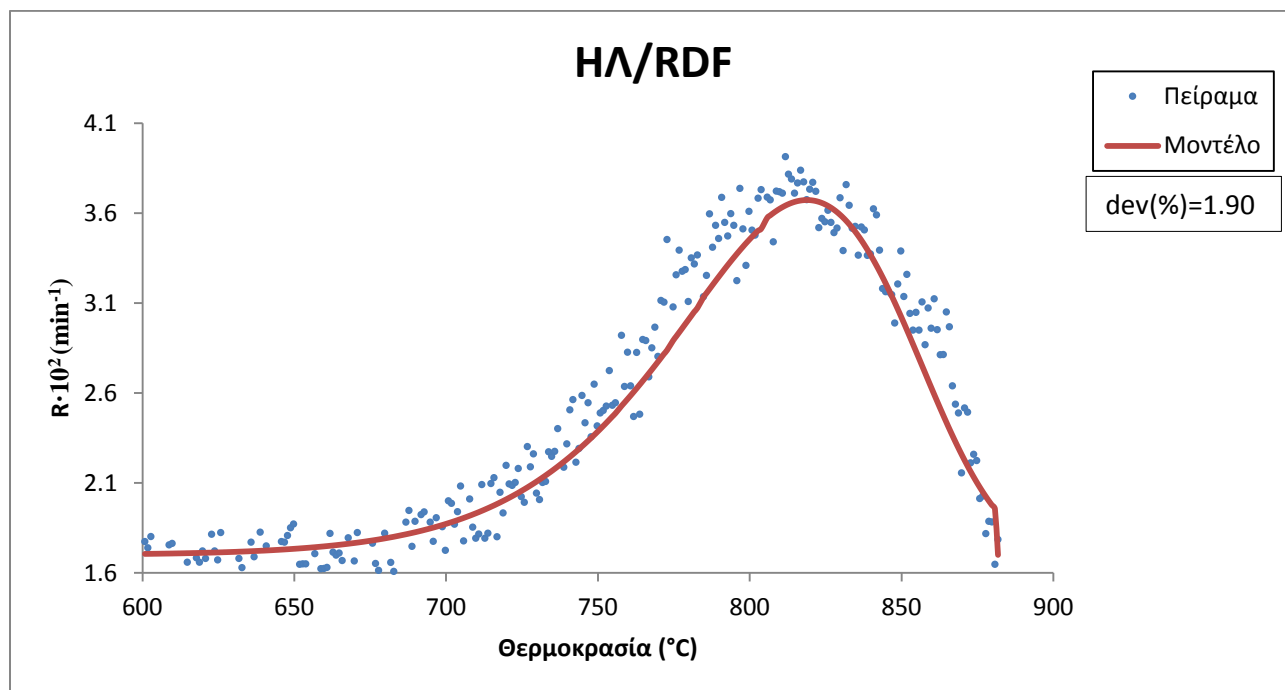
Σχήμα 4.13: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος Στέμφυλα/Πριονίδι

Πίνακας 4.10: Κινητικές παράμετροι των μιγμάτων με RDF

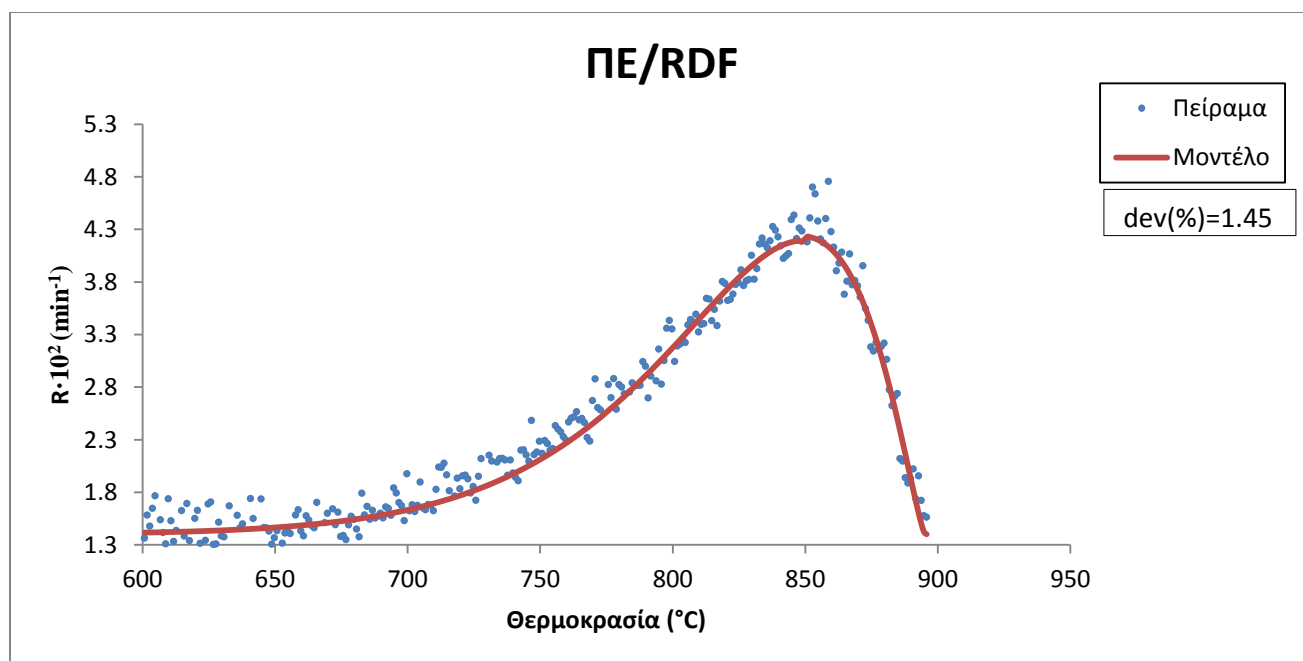
Δείγμα	Κινητικές Παράμετροι	Αντίδραση 1
ΗΛ/RDF 70:30	A (1/min)	$1.80 \cdot 10^8$
	E (kJ/mole)	189
	c (%)	100
	n (%)	0.67
	dev (%)	1.90
ΠΕ/RDF 70:30	A (1/min)	$1.83 \cdot 10^8$
	E (kJ/mole)	193
	c (%)	100
	n (%)	0.57
	dev (%)	1.45
BA/RDF 70:30	A (1/min)	$1.08 \cdot 10^{10}$
	E (kJ/mole)	225
	c (%)	100
	n (%)	0.59
	dev (%)	1.76
ΣΤΕ/RDF 70:30	A (1/min)	$2.54 \cdot 10^9$
	E (kJ/mole)	211
	c (%)	100
	n (%)	0.86
	dev (%)	1.72

Όσον αφορά τα μίγματα με το RDF, από τον Πίνακα 4.10 φαίνεται πως οι ενέργειες ενεργοποίησης των μιγμάτων ποικίλλουν, με τη χαμηλότερη να αντιστοιχεί στο μίγμα με τον ηλίανθο (189kJ/mole) και την υψηλότερη στο μίγμα με το βαμβάκι (225kJ/mole). Ωστόσο, ενώ το μίγμα με τον ηλίανθο παρουσιάζει τη χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης, δεν παρουσιάζει τον υψηλότερο ρυθμό αντίδρασης, σύμφωνα με τον Πίνακα 4.7. Τέλος, οι τιμές των τάξεων αντίδρασης ήταν από 0.57 έως 0.86, τιμές μέσα στο εύρος που προτείνεται από βιβλιογραφικά δεδομένα [53].

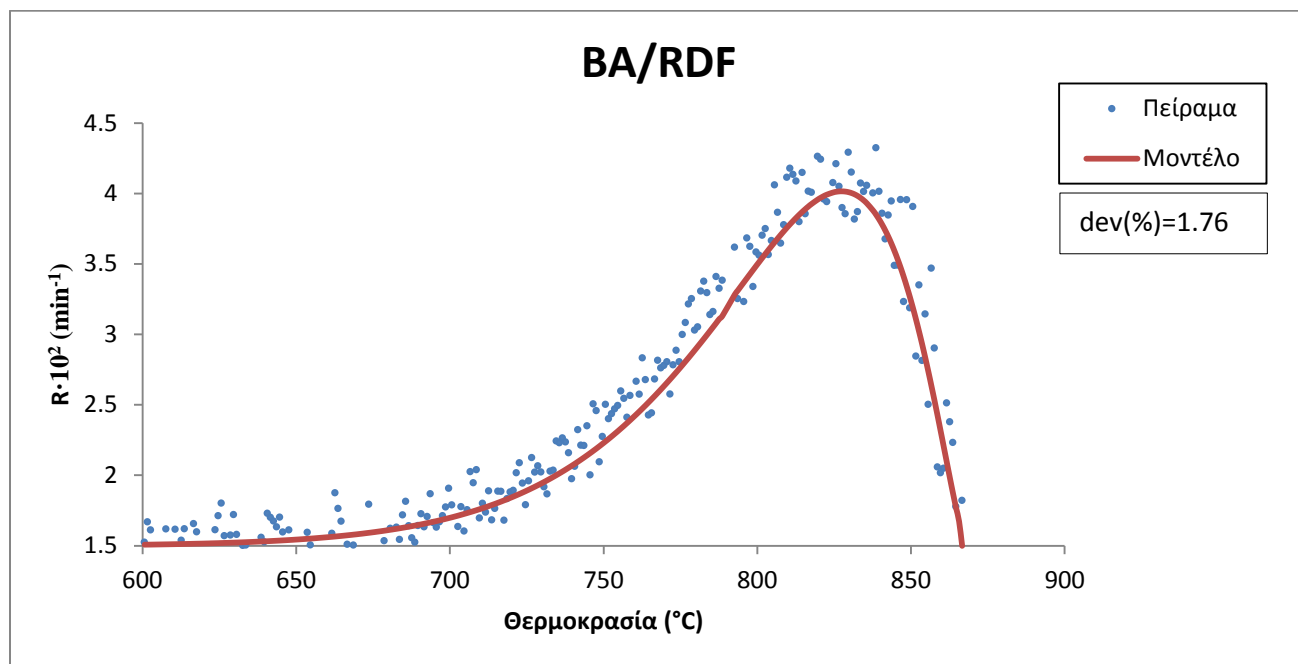
Τα αποτελέσματα της κινητικής ανάλυσης για κάθε μίγμα με πριονίδι παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.14-4.17.



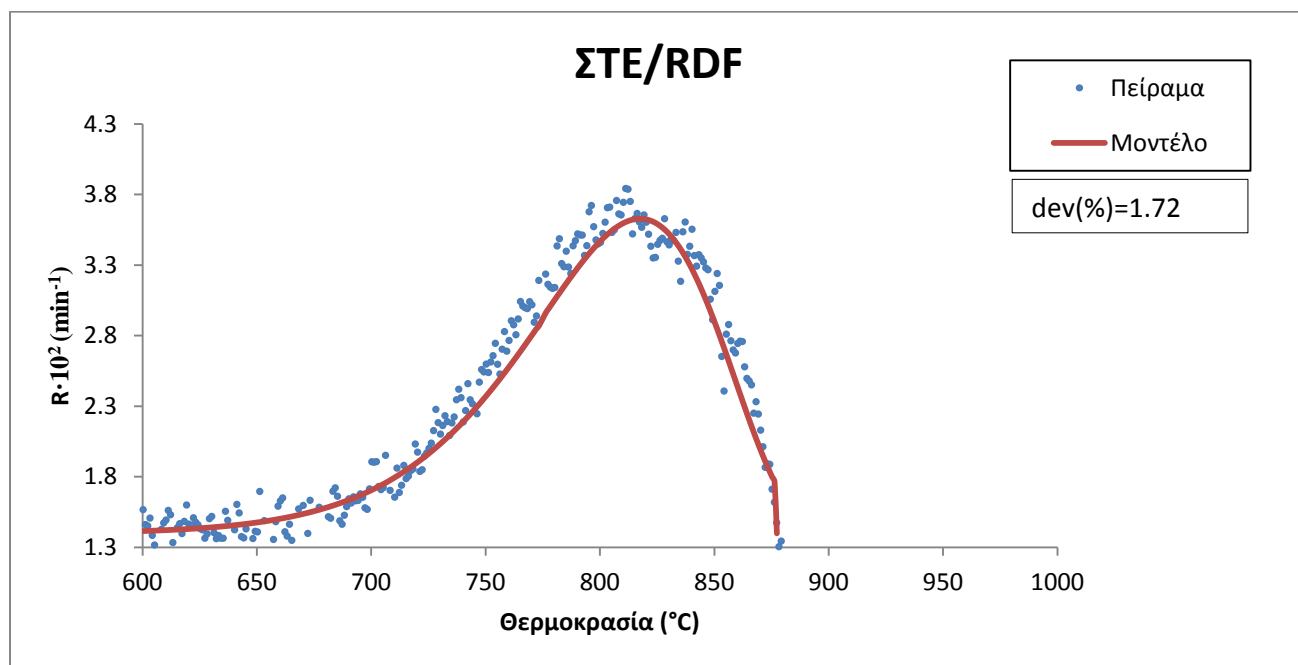
Σχήμα 4.14: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος Ηλιάνθος/RDF



Σχήμα 4.15: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος Πεύκο/RDF



Σχήμα 4.16: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος Βαμβάκι/RDF



Σχήμα 4.17: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης του μίγματος Στέμφυλα/RDF

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα

Όλα τα δείγματα της παρούσας μελέτης χαρακτηρίζονται από υψηλά ποσοστά πτητικών συστατικών (72-85%), ενώ τα ποσοστά της τέφρας ήταν σχετικά χαμηλά (0.5-15%). Το εύρος της θερμογόνου δύναμης κυμάνθηκε μεταξύ 17.4 και 30.9 MJ/kg. Τη μέγιστη θερμογόνο δύναμη είχαν τα αποβλήτογενή καύσιμα (RDF) και τη χαμηλότερη το πριονίδι.

Μελετώντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη θερμική ανάλυση των μεμονωμένων δειγμάτων, προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Η θερμοκρασία μετά την οποία έλαβε χώρα η αεριοποίηση για όλα τα δείγματα ήταν οι 660°C.
- Το εύρος της έκλυσης CO κυμάνθηκε από 58 έως 98%. Το πριονίδι παρουσίασε τον μέγιστο ρυθμό αντίδρασης και έκλυσης CO και μάλιστα σε ποσοστό 98.9%. Ουσιαστικά δηλαδή το πριονίδι αεριοποιήθηκε σχεδόν πλήρως.
- Το γεγονός ότι τα ποσοστά της τυπικής απόκλισης που προέκυψαν κατά την προσομοίωση με το κινητικό μοντέλο ήταν κάτω από 3% για όλα τα δείγματα, υποδηλώνει πως η προσέγγιση του μοντέλου ήταν πολύ ικανοποιητική.
- Από τα αποτελέσματα της κινητικής ανάλυσης παρατηρήθηκε πως απαιτείται υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης για να λάβει χώρα η αντίδραση Boudouard. Την υψηλότερη τιμή παρουσίασε το πριονίδι (298 kJ/mole) και τη χαμηλότερη το πεύκο (166 kJ/mole).
- Η τάξη των κύριων αντιδράσεων αεριοποίησης κυμάνθηκε από 0.50 έως 0.78.

Μελετώντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη θερμική ανάλυση των μιγμάτων των αγροτικών και δασικών αποβλήτων με τα βιομηχανικά απόβλητα, προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Για τα μίγματα με πριονίδι η αεριοποίηση ξεκίνησε μετά τους 670°C, ενώ για τα μίγματα με το RDF μετά τους 660°C.

- Το μίγμα Ηλίανθος-Πριονίδι παρουσίασε τον μέγιστο ρυθμό αντίδρασης από όλα τα μίγματα, καθώς και το υψηλότερο ποσοστό έκλυσης CO. Το εύρος της έκλυσης CO για τα μίγματα κυμάνθηκε μεταξύ 68 και 84%.
- Από την κινητική ανάλυση των μιγμάτων με πριονίδι, προέκυψε πως την υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης είχε το μίγμα Βαμβάκι-Πριονίδι (251 kJ/mole) και τη χαμηλότερη το Πεύκο-Πριονίδι (207 kJ/mole). Αντίστοιχα, η κινητική ανάλυση των μιγμάτων με RDF έδειξε πως την υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης είχε το μίγμα Βαμβάκι-RDF (225 kJ/mole) και τη χαμηλότερη το Ηλίανθος-RDF (189 kJ/mole).
- Η τάξη των κύριων αντιδράσεων αεριοποίησης για τα μίγματα με το πριονίδι και το RDF κυμάνθηκε από 0.50 έως 0.90 και από 0.57 έως 0.86, αντιστοίχως.
- Το γεγονός ότι τα ποσοστά της τυπικής απόκλισης που προέκυψαν κατά την προσομοίωση με το κινητικό μοντέλο ήταν κάτω από 3% για όλα τα μίγματα, υποδηλώνει πως η προσέγγιση του μοντέλου ήταν πολύ ικανοποιητική.

Βιβλιογραφία

- [1] CRES. An overview of the Greek energy market; 2002
- [2] World Energy Council, www.worldenergy.org
- [3] Δ. Βάμβουκα, Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον, Εκδόσεις Τζιόλα (2009)
- [4] Hoogwijk M., Faaij A., Van den Broek R., Berndes G., Gielen D., Turkenburg W., Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy, Biomass and Bioenergy, vol. 25, p. 119 – 133, (2003)
- [5] Panoutsou P., Eleftheriadis J., Nikolaou A., Biomass supply in EU27 from 2010 to 2030, Energy Policy, 37, 5675–5686, (2009)
- [6] D. Vamvuka and T.D. Tsoutsos, Energy exploitation of agricultural residues in Crete, Energy Exploration and Exploitation **20(1)** (2002), p. 113- Anon. European bioenergy networks.
- [7] J. E. Easterly and M. Burnham, Overview of biomass and waste fuel resources for power production, Biomass and Bioenergy, 10 (2-3) 1996, p.79
- [8] ET. Bioenergy. WP1 Summary Report; 2006
- [9] K. Ericsson and L.J. Nilsson, Assessment of the potential biomass supply in Europe using a resource-focused approach, Biomass and Bioenergy **30(1)** (2006), p. 1
- [10] D. Thran and M. Kaltschmitt, Biomass for a sustainable energy provision system-state of technology, potentials and environment aspects. In: A. Sayigh, Editor, Workshop proceedings of world renewable energy congress, Cologne (2002)
- [11] M. Parikka, Global biomass fuel resources, Biomass and Bioenergy **27** (2004), p. 613
- [12] D. L. Klass, Biomass for renewable energy, fuels and chemicals, Academic Press (1998), p. 137

- [13] Π. Γραμμέλης, Διδακτορική Διατριβή με τίτλο: 'Ενεργειακή Αξιοποίηση Βιομάζας σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης', ΕΜΠ (2003)
- [14] Κ. Έσσερ, Διπλωματική Εργασία με τίτλο: 'Εκτίμηση της ποιότητας βιοεξανθρακωμάτων ως βελτιωτικά εδάφους' Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης (2019)
-
- [15] <https://el.wikipedia.org/wiki/Βιοαέριο>
- [16] ΚΑΠΕ, Ετήσια έκθεση 2009
- [17] Pooya L., Zainal A. Z., Maedeh M., Abdul R. M., Conversion of the greenhouse gas CO₂ to the fuel gas CO via the Boudouard Reaction, Renewable and Sustainable Energy Reviews (2014)
- [18] Hunt J., Ferrari A., Lita A., Crosswhite M., Ashley B., Stiegman AE, Microwave-specific enhancement of the carbon-carbon dioxide (boudouard) reaction. J Phys Chem C 2013; 117;26871-80
- [19] Conway E. Modern aspects of electrochemistry no. 38. New York; (2005)
- [20] Weissert K., Arpe H-J, Industrial organic chemistry, Darmstadt; Wiley (2008)
- [21] Ergun S., Kinetics of the reaction of carbon with carbon dioxide, J Phys Chem (1956)
- [22] Feroso J., Stevanov C., Moghtaderi B., Arias B., Pevida C., Plaza MG. et al., High-pressure gasification reactivity of biomass chars produced at different temperatures, J Anal Appl Pyrolysis (2009)
- [23] Gonzalez JD, Mondragon F., Espinal JF, Effect of calcium on gasification of carbonaceous materials with CO₂: a DFT study, Fuel (2012)
- [24] Huang Y., Yin X., Wu C., Wang C., Xie J., Zhou Z. et al., Effects of metal catalysts on CO₂ gasification reactivity of biomass char, Biotechnol Adv. (2009)
- [25] H. Iwaki, S. Ye, H. Katagiri, K. Kitagawa, Wastepaper gasification with CO₂ or steam using catalysts of molten carbonates, Applied Catalysis, A, **270** (2004) 237
- [26] G. Jin, H. Iwaki, N. Arai, K. Kitagawa, Study on the gasification of wastepaper/carbon dioxide catalyzed by molten carbonate salts, Energy 30 (2005) 1192

- [27] Kpteijn F., and Mouliji, J., Kinetics of the potassium carbonate-catalyzed CO₂ gasification of activated carbon, *Fuel* **62** (1983) 221
- [28] McKee, D.W., and Chatterji, D., The catalytic behavior of alkali metal carbonates and oxides in graphite oxidation reactions, *Carbon* **13** (1975) 381
- [29] D. Vamvuka, E. Karouki, S. Sfakiotakis, P. Salatino, Gasification of Waste Biomass Chars by Carbon Dioxide via Thermogravimetry-Effect of Catalysts, *Combustion Science and Technology* (2011)
- [30] Kopyscinski J., Habibi R., Mims CA, Hill JM, K₂CO₃-catalyzed CO₂ gasification of ash-free coal: kinetic study, *Energy Fuels* (2013)
- [31] Zhou Z., Hu Q., Liu X., Yu G., Wang F., Effect of iron species and calcium hydroxide on high-sulfur petroleum coke-CO₂ gasification, *Energy Fuels* (2012)
- [32] Sharma A., Pareek V. , Zhang D., Biomass pyrolysis-A review of modelling, process parameters and catalytic studies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1081–1096, (2015)
- [33] J.P. Diebold and A.V. Bridgwater, Overview of fast pyrolysis of biomass for the production of liquid fuels. In: A.V. Bridgwater and G.B. Boocock, Editors, *Developments in thermochemical biomass conversion*, Blackie Academic & Professional, UK (1997), p.5
- [34] C.R.Shaddix and S. Huey, Combustion characteristics of fast pyrolysis oils derived from hybrid poplar. In: A.V. Bridgwater and G.B. Boocock, Editors, *Developments in thermochemical biomass conversion*, Blackie Academic & Professional, UK (1997), p.465
- [35] Di Blasi C, Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, *Progress in Energy and Combustion Science* 34, 47–90, (2008)
- [36] Danje S., Fast pyrolysis of corn residues for energy production, MSc Thesis, Stellenbosch University, (2011)

- [37] A.A. Lappas, M.C. Samolada, S.S. Voutetakis, D.K. Iatridis and I.A. Vasalos, Catalytic biomass pyrolysis: a promising approach for the conversion of biomass to fuels and chemicals, Proceedings of the 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla (2000) p. 528
- [38] V. Baravelli, D. Fabbri, G. Chiavari and S. Prati, Pyrolysis of biomass: analytical study on a novel in-situ derivatisation with dimethyl carbonate under catalytic conditions, Proceedings of the 14th European Biomass Conference, Paris (2005), p. 1732
- [39] M. Widyawati, T. L. Church, N. H. Flori .a. A. T. Harriss, «Hydrogen synthesis from biomass pyrolysis with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide,» International Journal of hydrogen energy, t.μ. 36, pp. 4800-4813, 2011.
- [40] L. Han, Q. Wang, Q. Ma, C. Yu, Z. Luo .a. K. Cen, «Influence of CaO additives on wheat-straw pyrolysis as determined by TG-FTIR analysis,» Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, pp. 199-206, 2010.
- [41] Jindarom C., Meeyoo V., Kitiyanan B., Rirksomboon T., and Rangsunvigit P., Surface characterization and dye adsorption capacities of char obtained from pyrolysis/ gasification of sewage sludge, Chem. Eng. J. (2007)
- [42] Gomez-Barea A., Ollero P., and Fernadez-Baco C., Diffusional effects in CO₂ gasification experiments with single biomass char particles. 1. Experimental investigation, Energy Fuels (2006)
- [43] Ollero P., Serrera A., Arjona R., and Alcantarilla S., The CO₂ gasification kinetics of olive residue, Biomass Bioenergy (2003)
- [44] Xiaoyuan Z., Zhi Y., Bo W., Chong C., Hydrogen and syngas production from municipal solid waste (MSW) gasification via reusing CO₂, Applied Thermal Engineering (2018)
- [45] Jing X., Wang Z., Zhang Q., Yu Z., Li C., Huang J. et al., Evaluation of CO₂ gasification reactivity of different coal rank chars by physicochemical properties, Energy Fuels (2013)

- [46] Kim YT, Seo DK, Hwang J., Study of the effect of coal type and particle size on char-CO₂ gasification via gas analysis, *Energy Fuels* (2011)
- [47] Goyal A., Zabransky RF, Rehrant A., Gasification kinetics of Western Kentucky bituminous coal char, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1989)
- [48] Asadullah M., Zhang Y., Min Z., Yimsiri P., Li C-Z, Effects of biomass char structure on its gasification reactivity, *Bioresour. Technol.* (2010)
- [49] www.pragolab.cz
- [50] D. Vamvuka, E. Karouki, S. Sfakiotakis, Gasification of waste biomass chars by carbon dioxide via thermogravimetry. Part I: Effect of mineral matter, *Fuel* (2010)
- [51] Demirbas MF, Microalgae as a feedstock for biodiesel, *Energy Educ. Sci Technol Part A*, 25:31-43, (2010)
- [52] G.Wang, J.Zhang, X. Hou, J. Shao, W. Geng, Study on CO₂ gasification properties and kinetics of biomass chars and anthracite char, *Bioresour. Technol.* (2014)
- [53] R.Buczyński, G.Czerski K.Zubek R.Weber, P.Grzywacz, Evaluation of carbon dioxide gasification kinetics on the basis of non-isothermal measurements and CFD modelling of the thermogravimetric analyser, *Fuel* (2018)