



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**  
**Μ.Π.Σ. ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Απόδοση σε αέριο σύνθεσης από αεριοποίηση με  
διοξείδιο του άνθρακα λιγνιτών με βιομαζικά  
υλικά.**

**ΤΣΑΓΡΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ**

Εξεταστική επιτροπή  
Καθ. Βάμβουκα Δέσποινα (επιβλέπουσα)  
Καθ. Γαλετάκης Μιχαήλ  
Δρ. Σφακιωτάκης Στυλιανός

Χανιά, Οκτώβριος 2022

## Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής χρησιμοποιήθηκαν διάφορων ειδών απόβλητα, καθώς και τα μίγματα τους με λιγνίτες, τα οποία υποβλήθηκαν σε αεριοποίηση, προκειμένου να μελετηθεί η απόδοση της διεργασίας, ο ρυθμός των αντιδράσεων, η αντιδραστικότητα κάθε δείγματος, καθώς και η θερμική τους συμπεριφορά με στόχο τη διερεύνηση της αποδοτικότητας τους για παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας. Διεξήχθησαν πειράματα πυρόλυσης σε θερμοκρασία 600°C σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης και θερμοβαρυτομετρική ανάλυση έως τους 1000 °C.

Κατά την αεριοποίηση, η σειρά αντιδραστικότητας των δειγμάτων ήταν η ακόλουθη: βαμβάκι> ηλίανθος> στέμφυλα> πευκοβελόνες> λιγνίτης Καρδιάς> λιγνίτης Αχλάδας. Ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης ήταν εντός του θερμοκρασιακού εύρους 860°C- 940°C. Την μέγιστη απόδοση παρουσίασε το βαμβάκι ((94%). Η απόδοση των Λιγνιτών Καρδιάς και Αχλάδας αυξήθηκε από 52% και 43%, αντίστοιχα, έως 70% και 53%, όταν αναμείχθηκαν με τα βιομαζικά υλικά σε αναλογία 50%. Η προσθήκη CaO επέδρασε θετικά στην απόδοση των δειγμάτων, η οποία προσέγγισε το 100%. Στα μείγματα, η προσθήκη μικρού ποσοστού CaO 10% δεν μετέβαλλε την απόδοση τους, αυξάνοντας το ποσοστό του καταλύτη όμως σε 20-30%, η αντιδραστικότητα, καθώς και η απόδοση της αεριοποίησης αυξήθηκαν (72-91%). Επίσης, ο ρυθμός της αντίδρασης αυξήθηκε, καθώς το ποσοστό του καταλύτη μεταβλήθηκε στο 20 -30%.

## Περιεχόμενα

Περίληψη .....	ii
Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή .....	1
Κεφάλαιο 2 Θεωρητικό μέρος .....	3
2.1. Σύγχρονη Παγκόσμια Ενεργειακή Κατάσταση .....	3
2.2. Αεριοποίηση Γαιανθράκων.....	7
2.2.1. Βασικές αρχές .....	7
2.2.3 Αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα.....	11
2.3 Αεριοποίηση Υπολειμματικής Βιομάζας.....	14
2.3.1 Βασικές αρχές .....	14
2.3.2 Παράγωγή βιο-εξανθρακωμάτων μέσω πυρόλυσης .....	17
2.3.3 Ενεργειακή αξιοποίηση βιο-εξανθρακωμάτων μέσω αεριοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα .....	20
Βιβλιογραφία - Αναφορές.....	21
Κεφάλαιο 3 Πειραματικό μέρος .....	27
3.1. Προέλευση Δειγμάτων και Προεπεξεργασία.....	27
3.1.1 Προετοιμασία δειγμάτων .....	27
3.2. Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση – Ανάλυση Τέφρας .....	29
3.2.1 Προσδιορισμός υγρασίας .....	29
3.2.2 Προσδιορισμός τέφρας .....	29
3.2.3 Προσδιορισμός πτητικών συστατικών.....	29
3.2.4 Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα .....	30
3.2.5 Στοιχειακή ανάλυση.....	30
3.2.6 Προσδιορισμός Θερμογόνου Δύναμης .....	30
3.2.7 Χημική ανάλυση τεφρών με φασματομετρία ακτίνων - Χ φθορισμού (EDS - XRF) .....	31
3.3. Πυρόλυση Βιομαζικών Υλικών .....	31
3.3.1 Εξοπλισμός .....	31
3.3.2 Πειραματική διαδικασία πυρόλυσης των βιομαζικών υλικών.....	32
3.4 Αεριοποίηση λιγνιτών, βιο-εξανθρακωμάτων και μιγμάτων.....	33
3.4.1 Περιγραφή εξοπλισμού .....	33

3.4.2 Πειραματική διαδικασία και επεξεργασία δεδομένων.....	35
Βιβλιογραφία - Αναφορές.....	36
Κεφάλαιο 4 Αποτελέσματα.....	38
4.1. Χαρακτηρισμός αρχικών δειγμάτων.....	38
4.1.1 Προσεγγιστική ανάλυση δειγμάτων .....	38
4.1.2 Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων .....	38
4.2 Αναλύσεις Εξανθρακωμάτων Πυρόλυσης.....	40
4.2.1 Απόδοση σε προϊόντα πυρόλυσης .....	40
4.2.2 Φυσικοχημικές και χημικές αναλύσεις εξανθρακωμάτων.....	44
4.3 Αεριοποίηση Λιγνιτών και Βιοεξανθρακωμάτων.....	44
4.3.1 Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης.....	44
4.4 Αεριοποίηση Λιγνιτών και Βιοεξανθρακωμάτων παρουσία Καταλυτών .....	50
4.4.1 Χαρακτηριστικές παράμετροι μεμονωμένων δειγμάτων.....	50
4.4.2 Χαρακτηριστικές παράμετροι μιγμάτων.....	51
Κεφάλαιο 5 Συμπεράσματα .....	53
Παράρτημα.....	54

## Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή

Τα ορυκτά καύσιμα στην σημερινή κοινωνία εξακολουθούν να καλύπτουν τις ανάγκες για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και υγρών καυσίμων στο μεγαλύτερο βαθμό. Η σύγχρονη πραγματικότητα καταδεικνύει ότι η μέγιστη αυτή εξάρτηση οδηγεί συχνά σε ενεργειακή κρίση, οικονομική και πολιτική αστάθεια (βλ. πετρελαϊκή κρίση στη δεκαετία του '70) και τεράστια προβλήματα στις προμήθειες της ενεργειακής εφοδιαστικής αλυσίδας παγκοσμίως. Σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα ενσκήπτουν επίσης σε βαθμό που η εκτεταμένη χρήση των ορυκτών πόρων να θεωρείται η κύρια αιτία για την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη και την κλιματική αλλαγή.

Η αντικατάσταση βαθμιαία των ορυκτών πόρων με χρήση βιομάζας φαίνεται ως η μόνη σημαντική ανανεώσιμη πηγή, που μπορεί να τροφοδοτήσει με υγρά, αέρια και στερεά προϊόντα, καθώς και ηλεκτρική ενέργεια. Επίσης υπάρχει δυνατότητα χρήσης της βιομάζας ως καύσιμο με μηδενικό αποτύπωμα άνθρακα σε διάφορες διεργασίες μετατροπής ενέργειας. Με την θερμοχημική επεξεργασία της βιομάζας επιτυγχάνουμε λελογισμένη χρήση ορυκτών καυσίμων ή σημαντικό περιορισμό αυτών μέσω της απευθείας παραγωγής υγρών προϊόντων και ηλεκτρικής ενέργειας. Η αεριοποίηση αποτελεί μια σημαντική εξέλιξη στην αξιοποίηση της βιομάζας.

Στόχος της αεριοποίησης είναι η παραγωγή ενός μίγματος αερίων πλούσιου σε  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$ , ικανό να χρησιμοποιηθεί για απευθείας χρήση (π.χ. ηλεκτροπαραγωγή σε MEK ή αεριοστρόβιλο) ή ως πρώτη ύλη για παραγωγή χημικών προϊόντων σε σύγχρονες μονάδες βιοδιυλιστηρίων. Εμφανίζονται βέβαια αρκετά προβλήματα με την αεριοποίηση βιομάζας, καθώς ως κύριο μειονέκτημα αυτής παρουσιάζεται η παραγωγή ανεπιθύμητων παραπροϊόντων, με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοση της όλης διεργασίας (π.χ. εναπόθεση συσσωματωμάτων). Για την ελαχιστοποίηση των προβλημάτων αυτών συνιστάται η χρήση καταλυτικών υλικών, προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση της διεργασίας και να επιτευχθεί αύξηση των επιθυμητών προϊόντων (π.χ.  $\text{H}_2$ ), παράλληλα με την μείωση των ανεπιθύμητων αυτών. Μέσω της αντίδρασης Boudouard, η αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα συμβάλει σημαντικά στον περιορισμό του φαινομένου του θερμοκηπίου καθώς μέσω αυτής επέρχεται δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα το οποίο ανακυκλώνεται και μετατρέπεται σε μονοξείδιο του άνθρακα. Πρώτο βήμα σε αυτή την διεργασία είναι η αποπτητικοποίηση της βιομάζας και στην συνέχεια είναι η αντίδραση του εξανθρακώματος με το διοξείδιο του άνθρακα.

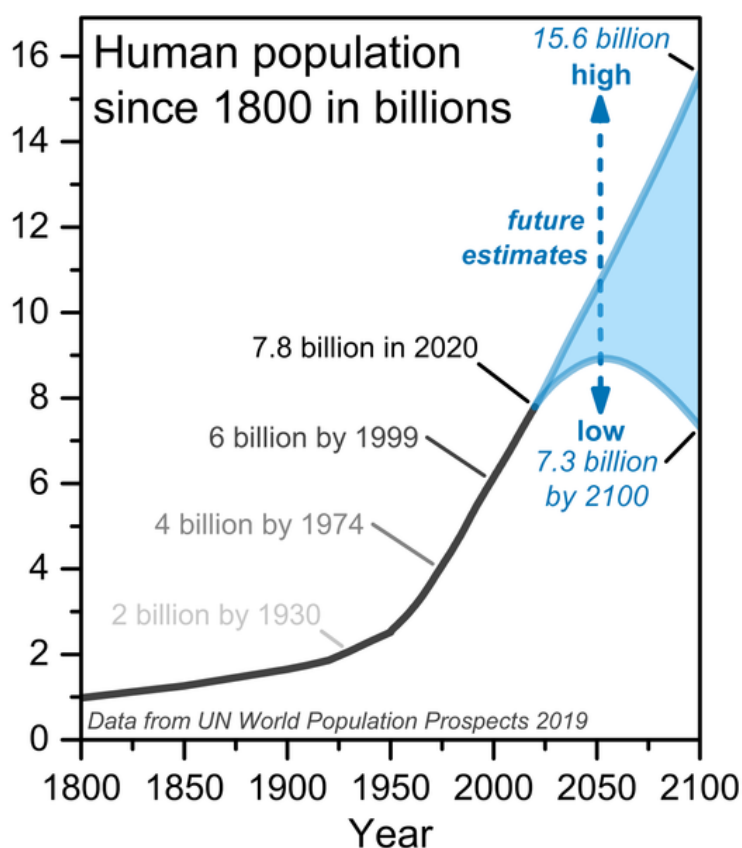
Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής χρησιμοποιήθηκαν διάφορων ειδών απόβλητα (δασικά, αγροτικά, βιομηχανικά), καθώς και τα μίγματα τους με λιγνίτες Καρδίας και Αχλάδας από τα λιγνιτορυχεία της Δ. Μακεδονίας τα οποία υποβλήθηκαν σε πυρόλυση και αεριοποίηση, προκειμένου να μελετηθεί η απόδοση της διεργασίας αυτής, ο ρυθμός των αντιδράσεων, η αντιδραστικότητα κάθε δείγματος, καθώς και η θερμική τους συμπεριφορά με στόχο τη διερεύνηση της αποδοτικότητας τους για παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας.

Διεξήχθησαν πειράματα πυρόλυσης σε θερμοκρασία 600°C στα βιομαζικά δείγματα, σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυτομετρική ανάλυση με τη χρήση θερμοζυγού (thermogravimetry - TGA). Η TGA ανάλυση χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της προσεγγιστικής ανάλυσης των δειγμάτων, καθώς και για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών παραμέτρων της αεριοποίησης, τόσο για τα βιομαζικά υλικά και τον λιγνίτη, όσο και για τα μίγματά τους. Αεριοποίηση πραγματοποιήθηκε στα μεμονωμένα δείγματα, καθώς και στα μίγματα των λιγνιτών με τις βιομάζες σε αναλογίες 70:30, 50:50 και με την χρήση καταλύτη CaO. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν η αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας των βιομαζικών υλικών και η μελέτη της θερμικής συμπεριφορά των μιγμάτων τους με τον λιγνίτη κατά την αεριοποίηση.

## Κεφάλαιο 2 Θεωρητικό μέρος

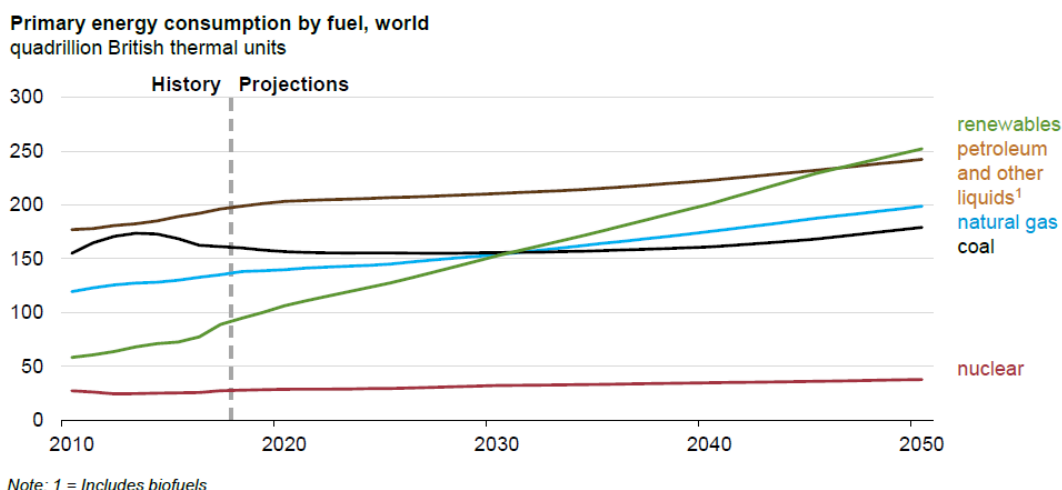
### 2.1. Σύγχρονη Παγκόσμια Ενεργειακή Κατάσταση

Είναι γνωστό ότι κατά την διάρκεια του 20<sup>ου</sup> αιώνα έως και σήμερα, ο πληθυσμός της γης αυξάνεται ραγδαία. Ειδικότερα, το Τμήμα Πληθυσμού των Ηνωμένων Εθνών (Εικόνα 2.1) προβλέπει ότι ο παγκόσμιος πληθυσμός θα ανέλθει σε περίπου 9 δισεκατομμύρια το 2050, δηλαδή περισσότερο από 2 δισεκατομμύρια άνθρωποι από σήμερα και αυτή η πρόβλεψη δεν αμφισβητείται πλέον (U.S. Energy Information Administration Independent Statistics & Analysis, 2020).



Εικόνα 2.1: Ο παγκόσμιος πληθυσμός από το 1800 έως και το 2100 Πηγή: (UN, 2019)

Υπάρχει μια πρωτογενής σχέση μεταξύ ρυθμού αύξησης του πληθυσμού και της διαθεσιμότητας των ενεργειακών πόρων. Η διαθεσιμότητα ενεργειακών πόρων από ορυκτά καύσιμα επηρέασε για αιώνες όλες τις δραστηριότητες της κοινωνίας, όπως δημογραφικές εξελίξεις, βιομηχανικές επαναστάσεις, αστικοποίηση, πράσινες επαναστάσεις, πόλεμο και φυσικές καταστροφές (Μπασιάς, 2020). Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού, οι δύο μεγαλύτεροι ενεργειακοί οργανισμοί του κόσμου, ο International Energy Agency – IEA (iea.org) και η Energy Information Administration – EIA (<https://www.eia.gov>), προέβλεπαν, προ πανδημίας κορονοϊού, πόση ενέργεια θα χρειαστεί η ανθρωπότητα μέχρι το 2050, η οποία σύμφωνα με την εν λόγω έρευνα δείχνει αύξηση σχεδόν κατά 50% μέχρι το 2050 (Εικόνα 2.2).



Εικόνα 2.2: Παγκόσμια πρωτογενής κατανάλωση ενέργειας ανά είδος καυσίμων Πηγή: (EIA, 2019)

Η πρωτογενής αυτή σχέση έχει μελετηθεί στο παρελθόν από πολλούς ερευνητές και τρία σενάρια αναλύουν τις επιπτώσεις του βαθμού διαθεσιμότητας των πηγών ενέργειας στην πληθυσμιακή εξέλιξη (Μπασιάς, 2020):

- Σενάριο 1. Συνεχής αύξηση της κατανάλωσης των ορυκτών καυσίμων.
- Σενάριο 2. Μείωση ορυκτών καυσίμων, χωρίς υποκατάστατο υψηλής ενεργειακής απόδοσης.
- Σενάριο 3. Μείωση των ορυκτών καυσίμων και εμφάνιση νέας πηγής ενέργειας υψηλής ενεργειακής απόδοσης.

Ωστόσο, το 2020 η υγειονομική κρίση λόγω του Covid-19 είχε αντίκτυπο και στον τομέα της παγκόσμιας ηλεκτροπαραγωγής, με μείωση της ζήτησης στις χώρες του Οργανισμού Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (ΟΟΣΑ). (Daugy & Prime, 2021)

Συγκεκριμένα, στις χώρες του ΟΟΣΑ, η χρήση άνθρακα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μειώθηκε κατά 15,5% σε 1.983,3 TWh το 2020, σε σχέση με το 2019, ενώ το μερίδιο της ενέργειας από φυσικό αέριο συνέχισε να αυξάνεται το 2020, αποτελώντας το 29,5% της παραγωγής με συνολική παραγωγή 3.048,3 TWh .

Η παγκόσμια Συμφωνία των Παρισίων τον Δεκέμβριο του 2015 για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής, αναγκάζει τις χώρες και τις ενεργειακές εταιρείες να τροποποιήσουν τα προγράμματά τους για την μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub>. Τον Απρίλιο του 2021, ο ευρωπαϊκός νόμος για το κλίμα, όντας ένα από τα βασικά στοιχεία της Ευρωπαϊκής Πράσινης Συμφωνίας, θεσμοθετεί τη δέσμευση της ΕΕ για επίτευξη κλιματικής ουδετερότητας έως το 2050 και τον ενδιάμεσο στόχο της μείωσης των καθαρών εκπομπών αερίων κατά τουλάχιστον 55 % έως το 2030, σε σύγκριση με τα επίπεδα του 1990.

Ως εκ τούτου, τα νέα προγράμματα και οι στόχοι σε παγκόσμια κλίμακα καθορίζουν την πορεία και το μέλλον του ενεργειακού τομέα για την μετάβαση σε μια νέα ενεργειακή εποχή για τις αναπτυσσόμενες και αναπτυσσόμενες οικονομίες. Ταυτόχρονα ο διπλασιασμός της ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας στις αναπτυσσόμενες οικονομίες θέτει στο επίκεντρο των στρατηγικών για την οικονομική ανάπτυξη και τη μείωση των εκπομπών, την καθαρότερη, καθολικά διαθέσιμη και προσιτή ηλεκτρική ενέργεια (IENE, 2020).

Η συνεχής λοιπόν ζήτηση σε ενέργεια, πρέπει να καλυφθεί έχοντας ως γνώμονα τις έννοιες που διακατέχουν καθοριστικό ρόλο στην μελλοντική ανάπτυξη και εξέλιξη του πλανήτη:



«**Αειφορία**» που σημαίνει κάλυψη των αναγκών του παρόντος χωρίς να διακυβεύεται η ικανότητα των μελλοντικών γενεών να καλύψουν τις ανάγκες τους (Brundtland, 1987). «**Βιώσιμη ανάπτυξη**» Η κάλυψη των αναγκών της τωρινής γενιάς, χωρίς να τίθεται σε κίνδυνο η δυνατότητα των μελλοντικών γενεών να καλύψουν τις ανάγκες τους «Βρετανικό επιμελητήριο Πολιτικών Μηχανικών (ICE)».

«**Βιωσιμότητα**» Η πιθανότητα ότι ο άνθρωπος και οι άλλες μορφές ζωής στη γη, θα επιβιώσουν για πάντα (Ehrenfeld, 1976).

Με τον όρο Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (Renewable Energy Sources - RES) χαρακτηρίζονται οι μη ορυκτές ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως η αιολική ενέργεια, η ηλιακή ενέργεια, η ενέργεια κυμάτων, η παλιρροϊκή ενέργεια, η βιομάζα, τα αέρια που εκλύονται από χώρους υγειονομικής ταφής και από εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού, τα βιοαέρια, η γεωθερμική ενέργεια και η υδραυλική ενέργεια που αξιοποιείται από υδροηλεκτρικούς σταθμούς.

Ο όρος «ανανεώσιμες» αφορά σε 2 χαρακτηριστικά:

- στο γεγονός ότι για την εκμετάλλευσή τους δεν απαιτείται κάποια ενεργητική παρέμβαση (εξόρυξη, άντληση, καύση), αλλά απλώς η εκμετάλλευση της ήδη υπάρχουσας ροής ενέργειας στη φύση.
- στο γεγονός ότι πρόκειται για «καθαρές» μορφές ενέργειας, πολύ φιλικές στο περιβάλλον, που δεν αποδεσμεύουν τοξικά και ραδιενεργά απόβλητα όπως οι υπόλοιπες πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα.

Οι ΑΠΕ ορίζονται για πρώτη φορά από τον Sorensen (Sorensen, 2004) ως «οι ενεργειακές ροές που αντικαθίστανται με τον ίδιο ρυθμό με τον οποίο καταναλώνονται». Στο Σχήμα 2.3 απεικονίζονται οι κατηγορίες των ΑΠΕ, οι διαθέσιμες τεχνολογίες και εφαρμογές τους, σύμφωνα με την αναφορά της Ε.Ε. το 2008. (Ε.Ε., 2008).

Ηλιακή ενέργεια	Αιολική ενέργεια	Θαλάσσια ενέργεια	Υδροηλεκτρική ενέργεια	Γεωθερμική ενέργεια	Βιοενέργεια
					
Πηγή: Ήλιος	Πηγή: Άνεμος	Πηγή: Κύματα, παλίρροιες	Πηγή: Υδατα	Πηγή: Γη	Πηγή: Βιομάζα, απόβλητα
Τεχνολογίες: Φωτοβολταϊκά, ηλιακή θερμική ενέργεια	Τεχνολογίες: Ανεμογεννήτριες	Τεχνολογίες: Φράγματα, παλιρροϊκά φράγματα	Τεχνολογίες: Υδροηλεκτρικοί σταθμοί	Τεχνολογίες: Γεωθερμικές αντλίες θερμότητας και αντλίες θερμότητας	Τεχνολογίες: Καύση βιομάζας, μονάδες παραγωγής βιοαερίου, βιοκαύσιμα
Εφαρμογές: Ηλεκτρική ενέργεια, θέρμανση και ψύξη	Εφαρμογές: Ηλεκτρική ενέργεια	Εφαρμογές: Ηλεκτρική ενέργεια	Εφαρμογές: Ηλεκτρική ενέργεια	Εφαρμογές: Ηλεκτρική ενέργεια, θέρμανση και ψύξη	Εφαρμογές: Ηλεκτρική ενέργεια, θέρμανση και ψύξη, Μεταφορές

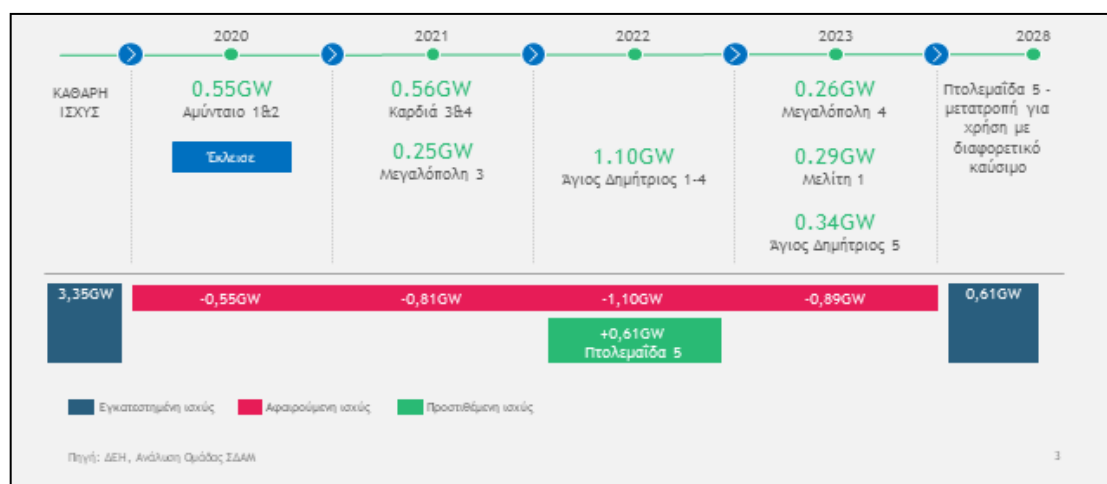
Εικόνα 2.3: Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, τεχνολογίες και συνήθειες εφαρμογές. Πηγή: (Ε.Ε., 2008)

Σε σχέση με τις εκπομπές CO<sub>2</sub>, τα έργα παραγωγής ενέργειας από ΑΠΕ θεωρούνται μηδενικών εκπομπών (αιολικά, ηλιακά και υδροηλεκτρικά), χαμηλών εκπομπών (γεωθερμία)

και ουδέτερων εκπομπών (βιομάζα). Ειδικότερα όσον αφορά στα συστήματα βιομάζας, αυτά θεωρούνται ουδέτερων εκπομπών CO<sub>2</sub>, διότι οι εκπομπές κατά τη λειτουργία τους εξισορροπούνται με τις απορροφούμενες ποσότητες κατά τη διάρκεια της καλλιέργειάς της. Ωστόσο, κάθε έργο παραγωγής ενέργειας από ΑΠΕ αξιολογείται μεμονωμένα όσον αφορά στις περιβαλλοντικές του επιπτώσεις, λαμβάνοντας υπόψη στον κύκλο ζωής του τις συνολικές εκπομπές από την κατασκευή του εξοπλισμού, των υλικών, της εγκατάστασης και της χρήσης γης.

Σύμφωνα με τα στοιχεία του IEA (Daugy & Prime, 2021), η συνολική παραγωγή ενέργειας από ΑΠΕ συνέχισε να αυξάνεται το 2020, μετά την αυξανόμενη τάση που παρατηρήθηκε την τελευταία δεκαετία. Η ανανεώσιμη παραγωγή ανήλθε σε 3.269 TWh το 2020, που αντιστοιχεί στο 31,6% της συνολικής παραγωγής στον ΟΟΣΑ. Στην Ευρώπη του ΟΟΣΑ, η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ΑΠΕ ήταν υψηλότερη από την παραγωγή ενέργειας από ορυκτά καύσιμα για δεύτερη συνεχόμενη χρονιά, καταδεικνύοντας τη δυναμική ανάπτυξη του τομέα των ΑΠΕ στην Ευρώπη, καθώς και τη μείωση του μεριδίου του άνθρακα στο μείγμα ηλεκτρικής ενέργειας

Η ενεργειακή πολιτική για την Ελλάδα βέβαια, που βασίζεται στην εξόρυξη λιγνίτη, βρίσκεται σήμερα σε κρίσιμο σημείο και απαιτεί σημαντικές αποφάσεις. Το ενεργειακό σύστημα της χώρας θα υποστεί σημαντικές μεταβολές κατά την επόμενη δεκαετία και για το λόγο αυτό ο ρόλος της ενεργειακής πολιτικής είναι ιδιαίτερα κρίσιμος και αφορά στη διαχείριση της μετάβασης προς νέα κατεύθυνση, με σκοπό να επιτευχθούν οι τρεις σπουδαίοι στόχοι (ανταγωνιστικότητα, περιβάλλον και ασφάλεια τροφοδοσίας). Η Ελληνική Κυβέρνηση έχει θέσει ως στόχο την απόσυρση όλων των λιγνιτικών εργοστασίων έως το 2028, με την πλειονότητα των μονάδων, που αντιπροσωπεύει πάνω από το 80% της σημερινής εγκατεστημένης ισχύος, να αποσύρεται έως το 2023 (ΔΕΗ, 2020). Στην Εικόνα 2.4 απεικονίζεται το χρονοδιάγραμμα της ΔΕΗ για την απόσυρση της εγκατεστημένης λιγνιτικής ισχύος έως το 2028.



Εικόνα 2.4: Χρονοδιάγραμμα απόσυρσης της εγκατεστημένης λιγνιτικής ισχύος έως το 2028 (ΔΕΗ, 2020)

Ο στόχος της πλήρους απολιγνιτοποίησης της χώρας, έως το 2028, αποτυπώνεται στις προβλέψεις του Εθνικού Σχεδίου για την Ενέργεια και το Κλίμα (ΕΣΕΚ),(Β' 4893), το οποίο διασφαλίζει την ευστάθεια του ηλεκτρικού συστήματος και την ενεργειακή ασφάλεια της χώρας. Ταυτόχρονα, εναρμονίζεται με την Ευρωπαϊκή Στρατηγική για την κλιματική ουδετερότητα, όπως αποτυπώνεται στην από 11-12-2019 Ανακοίνωση της Επιτροπής προς το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο, την Ευρωπαϊκή Οικονομική και Κοινωνική Επιτροπή και την Επιτροπή των Περιφερειών, με τίτλο «Η Ευρωπαϊκή Πράσινη

Συμφωνία» (COM (2019,640). Η εν λόγω Στρατηγική, μεταξύ άλλων, προβλέπει τον μηδενισμό των καθαρών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου έως το 2050.

Στο πλαίσιο όλων αυτών των στόχων, των πολιτικών και των οδηγιών, ερευνάται η ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων εκμετάλλευσης των κοιτασμάτων γαιάνθρακα παγκοσμίως και εξετάζεται η δυνατότητα δέσμευσης και αποθήκευσης του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>).

## 2.2. Αεριοποίηση Γαιανθράκων

### 2.2.1. Βασικές αρχές

Ο γαιάνθρακας είναι το πιο άφθονο παγκόσμια, ορυκτό καύσιμο. Η πρώτη αξιοποίησή του στην ανθρώπινη ιστορία τοποθετείται ιστορικά στο 500 π.Χ. στην Κίνα. Η εντατική εκμετάλλευση όμως του γαιάνθρακα ξεκίνησε με την Βιομηχανική Επανάσταση του 18ου και 19ου αιώνα, όπου οι μεγάλες εξορύξεις και η εκτεταμένη χρήση των πόρων γαιάνθρακα έλαβαν χώρα παγκοσμίως.

Σήμερα, στην παγκόσμια αγορά καταναλώνονται πάνω από 7.800 εκατομμύρια τόνους γαιάνθρακα, σε διάφορους τομείς όπως ο τομέας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, η παραγωγή σιδήρου και χάλυβα, η παραγωγή τσιμέντου και ο τομέας των υγρών καυσίμων.

Ο ορυκτός άνθρακας (γαιάνθρακας, κάρβουνο - coal) αποτελεί οργανικό ορυκτό με κύρια συστατικά τον άνθρακα και το υδρογόνο. Άλλα συστατικά που βρίσκονται στον άνθρακα, σε μικρές σχετικά ποσότητες, είναι το οξυγόνο, το θείο, το άζωτο, καθώς και ορισμένες ανόργανες ουσίες.

Με βάση την βιβλιογραφία (Radovic, 1997) οι ιδιότητες των κυριότερων τύπων ανθράκων συνοψίζονται στην Εικόνα 2.5.

	Λιγνίτης	Υποπισσούχος άνθρακας	Πισσούχος άνθρακας	Ανθρακίτης
Ποιότητα	χαμηλή	χαμηλή	υψηλή	υψηλή
Ηλικία (10 <sup>6</sup> έτη)	50-100		350	
% C	65-72	72-76	76-90	90-95
% H	~5			~2
% N		~1-2		
% O	~30			~1
% S	~1		~4	0
% H <sub>2</sub> O	70-30	30-10	10-5	~5
Θερμογόνος δύναμη (MJ/kg)	~6-12	~22	25-30	~32

Εικόνα 2.5: Ιδιότητες των κυριότερων τύπων ανθράκων. Πηγή στα Ελληνικά: (Ανδρίτσος, 2008)

Όσον αφορά στο ενεργειακό περιεχόμενο του γαιάνθρακα, αυτό προσδιορίζεται με την Θερμογόνου Δύναμη (Θ.Δ.), η οποία είναι το ποσό της θερμότητας που ελευθερώνεται με την πλήρη καύση του υπό σταθερό όγκο και τη ψύξη όλων των προϊόντων της καύσης σε μία θερμοκρασία αναφοράς και τη συμπύκνωση του παραγόμενου ατμού. Ο προσδιορισμός της

θερμογόνου δύναμης γίνεται πειραματικά με θερμιδόμετρο, ενώ προσεγγιστικά προσδιορίζεται όταν είναι γνωστή η σύστασή του από τον τύπο του Dulong (Ανδρίτσος, 2008)

$$\text{Α.Θ.Δ. (σε MJ/kg)} = 33,83 \text{ C} + 144,3 (\text{H-O}/8) + 9,42 \text{ S} \quad (2.1)$$

όπου C, H, O, S είναι οι περιεκτικότητες των αντίστοιχων στοιχείων στον άνθρακα σε % κ.β.

Οι σημαντικότερες μέθοδοι αξιοποίησης των γαιανθράκων είναι η καύση, η πυρόλυση και οι διεργασίες μετατροπής τους σε χρήσιμα στερεά, υγρά ή αέρια προϊόντα με υψηλότερη θερμική αξία από ότι ο άνθρακας, και λιγότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Για τις διεργασίες μετατροπής των γαιανθράκων συχνά αναφέρεται και ο όρος «αναβάθμιση» ή «εξευγενισμός» των ανθράκων. Γενικά η έννοια αυτή περιλαμβάνει τη μετατροπή σε στερεά, υγρά ή αέρια καύσιμα, αλλά επεκτείνεται και σε άλλες διεργασίες. Οι κυριότερες από αυτές τις διεργασίες μετατροπής είναι η πυρόλυση, η υδροποίηση και η αεριοποίηση (ή εξαερίωση).

Η **αεριοποίηση του γαιάνθρακα** για την παραγωγή ενέργειας, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας των εξαιρετικά ιδανικών χαρακτηριστικών των αέριων καυσίμων τα όποια συμβάλουν στην προστασία του περιβάλλοντος, την εύκολη μετακίνηση και διακίνηση τους και χρησιμοποιούνται επίσης ως πρώτες ύλες στην χημική βιομηχανία (Βάμβουκα, 2002).

Ιστορικά, η μέθοδος της αεριοποίησης του γαιάνθρακα τοποθετείται το 19ο αιώνα. Σύμφωνα με το (Ανον., n.d.), το εμπάργκο πετρελαίου που έγινε το 1970 από τις αραβικές χώρες προς τους συμμάχους του Ισραήλ, είχε σαν αποτέλεσμα να αυξηθούν οι τιμές του πετρελαίου και να καταστήσουν την χρήση του έως αδύνατη προς τον δυτικό κόσμο. Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι η ποσότητα του φυσικού αερίου ήταν εξαιρετικά χαμηλή. Αυτή η κατάσταση ανάγκασε τις χώρες στην επανεισαγωγή της αεριοποίησης γαιανθράκων, ως καθαρή μέθοδο αξιοποίησης εναλλακτικών πρώτων υλών ενέργειας, με σκοπό τη κάλυψη της ζήτησης της υπολειπόμενης ενεργείας που προέκυψε από τις διεθνείς συγκυρίες

Η αεριοποίηση του γαιάνθρακα είναι μια διαδικασία κατά την οποία οξειδώνεται ο γαιάνθρακας, μερικώς από αέρα ή οξυγόνο, ατμό και διοξείδιο του άνθρακα, κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες για την παραγωγή αερίου-καυσίμου (Zhang, et al., 2019). Το καύσιμο-αέριο ψύχεται σε εναλλάκτες θερμότητας, και καθαρίζεται πριν από την καύση του σε τουρμπίνα αερίου. Στην ουσία η αεριοποίηση είναι μια ατελής καύση. Παρόλο που οι φυσικές και οι χημικές διεργασίες είναι παραπλήσιες με αυτές της καύσης του γαιάνθρακα, οι ρύποι που παράγονται διαφέρουν αυτής. Η μεγάλη διαφορά είναι ότι σε συνθήκες αναγωγής το θείο μετατρέπεται κυρίως σε  $\text{H}_2\text{S}$ , ενώ το άζωτο του γαιάνθρακα μετατρέπεται κυρίως σε  $\text{NH}_3$  και δεν σχηματίζεται καθόλου  $\text{NO}_x$ . Γι' αυτό, η αεριοποίηση του χαρακτηρίζεται ως «καθαρή» μορφή αξιοποίησης του (Βάμβουκα, 2002). Ανάλογα με το τύπο του συστήματος αεριοποίησης και τις συνθήκες λειτουργίας του η διεργασία αυτή μπορεί να παράγει ένα αέριο κατάλληλο για διαφορές χρήσεις (Ciuta, et al., 2018). Κατά την αεριοποίηση με ατμό, παράγεται ένα αέριο μικρής θερμαντικής αξίας για βιομηχανική χρήση. Μέσω της αεριοποίησης με οξυγόνο και ατμό παράγεται ένα αέριο μέσης θερμαντικής αξίας, το οποίο αποτελείται από  $\text{CO}$  και  $\text{H}_2$ , για χρήση σαν αέριο καύσιμο, ενώ από την αντίδραση μετάπτωσης και την αντίδραση σχηματισμού μεθανίου παράγεται ένα αέριο υψηλής θερμαντικής αξίας, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν υποκατάστατο του φυσικού αερίου.

## 2.2.2 Μηχανισμοί και χημικές αντιδράσεις αεριοποίησης

Κατά την αεριοποίηση ο γαιάνθρακας αντιδρά με τον ατμό και τον αέρα (Βάμβουκα, 2009). Η οργανική ύλη μετατρέπεται σε διάφορα αέρια όπως  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  και ίχνη αέριων που

περιέχουν άζωτο ή θείο, ενώ η τέφρα του παραμένει σαν υπόλειμμα σκόνης είτε σαν τηγμένη σκωρία, ανάλογα με το σύστημα αεριοποίησης (Βάμβουκα, 2002).

Οι χημικές αντιδράσεις που παίρνουν μέρος σε αυτή την διαδικασία παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1. Υπό κανονικές συνθήκες αεριοποίησης, οι αντιδράσεις κατανάλωσης οξυγόνου (2.3), (2.4), (2.8) και (2.9) φτάνουν ταχύτερα προς την ολοκλήρωσή τους, ενώ οι αντιδράσεις (2.5) και (2.6) δε φτάνουν σε ισορροπία. Στις αντιδράσεις αυτές, η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί το σχηματισμό των τελικών προϊόντων, ενώ όταν αυξάνεται η πίεση η ισορροπία κατευθύνεται προς τα αντιδρώντα.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας στις αντιδράσεις (2.2), (2.7), (2.10) και (2.11) η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αντιδρώντα. Στις αντιδράσεις μεθανοποίησης, οι μεταβολές στην πίεση επηρεάζουν την ισορροπία. Ειδικότερα, η αύξηση της πίεσης βοηθά το σχηματισμό των τελικών προϊόντων. Αντίθετα, η αντίδραση μετάπτωσης ύδατος-αερίου είναι σχεδόν ανεξάρτητη της πίεσης (Βάμβουκα, 2002).

Πίνακας 2.1: Οι βασικές χημικές αντιδράσεις της αεριοποίησης γαιανθράκων (Βάμβουκα, 2002)

Χημική αντίδραση	ΔΗ (kJ/mol)	
<b>Αποπηκτικοποίηση</b>		
$4C_nH_m \rightarrow mCH_4 + (4n-m) C$		(2.2)
<b>Καύση εξανθρακώματος</b>		
$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	-123,0 γρήγορη ολοκλήρωση	(2.3)
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-406,0 γρήγορη ολοκλήρωση	(2.4)
<b>Αεριοποίηση εξανθρακώματος</b>		
$C+H_2O \rightarrow CO + H_2$	+118,5 δεν φτάνουν σε ισορροπία	(2.5)
$C+CO_2 \rightarrow 2CO$	+170,7 δεν φτάνουν σε ισορροπία	(2.6)
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-74,8	(2.7)
<b>Αντιδράσεις αέριας φάσης</b>		
$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	-282,0 γρήγορη ολοκλήρωση	(2.8)
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	-241,6 γρήγορη ολοκλήρωση	(2.9)
$H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$	-42,3	(2.10)
<b>Αντίδραση μετάπτωσης ύδατος-αερίου</b>		
$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-206,0 ανεξάρτητη της πίεσης	(2.11)

Ο πιο σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την επιλογή και τον σχεδιασμό των διεργασιών της αεριοποίησης είναι τα κάτωθι χαρακτηριστικά του γαιάνθρακα (Πίνακας 2.2) (Βάμβουκα, 2002):

- Αντιδραστικότητα
- Περιεκτικότητα σε υγρασία και οξυγόνο
- Περιεκτικότητα σε πτητικά
- Ιδιότητες συσσωμάτωσης
- Χαρακτηριστικά της τέφρας
- Περιεκτικότητα σε θείο

Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά του γαιάνθρακα που επηρεάζουν την αεριοποίηση

Χαρακτηριστικό γαιάνθρακα	Περιγραφή
<b>Αντιδραστικότητα</b>	Οι γαιάνθρακες χαμηλής τάξης μπορούν να έχουν αντιδραστικότητα έως και 100 φορές μεγαλύτερη από αυτή των γαιανθράκων υψηλότερης τάξης, αποσυνθέτοντας τον ατμό ταχύτερα και συντηρώντας την αποσύνθεσή του σε χαμηλότερη θερμοκρασία.
<b>Περιεκτικότητα σε Υγρασία και Οξυγόνο</b>	Η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία των γαιανθράκων χαμηλής τάξης ενεργεί σαν διαλύτης κατά την διεργασία αεριοποίησης, απαιτώντας μεγαλύτερες ποσότητες τροφοδοσίας στον αεριοποιητή, για την επίτευξη της ίδιας παροχής ενέργειας με τους γαιάνθρακες υψηλότερης τάξης. Ο αυξημένος ρυθμός τροφοδοσίας γαιάνθρακα δημιουργεί μεγαλύτερες ποσότητες στερεών, υγρών και αερίων και κατά συνέπεια απαιτεί εξοπλισμό μεγαλύτερων διαστάσεων.
<b>Περιεκτικότητα σε πτητικά</b>	Η χημική σύνθεση των πτητικών ουσιών, που παράγονται από γαιάνθρακες χαμηλής τάξης κατά την διάρκεια της διεργασίας αεριοποίησης, είναι αρκετά διαφορετική από αυτή των γαιανθράκων υψηλότερης τάξης. Έτσι, η κατεργασία διαχωρισμού και η χρήση αυτών των υπό-προϊόντων θα είναι διαφορετική.
<b>Ιδιότητες συσσωμάτωσης</b>	Οι περισσότεροι ασφαλτούχοι γαιάνθρακες

	<p>τείνουν να διογκώνονται και να συσσωματώνονται όταν θερμαίνονται μεταξύ 350°C και 550°C. Οι μάζες κωκ οι οποίες σχηματίζονται προκαλούν διαταραχές στην ομαλή ροή του αερίου μέσω του αντιδραστήρα, καθώς και χαμηλότερη θερμική αποδοτικότητα. Οι γαιάνθρακες αυτοί μπορούν να αεριοποιηθούν χωρίς προβλήματα σε συστήματα παρασυρόμενης κλίνης, όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίων ελαχιστοποιούνται. Όμως, δεν είναι κατάλληλοι για χρήση σε συστήματα σταθερής ή ρευστοστερεάς κλίνης, χωρίς κάποια μορφή προ-επεξεργασίας, η οποία θα μειώσει την τάση τους για συσσωμάτωση. Από την άλλη πλευρά, οι γαιάνθρακες χαμηλής τάξης δεν έχουν ιδιότητες συσσωμάτωσης και μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς προ-επεξεργασία σε όλους τους τύπους αεριοποιητών.</p>
<b>Χαρακτηριστικά της τέφρας</b>	<p>Για τον αεριοποιητή, τα κύρια χαρακτηριστικά της τέφρας είναι οι καταλυτικές επιπτώσεις στους ρυθμούς αεριοποίησης, η συμπεριφορά θερμοκρασίας – ιξώδους και η διαβρωτική δράση στις πυρίμαχες επιφάνειες.</p>
<b>Περιεκτικότητα σε θείο</b>	<p>Οι γαιάνθρακες χαμηλής τάξης περιέχουν, γενικά, μικρότερες ποσότητες θείου, από ότι οι γαιάνθρακες υψηλότερης τάξης, πράγμα που μειώνει τις απαιτήσεις απομάκρυνσής του για την ικανοποίηση των περιβαλλοντικών προτύπων. Έτσι, αναμένεται ένα χαμηλότερο κόστος για τα συστήματα καθαρισμού των αερίων.</p>

### 2.2.3 Αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα

Το φαινόμενο της υπερθέρμανσης του πλανήτη χρονολογείται πριν από την βιομηχανική επανάσταση, ωστόσο η έντονη εκμετάλλευση των ορυκτών πόρων και η μαζική απελευθέρωση επιβλαβών αερίων στην ατμόσφαιρα εδραίωσε το φαινόμενο της «υπερθέρμανσης του πλανήτη» ως ένα μείζον ζήτημα της εποχής μας (Olivier & Peters, 2020). Η κρίση της υπερθέρμανσης του πλανήτη θα έχει αρνητικά αποτελέσματα, εάν δεν μπορέσει να μετριαστεί μέσω ορθολογικών στρατηγικών. Το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), αν και δεν είναι το βασικό αέριο που σχετίζεται αποκλειστικά με το φαινόμενο του θερμοκηπίου, έχει σημαντική συμβολή στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Σύμφωνα με μελέτες των IEA (IEA, 2019) και (Gripra, et al., 2019) κατά την περίοδο 1970-2003, οι εκπομπές CO<sub>2</sub> σε παγκόσμιο επίπεδο (εξαιρουμένων των εκπομπών από τη χρήση γης) αυξήθηκαν κατά 1,6% ετησίως κατά μέσο όρο. Από το 2003 έως το 2011, ο ρυθμός αύξησης των εκπομπών ανήλθε στο 3,2% ετησίως κατά μέσο όρο, λόγω της ταχείας εκβιομηχάνισης της Κίνας από το 2002 μετά. Ωστόσο, κατά τα έτη 2012 έως 2014 η παγκόσμια ετήσια ανάπτυξη επιβραδύνθηκε σε περίπου 1,3% ετησίως και το 2015 οι εκπομπές CO<sub>2</sub> παρέμειναν σταθερές. Το 2016 οι παγκόσμιες εκπομπές CO<sub>2</sub> άρχισαν να αυξάνονται και πάλι: κατά 0,3% το 2016, 1,0% το 2017 και 2,0% το 2018. Αυτή η ανάκαμψη οφείλεται κυρίως σε μια νέα αύξηση της παγκόσμιας κατανάλωσης άνθρακα κατά 0,2% το 2017 και 1,4% το 2018, μετά από τρία χρόνια μειώσεων. Το έτος 2018 ήταν μια αξιοσημείωτη χρονιά, όχι τόσο για την



ετήσια μέση συγκέντρωση CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα, η οποία έφτασε τα 408,5 ppm, αλλά για την καθαρή αύξηση κατά 2,86 ppm στην συγκέντρωση CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα από την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου έως την 31<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2018, καθώς αυτή ήταν η τέταρτη μεγαλύτερη αύξηση από τότε που άρχισαν οι μετρήσεις στη Mauna Loa (Χαβάη) το 1959 (NOAA/ESRL, 2019).

Λαμβάνοντας υπόψη τα ως άνω, είναι κατανοητό ότι η πρόκληση της μείωσης του αποτυπώματος άνθρακα απαιτεί σημαντικές προσπάθειες από την διεθνή κοινότητα. Μία από τις πιο σημαντικές προσπάθειες, με στόχο την μείωση του φαινομένου αυτού είναι η εφαρμογή της τεχνολογίας αεριοποίησης του γαιάνθρακα με CO<sub>2</sub> για την παραγωγή καυσίμων.

Η χρήση του CO<sub>2</sub> ως παράγοντα στις διαδικασίες αεριοποίησης παρέχει μια αξιόπιστη και μακροπρόθεσμη εναλλακτική λύση, για τον μετριασμό της συσσώρευσης CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα και την παραγωγή καθαρών καυσίμων. Παρά την πρόσθετη απαίτηση θερμότητας από τη ενδοθερμική αντίδραση Boudouard κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης (Parvez, et al., 2020) η χρήση του CO<sub>2</sub> ως καύσιμο έχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως:

- Παραγωγή πιο αντιδραστικού εξανθρακώματος, αυξάνοντας την απόδοση της διεργασίας.
- Χαμηλότερη διαβρωτικότητα από τον ατμό.
- Μείωση του κόστους καθώς μειώνεται η απαιτούμενη ποσότητα ατμού ή O<sub>2</sub>.
- Παραγωγή αερίου σύνθεσης.

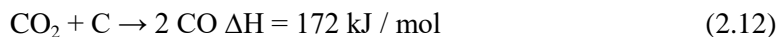
Επίσης, η ποιότητα των καυσαερίων, που προέρχεται από οποιαδήποτε βιομηχανία, μπορεί να βελτιωθεί μέσω της αεριοποίησης CO<sub>2</sub>- εξανθράκωμα μετά την επεξεργασία, όπου το υπολειπόμενο CO<sub>2</sub> μπορεί να μετατραπεί ως επί το πλείστον σε CO (Lahijani, et al., 2015). Τέτοιες διαδικασίες περιλαμβάνουν το CO<sub>2</sub> ως μέσο αξιοποίησης για την παραγωγή εμπορεύσιμων καυσίμων για διάφορες εφαρμογές. Το CO<sub>2</sub> μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως οξειδωτικό μέσο σε διάφορες αντιδράσεις και συνήθως μπορεί να προέρθει ως προϊόν από την καύση αποβλήτων.

Επίσης, το CO που παράγεται μέσω της αντίδρασης Boudouard παρέχει μια χημική οδό για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της αντίδρασης ατμού-αερίου και σύνθεση μεθανόλης και υδρογονανθράκων Fischer-Tropsch σε συνδυασμό με H<sub>2</sub> (Parvez, et al., 2020). Εναλλακτικά, το CO μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αντιδραστήριο καρβονυλίωσης στη σύνθεση ενός αριθμού χημικών ουσιών (Lahijani, et al., 2015).



### Αντίδραση Boudouard

Η αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα περιγράφεται από την «αντίδραση Boudouard», κατά την οποία το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) αντιδρά με άνθρακα (C) παράγοντας μονοξείδιο του άνθρακα (CO) (Parvez, et al., 2020).



Η αντίδραση αυτή είναι ενδόθερμη, όπως εμφανίζεται και η θετική τιμή της ενθαλπίας της, ενώ η ισορροπία μετατοπίζεται προς αριστερά. Ωστόσο, σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 700°C) η ισορροπία τείνει προς τα δεξιά, βοηθώντας την δημιουργία CO (Hunt, et al., 2013); (Conway, 2005).

Οι κυριότερες χρήσεις του CO που παράγονται είναι (Hunt, et al., 2013); (Weissmehl & Arpe, 2008):

- Παραγωγή υδρογόνου (H<sub>2</sub>) μέσω της αντίδρασης μετάπτωσης ύδατος-αερίου,
- Παραγωγή υδρογονανθράκων με τη μέθοδο Fischer-Tropsch,
- Παραγωγή μεθανόλης,
- Παραγωγή χημικών,
- Καύση για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας . Η αντίδραση Boudouard μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στη μείωση του διοξειδίου.

Η αεριοποίηση των ανθρακούχων υλικών, συμπεριλαμβανομένου του γαιάνθρακα, της βιομάζας και των αποβλήτων με γαιάνθρακα, είναι σημαντική για την εύρεση καυσίμων φιλικών προς το περιβάλλον.

### 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, εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών κατά τις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση αυτή, 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 (Ergun, 1956); (Fermoso, et al., 2009):



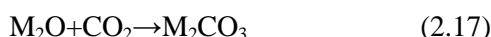
Όπου C<sub>f</sub> είναι ένα ελεύθερο ενεργό κέντρο άνθρακα και το C(O) συμβολίζει ένα σύμπλεγμα άνθρακα - οξυγόνου. Η αντίδραση (2.13) αναφέρεται στο φαινόμενο ανταλλαγής οξυγόνου, ενώ η αντίδραση (2.14) αφορά τη μετατροπή του άνθρακα από στερεό σε αέριο (Ergun, 1956).

Σύμφωνα με αυτή τη θεώρηση, στη αρχή 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 (Ergun, 1956); (Gonzalez, et al., 2013).

### **Χρήση καταλυτών στην αντίδραση Boudouard**

Στην αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα οι καταλύτες χρησιμοποιούνται προκειμένου να αυξηθεί η αντιδραστικότητα, καθώς έχει αποδειχθεί σε μελέτες (Wang, et al., 2020) πως η μετατροπή με διοξείδιο του άνθρακα και γενικά της αντίδρασης είναι πολύ χαμηλότερη από αυτή που πραγματοποιείται με χρήση αέρα ή ατμού. Τα αλκάλια και μέταλλα αλκαλικών γαιών έχουν καταλυτική επίδραση σε διαδικασίες αεριοποίησης άνθρακα. Το νάτριο (Na), το κάλιο (K) και το ασβέστιο (Ca) συνήθως παρουσιάζουν την υψηλότερη βελτίωση της αντιδραστικότητας, σύμφωνα με την μελέτη των Wang, et al. (Wang, et al., 2016). Μετά από μελέτη των Huang, et al. (Huang, et al., 2009) 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 της διεργασίας με την εξής σειρά:  $K > Na > Ca > Fe > Mg$ . Η επίδραση των καταλυτών με βάση το Ca μελετήθηκε από τους Radovic, et al. (Radovic, et al., 1983) και στην μελέτη των Radovic, et al. (Radovic, et al., 1984) αποδείχθηκε ότι η καταλυτική δραστηριότητα του Ca είναι αποτελεσματικότερη στην χημική μορφή του CaO.

Δοκιμές έχουν γίνει και από τους Iwaki, et al. (Iwaki, et al., 2004) και από τους Jin, et al. (Jin, et al., 2005) χρησιμοποιώντας μίγματα ανθρακικού λιθίου, νατρίου, καλίου και ασβεστίου ως καταλύτες και βρέθηκε πως ο συνδυασμός όλων των παραπάνω επιταχύνει την μετατροπή του υλικού πολύ περισσότερο, σε σχέση με το αν τα ανθρακικά άλατα χρησιμοποιούνταν μόνα τους. Οι Kapteijn & Moulijn (Kapteijn & Moulijn, 1983) και οι McKee & Chatterji (McKee & Chatterji, 1975) 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 Vamvouka, et al. (Vamvouka, et al., 2012), η προσθήκη αλκαλικών αλάτων κατά την αεριοποίηση απορριμμάτων, αυξάνει την αντιδραστικότητα, ενώ μειώνει τη θερμοκρασία της αντίδρασης. Τέλος σε πρόσφατη έρευνα αποδεικνύεται ότι εκτός από το γνωστό καταλύτη CaO, για αεριοποίηση άνθρακα, τα οργανικά είδη ασβεστίου (-O-Ca) μπορούν επίσης να καταλύσουν αποτελεσματικά αντιδράσεις αεριοποίησης με CO<sub>2</sub> (Lin, et al., 2021).

## **2.3 Αεριοποίηση Υπολειμματικής Βιομάζας**

### **2.3.1 Βασικές αρχές**

Σύμφωνα με την Παγκόσμια Τράπεζα (Kaza, et al., 2018), ετησίως παράγονται περίπου 4 δισεκατομμύρια τόνοι αποβλήτων κάθε είδους εκ των οποίων τα τρία τέταρτα

απορρίπτονται σε χώρους υγειονομικής ταφής, με μόνο το ένα τέταρτο να ανακυκλώνεται. Αξίζει να σημειωθεί εδώ ότι τα αστικά κέντρα παγκοσμίως παράγουν περίπου 1,5 δισεκατομμύρια τόνους στερεών αποβλήτων σε χρονική διάρκεια ενός έτους. Ο όγκος αυτός αναμένεται να αυξηθεί σε 2,4 δισεκατομμύρια τόνους έως το 2025. Επίσης, στις τριτοκοσμικές χώρες η παραγωγή αποβλήτων θα υπερδιπλασιαστεί τα επόμενα 25 χρόνια (Kaza, et al., 2018). Παράλληλα, το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο εξέδωσε διάταγμα το 2009 (Ciucci, 2020) με το οποίο στοχεύει στην μείωση των παραγόμενων ρύπων, δίνοντας κίνητρα στα κράτη μέλη με σκοπό να αυξήσουν την κατανάλωση εναλλακτικών πηγών ενέργειας.

Οι κλασσικές μέθοδοι αντιμετώπισης των βιολογικών αποβλήτων είναι η υγειονομική ταφή και η αποτέφρωση. Ωστόσο, αυτές οι δύο μέθοδοι έχουν τα εξής μειονεκτήματα:

- Η υγειονομική ταφή παράγει λύματα με οργανικούς και αζωτούχους ρύπους που μολύνουν επιφανειακά και υπόγεια ύδατα (Ayilara, et al., 2020), παρόλο που αυτή η μέθοδος είναι σχετικά φθηνή και μπορεί να παράγει βιοαέριο.
- Η αποτέφρωση συνεπάγεται υψηλό κόστος κεφαλαίου και λειτουργίας και παράγει τέφρα που έχει υψηλή συγκέντρωση τοξικών μετάλλων (Ayilara, et al., 2020).

Η υποχρέωση από την διεθνή κοινότητα μέσω των συμφωνιών, οδηγιών και θεσμικών πλαισίων για την μείωση των ρύπων, ανάγκασε αρκετές χώρες να οδηγηθούν στην εύρεση νέων πηγών ενέργειας, καθώς και την ανάπτυξη και αξιοποίηση βιώσιμων τεχνολογιών.

Αρχικά, μια από τις τεχνολογίες που κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος είναι η αεριοποίηση της υπολειμματικής βιομάζας (Watson, et al., 2018). Η υπολειμματική βιομάζα ορίζεται ως το σύνολο των βιολογικών, στερεών, ζωικών, δασικών και γεωργικών υπολειμμάτων, καθώς και το οργανικό κλάσμα των αστικών αποβλήτων και ορισμένοι τύποι βιομηχανικών αποβλήτων. Η ελκυστικότητά εκμετάλλευσης τους οφείλεται στην πιθανή παγκόσμια διαθεσιμότητα, την αποδοτικότητα μετατροπής και την ικανότητά τους να παράγουν και να καταναλώνουν σε ουδέτερη βάση CO<sub>2</sub>.

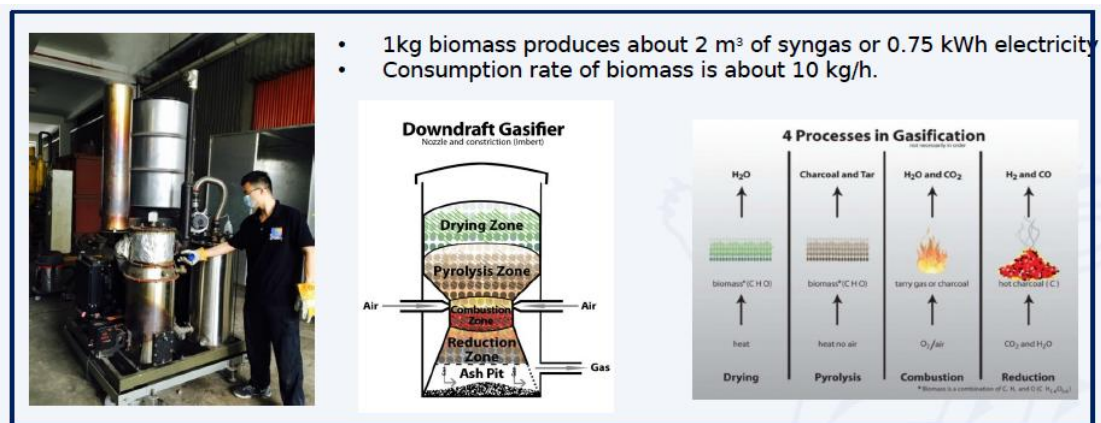
Το αυξανόμενο πρόβλημα επεξεργασίας και αποθήκευσης αποβλήτων και η ανάγκη για περισσότερη ενέργεια, οδηγεί όλο και περισσότερες χώρες να στραφούν προς την αεριοποίηση της υπολειμματικής βιομάζας, έναν περιβαλλοντικά ορθό τρόπο μετατροπής της, σε ενέργεια και σε χρήσιμα προϊόντα. Παράλληλα, η αεριοποίηση των διάφορων αποβλήτων προορίζεται για την παραγωγή αερίου που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο ή για την παραγωγή υδρογονανθράκων και χημικών. Σε κάθε περίπτωση, το παραγόμενο αέριο σύνθεσης είναι μίγμα μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου. Επίσης, η απόδοση και η σύνθεση του αερίου και των σχετικών υποπροϊόντων εξαρτώνται από τις ιδιότητες και τον χαρακτήρα της πρώτης ύλης, τον τύπο αεριοποιητή και τις συνθήκες μέσα σε αυτόν (Watson, et al., 2018).

Η αεριοποίηση αποτελείται από μια σειρά θερμοχημικών φαινομένων, τα οποία σε συστήματα σταθερής λαμβάνουν χώρα σε τέσσερα (4) στάδια (Βάμβουκα, 2009), τα οποία απεικονίζονται στην Εικόνα 2.6.

- 1) Ξήρανση (Drying) Η βιομάζα κατά την τροφοδότησή της στον αεριοποιητή, περιέχει υγρασία που κυμαίνεται μεταξύ 5% και 35%. Σε θερμοκρασίες πάνω από τους 100°C, η υγρασία της βιομάζας απομακρύνεται και μετατρέπεται σε υδρατμό.
- 2) Πυρόλυση (Pyrolysis) Η πυρόλυση της βιομάζας είναι η θερμική της κατεργασία απουσία οξυγόνου. Κατά το στάδιο της πυρόλυσης, η βιομάζα

αποσυντίθεται με διάσπαση των ασθενέστερων χημικών δεσμών της, με συνέπεια την απελευθέρωση πτητικών αερίων (devolatilization) και την παραγωγή εξανθρακώματος.

- 3) Αναγωγή (Reduction) Τμήμα του άνθρακα που περιέχεται στο εξανθράκωμα αντιδρά με διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμό, προκειμένου να παραχθεί μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο.
- 4) Καύση – Οξείδωση ( Combustion - Oxidation) Στη ζώνη αυτή λαμβάνει χώρα μερική καύση ή οξείδωση. Τα πτητικά προϊόντα των παραπάνω σταδίων και μέρος του άνθρακα που περιέχεται στο εξανθράκωμα αντιδρούν με οξυγόνο και σχηματίζουν διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα και με τον τρόπο αυτό παρέχουν την απαιτούμενη θερμότητα για τις αντιδράσεις που διεξάγονται κατά το στάδιο της αναγωγής - αεριοποίησης.



Εικόνα 2.6: Τα 4 στάδια αεριοποίησης βιομάζας Πηγή: (Ong, et al., 2015)

Από θερμοδυναμική άποψη, η αεριοποίηση είναι παρόμοια με την καύση, ενώ η πυρόλυση, προηγείται τόσο της αεριοποίησης, όσο και της καύσης.

Η αεριοποίηση θεωρείται πλέον ως η πιο υποσχόμενη τεχνολογία για την επεξεργασία των υπολειμματικών βιομαζών, επειδή παράγει ελάχιστες εκπομπές ρύπων. Οι εγκαταστάσεις αεριοποίησης αποβλήτων έχουν ως παραγόμενους ρύπους το CO και τα αιωρούμενα σωματίδια (Particulate Matter - PM) καθώς και στερεές, υγρές εκπομπές άνθρακα και λυμάτων (EEA, 2021). Η ποιότητα του αέρα ελέγχεται τόσο με τον έλεγχο της διαδικασίας όσο και με τον εξοπλισμό Air Pollution Control (APC) και με τα δεδομένα απόδοσης των επιχειρησιακών εγκαταστάσεων, που ως στόχο έχουν να ελέγχουν ότι οι εκπομπές είναι κάτω από τα επιτρεπτά όρια και των δύο κριτηρίων που αφορά τους δύο επικίνδυνους ρύπους (Ciuta, et al., 2018). Επίσης, παρέχεται η δυνατότητα, οι συνθήκες της διαδικασίας να δεχτούν τροποποίηση ώστε να απομονωθούν επιλεκτικά, διαφορετικά αέρια προϊόντα (Ciuta, et al., 2018).

Η αεριοποίηση των αστικών αποβλήτων, είναι κύρια μέθοδος διαχείρισης που αποσκοπεί στη μείωση του όγκου των ρύπων που σχετίζονται με τα απορρίμματα. Τα περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι εξοικονομεί χώρο σε εγκαταστάσεις διαχείρισης (Syngas, 2021). Επιπροσθέτως, υπάρχει όφελος λόγω ανάκτησης ενέργειας και υλικών. Η επεξεργασία υψηλής θερμοκρασίας ενός μεταβλητού υλικού όπως τα απορρίμματα απαιτεί τη συνεχή παρακολούθηση και εκτίμηση των εκπομπών, για να διασφαλιστεί ότι πληρούνται τα πρότυπα για όλους τους ενδιαφερόμενους ρύπους. Οι εταιρείες αεριοποίησης και οι ανεξάρτητοι πάροχοι έχουν κοινοποιήσει τα αποτελέσματα της αεριοποίησης αποβλήτων τα

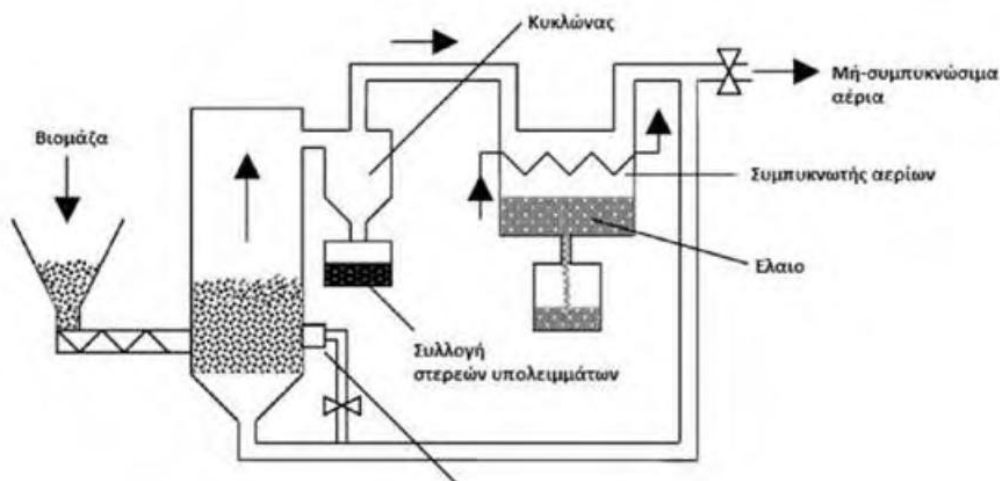
οποία ικανοποιούν συγκεκριμένα πρότυπα, υποδηλώνοντας ότι αυτές οι πρακτικές μπορούν να ενσωματωθούν εύκολα στην υποδομή διαχείρισης αποβλήτων και έχουν θετικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

### 2.3.2 Παράγωγή βίο-εξανθρακωμάτων μέσω πυρόλυσης

Η πυρόλυση είναι η θεμελιώδης χημική αντίδραση και αποτελεί τον πρόδρομο τόσο των διαδικασιών καύσης όσο και της αεριοποίησης. Τα προϊόντα της πυρόλυσης βιομάζας περιλαμβάνουν στερεά (εξανθράκωμα), υγρά (βιοέλαιο) και αέρια συμπεριλαμβανομένων του μεθανίου, υδρογόνου, μονοξειδίου του άνθρακα και διοξειδίου του άνθρακα. Η διαδικασία αποτυπώνεται διαγραμματικά στην Εικόνα 2.7.

Ανάλογα με το ρυθμό θέρμανσης και τον χρόνο παραμονής της πρώτης ύλης στον αντιδραστήρα, η πυρόλυση μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τρεις κύριους τύπους,

- Αργή πυρόλυση
- Ενδιάμεση πυρόλυση
- Γρήγορη πυρόλυση



Εικόνα 2.7: Απλοποιημένο διάγραμμα πυρόλυσης (Basu, 2010)

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.3 :

- Η γρήγορη πυρόλυση αποδίδει 75% βιοέλαιο.
- Η αργή και η ενδιάμεση πυρόλυση χαρακτηρίζονται από μεγάλους χρόνους παραμονής και χρησιμοποιούνται για την παράγωγή του βιοεξανθρακώματος και δεν συνιστώνται για την παράγωγή βιοελαίου.
- Η αργή πυρόλυση, χαρακτηρίζεται από πολύ μεγάλους χρόνους παραμονής και είναι αυτή που επιλέγεται τις περισσότερες φορές, όταν το προϊόν που επιθυμούμε είναι το βιοξανθράκωμα (IEA, 2007).

Πίνακας 2.3: Χαρακτηριστικά της γρήγορης, ενδιάμεσης και αργής πυρόλυσης βιομάζας

Διεργασία	Θερμοκρασία	Χρόνος Παραμονής	Υγρό Βιοέλαιο	Προϊόν	
				Στερεό (Εξανθράκωμα)	Αέριο
Γρήγορη πυρόλυση	~500°C	μικρός	75%	12%	13%
Ενδιάμεση πυρόλυση	~500°C	μέτριος	50%	20%	30%
Αργή πυρόλυση	~400°C	Πολύ μεγάλος	30%	35%	35%

Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται η πυρόλυση, δηλαδή θερμοκρασία, πίεση, χρόνος παραμονής, ρυθμός αντίδρασης, καθώς και η σύσταση και η ποιότητα της βιομάζας επηρεάζουν την ποιότητα των προϊόντων. Στην παρούσα εργασία ερευνάται η αεριοποίηση του εξανθρακώματος. Γι' αυτό, το ενδιαφέρον συγκεντρώνεται στις παραμέτρους που επηρεάζουν την αντιδραστικότητά του.

### Εξανθράκωμα

Εξανθράκωμα ονομάζεται το στερεό προϊόν της πυρόλυσης της βιομάζας, το οποίο είναι ένα ανθρακούχο υπόλειμμα. Οι διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες του εξανθρακώματος μπορούν να προκύψουν ανάλογα με τη σύνθεση της βιομάζας και τις συνθήκες της διαδικασίας της πυρόλυσης. Για παράδειγμα, η περιεκτικότητα σε άνθρακα μπορεί να κυμαίνεται από 53% έως 96% κατά βάρος. Επιπλέον, η απόδοση και η θερμοαντική ικανότητα ποικίλλουν σε ένα ευρύ φάσμα (30% κ.β. –90% κ.β. και 20–36MJ / kg, αντίστοιχα) (Lehmann & Joseph, 2009). Κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης, η φυσική δομή του άνθρακα αλλάζει συνεχώς. Πιθανότατα, οι μεταβολές του ρυθμού της αντίδρασης με καύση οφείλονται ή τουλάχιστον επηρεάζονται από τις αλλαγές στη φυσική δομή.

Οι ιδιότητες του εξανθρακώματος εξαρτώνται από τις ιδιότητες της πρωταρχικής ύλης (σύνθεση της τροφοδοσίας), αλλά και από το περιβάλλον στο οποίο πραγματοποιείται η πυρόλυση, δηλαδή η θερμοκρασία, ο ρυθμός θέρμανσης, ο χρόνος παραμονής των προϊόντων πυρόλυσης και οι καταλύτες.

### Σύνθεση τροφοδοσίας

Η ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη απαντώνται σε διαφορετικές αναλογίες στο κάθε βιομαζικό υλικό. Η λιγνίνη είναι βασικό συστατικό του εξανθρακώματος, ενώ η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη συμβάλλουν στην παραγωγή υγρών προϊόντων (Sharma, et al., 2015). Επίσης, η περιεκτικότητα των ανόργανων συστατικών της βιομάζας έχουν μεγάλο ρόλο στη πυρόλυση και ειδικά το νάτριο και το ασβέστιο, που δρουν σαν καταλύτες (Βάμβουκα, 2009). Ακόμη, η υγρασία μέσα στην βιομάζα επιδρά αρνητικά και αναγκάζει την ύπαρξη υψηλότερων θερμοκρασιών για την απομάκρυνση της, με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας και αύξηση του κόστους (Hu & Gholizadeh, 2019).

### *Θερμοκρασία*

Τα προϊόντα της πυρόλυσης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία της διαδικασίας. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες οδηγούν στην αύξηση της παραγωγής του εξανθρακώματος (Hu & Gholizadeh, 2019). Επίσης, η θερμοκρασία της αντίδρασης έχει σημαντική επίδραση στην απόδοση και τη σύνθεση του αερίου προϊόντος (Hu & Gholizadeh, 2019). Με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, αυξάνεται η θερμική αποδόμηση. Ταυτόχρονα, τα παραγόμενα πτητικά συστατικά περνούν από μια σειρά δευτερευόντων αντιδράσεων όπως αποκαρβοξυλίωση, αποκαρβονυλίωση, αποξυγόνωση και πυρόλυση για να σχηματίσουν πυρολυτικό αέριο (Hu & Gholizadeh, 2019).

### *Ρυθμός θέρμανσης*

Ο ρυθμός θέρμανσης των σωματιδίων βιομάζας είναι η κύρια διαφορά της αργής από την γρήγορη πυρόλυση. Σε αργή πυρόλυση, το εύρος του ρυθμού θέρμανσης είναι 1 - 100°C / min, ενώ απαιτούνται ρυθμοί θέρμανσης υψηλότεροι από 1000 ° C / min για γρήγορες διεργασίες πυρόλυσης (Mohan, et al., 2006); (Bridgwater, 2012); (Wild, et al., 2011). Επίσης, η γρήγορη πυρόλυση μειώνει το χρόνο παραμονής των πτητικών μέσα στον αντιδραστήρα και βοηθά να πραγματοποιηθούν πιο γρήγορα οι δευτερεύουσες αντιδράσεις. Επιπλέον, ο υψηλότερος ρυθμός θέρμανσης προωθεί τις αντιδράσεις πυρόλυσης, παράγοντας περισσότερα πτητικά (βιοέλαιο) και λιγότερο εξανθράκωμα.

Από την άλλη πλευρά, οι χαμηλές θερμοκρασίες και οι χαμηλοί ρυθμοί θέρμανσης αυξάνουν τους δεσμούς υδρογόνου εντός των αλυσίδων της κυτταρίνης. Αυτό οδηγεί στη αύξηση της πιθανότητας σύγκρουσης μεταξύ τους, με αποτέλεσμα την παραγωγή μίας αντίδρασης αφυδάτωσης.

Οι ιδιότητες των ενώσεων βιοελαίου, άνθρακα και αερίου επηρεάζονται επίσης από τον ρυθμό θέρμανσης (Hu & Gholizadeh, 2019). Οι υψηλότεροι ρυθμοί θέρμανσης μειώνουν την περιεκτικότητα σε νερό του βιοελαίου, εξαιτίας της αναστολής δευτερογενών αντιδράσεων όπως η πτητική αφυδάτωση. Ακόμη έχουμε αύξηση του CO και του CO<sub>2</sub>, εξαιτίας των ανοδικών ρυθμών θέρμανσης. Τέλος, με υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης, παράγεται ένας εξανθράκωμα με μικρότερο όγκο πόρων (Bridgwater, 2012).

### *Χρόνος παραμονής προϊόντων πυρόλυσης*

Η απόδοση των προϊόντων από την πυρόλυση της βιομάζας επηρεάζεται σημαντικά από τους χρόνους παραμονής των αερίων και των στερεών μέσα στον αντιδραστήρα (Mohan, et al., 2006). Παράλληλα, απαιτείται υψηλότερος χρόνος παραμονής για τη βιομάζα ώστε να εξασφαλιστεί η πλήρης αποσύνθεση (Hu & Gholizadeh, 2019). Ο μεγαλύτερος χρόνος παραμονής της βιομάζας μέσα στον αντιδραστήρα μπορεί να οδηγήσει στην εμφάνιση των δευτερογενών αντιδράσεων παράγοντας δευτερογενή προϊόντα.

Ο μικρότερος χρόνος παραμονής των αερίων ευνοεί την παραγωγή βιοελαίου. Αντίθετα, με την αύξηση του χρόνου παραμονής του αερίου και του στερεού επιτυγχάνεται αύξηση του εξανθρακώματος, προκειμένου να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις επαναπολυμερισμού εντός του στερεού. Ακόμη, ο μεγαλύτερος χρόνος παραμονής έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του αερίου κατά την πυρόλυση.

### *Καταλύτες*

Η προσθήκη καταλυτών στη διεργασία της πυρόλυσης βοηθά στη αύξηση της εκλεκτικότητας ορισμένων προϊόντων (Lappas, et al., 2002), (Baravelli, et al., 2005). Για παράδειγμα, οι ζεόλιθοι ZSM-5 βρέθηκαν να είναι αποτελεσματικοί στη αύξηση του αρωματικού περιεχομένου των προϊόντων της πυρόλυσης, ενώ ταυτόχρονα μειώνουν το

ποσοστό των συμπυκνώσιμων αερίων (Kabakci & Hacibektaşoğlu, 2017). Η χρήση οξειδίου του πυριτίου-αλουμίνας με ή χωρίς εναπόθεση μετάλλων αλκαλίων, αυξάνει την απόδοση του παραγόμενου αερίου και του εξανθρακώματος, μειώνοντας κατά συνέπεια το σύνολο της οργανικής μάζας σε σύγκριση με τη συμβατική πυρόλυση (Zabeti, et al., 2012).

Το περιεχόμενο των χημικών ενώσεων των προϊόντων και η κατανομή τους επηρεάζεται από τους καταλύτες. Οι Zhou, et al. (Zhou, et al., 2013) διερεύνησαν την επίδραση του λόγου καταλύτη προς βιομάζα, χρησιμοποιώντας οξείδιο ψευδαργύρου ως καταλύτη. Με την αύξηση της ποσότητας του καταλύτη, παρατηρήθηκε περίπου 6% (κατά βάρος) μείωση της απόδοσης βιοελαίου και η απόδοση του αερίου αυξήθηκε από 21,38% έως 28,74% (κ.β.) (Zhou, et al., 2013).

### **2.3.3 Ενεργειακή αξιοποίηση βιο-εξανθρακωμάτων μέσω αεριοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα**

Όπως αναφέρθηκε αναλυτικά παραπάνω, η αύξηση του πληθυσμού σε συνδυασμό με την οικονομική δραστηριότητα έχουν αυξήσει την ζήτηση για ενέργεια τα τελευταία χρόνια, αλλά και την παραγωγή αποβλήτων. Ταυτόχρονα η κλιματική αλλαγή και οι δυσμενείς περιβαλλοντικές συνέπειες έχουν οδηγήσει στην επιτακτική ανάγκη μείωσης των συγκεντρώσεων του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, καθώς αυτό αποτελεί το κυριότερο αέριο θερμοκηπίου.

Όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 2.3.2 η αεριοποίηση του βιοεξανθρακώματος με διοξείδιο του άνθρακα εμφανίζει αρκετές θετικές ιδιότητες, τόσο σε σχέση με το περιβάλλον, όσο και στην δημιουργία καθαρών καυσίμων με υψηλή θερμογόνο δύναμη, έως και 30MJ/kg. Πράγματι, μία από τις τεχνικές μείωσης των ποσοτήτων του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα, είναι η χρήση αυτού ως μέσο αεριοποίησης στην αντίδραση Boudouard. Ταυτόχρονα, η αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα βιοεξανθρακωμάτων από βιομάζα αποτελεί τεχνολογία ενεργειακής αξιοποίησης και παραγωγής βιοενέργειας (Bui, et al., 2016).

Το CO που παράγεται κατά την αντίδραση Boudouard δύναται να αξιοποιηθεί ενεργειακά για (He, et al., 2009):

- παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas), το οποίο με τη σειρά του μπορεί να χρησιμοποιηθεί για καύση, για την λειτουργία τουρμπινών, για την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ τα κύρια συστατικά του (CO, H<sub>2</sub>) αποτελούν τη βάση για τη δημιουργία χρήσιμων προϊόντων,
- παραγωγή υδρογόνου (H<sub>2</sub>) μέσω της αντίδρασης μετάπτωσης ύδατος-αερίου,
- παραγωγή υδρογονανθράκων με τη μέθοδο Fischer-Tropsch,
- παραγωγή μεθανόλης
- παραγωγή χημικών.

Οι συμβατικές τεχνολογίες αεριοποίησης, δηλαδή με καθαρό οξυγόνο σαν μέσο αεριοποίησης, δεν αποτελούν βιώσιμη επιλογή για την αεριοποίηση της βιομάζας σε μεγάλη κλίμακα, λόγω του ότι καταναλώνονται μεγάλα ποσά ενέργειας και λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής καθαρού οξυγόνου. Αντίθετα, η αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα πιο βιώσιμη μέθοδος και από άποψη χαμηλότερου κόστους, αλλά και προστασίας του περιβάλλοντος, προσφέροντας τη δυνατότητα δημιουργίας καθαρών χημικών και καυσίμων (Parvez, et al., 2019). Επιπλέον και σε ότι αφορά στην ποιότητα του παραγόμενου καυσίμου, οι Lahijiani, et al. (Lahijiani, et al., 2015) αναφέρουν πως η αεριοποίηση του



βιοεξανθρακώματος με διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να αυξήσει την ποιότητα του καυσίμου που παράγεται. Τέλος αναφορικά με την αεριοποίηση των αποβλήτων με διοξείδιο του άνθρακα, αυτή αποτελεί μια ευέλικτη διαδικασία δημιουργίας αερίου καυσίμου που είναι κατάλληλο για τροφοδοσία αποδοτικών κινητήρων αερίου και αεριοστρόβιλων, καθώς και την παραγωγή βίο-καυσίμων (C40 Cities Climate Leadership Group, 2019); (Τεφτίκη, 2020).

## Βιβλιογραφία - Αναφορές

Anon., n.d. *Office of the Historians*. [Online]  
Available at: <https://history.state.gov/>

Asadullah, M. et al., 2010. Effects of biomass char structure on its gasification reactivity. *Bioresour Technol.*, 101(20), pp. 7935-7943.

Ayilara, M., Olanrewaju, O., Babalola, O. & Odeyemi, O., 2020. Waste Management through Composting: Challenges and Potentials. *Sustainability*, Volume 12, p. 4456.

Baravelli, V., Fabbri, D., G., C. & Prati, S., 2005. *Pyrolysis of biomass: analytical study on a novel in-situ derivatisation with dimethyl carbonate under catalytic conditions*. Paris, Proceedings of the 14th European Biomass Conference, p. 1732.

Basu, P., 2010. *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*. s.l.:Elsevier.

Bollen, J., 2020. Gasification with CO<sub>2</sub> storage reduces the costs of the EU's zero carbon strategy by 40%,. *VOXEU/CEPR*, <https://voxeu.org/article/gasification-co2-storage-reduces-costs-eu-s-zero-carbon-strategy-40>.

Bridgwater, A. V., 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, Τόμος 38, pp. 68-94.

Brundtland, G. H., 1987. *Our Common Future: Report of the World Commission on Environment and Development*, Geneva: UN-Dokument A/42/427.

Bui, H. H., Wang, L. & Skreiberg, O., 2016. Bui H.H., Wang L., Tran K.Q., Skreiberg O., CO<sub>2</sub> gasification of charcoals produced at various pressures. *Fuel Processing Technology*, Volume 152, pp. 207-214.

C40 Cities Climate Leadership Group, C. K. H., 2019. Why solid waste incineration is not the answer to your city's waste problem. *C40 knowledge, Policy Brief*, July.

Ciucci, M., 2020. *Renewable energy*, Europa EU: European Parliament.

Ciuta, S., Tsiamis, D. & Castaldi, J. M., 2018. *Gasification of Waste Materials*. s.l.:Elsevier.

Conway, E., 2005. *Modern aspects of electrochemistry no. 38. (2005)*. 38 επιμ. New York: Springer US.

Daugy, M. & Prime, J., 2021. *Key electricity trends 2020, Annual trends from OECD countries*, <https://www.iea.org/articles/key-electricity-trends-2020>: IEA.

Diebold, J. & Bridgwater, A., 1997. *Overview of Fast Pyrolysis of Biomass for the Production of Liquid Fuels*. Developments in Thermochemical Biomass Conversion. Springer επιμ. Dordrecht.: In: Bridgwater A.V., Boocock D.G.B. (eds).

EEA, 2021. *Emissions of the main air pollutants in Europe*. [Ηλεκτρονικό] Available at: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/main-anthropogenic-air-pollutant-emissions/assessment-6>

Ehrenfeld, D. W., 1976. The conservation of non- resources. *American Scientist*, Volume 64, pp. 648-656.

Ergun, S., 1956. Kinetics of the Reaction of Carbon with Carbon Dioxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 60(4), p. 480–485.

European Commission, 2021. *Carbon Capture and Geological Storage*. [Online] Available at: [https://ec.europa.eu/clima/policies/innovation-fund/ccs\\_en](https://ec.europa.eu/clima/policies/innovation-fund/ccs_en)

Fermoso, J. et al., 2009. High-pressure gasification reactivity of biomass chars produced at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1-2), pp. 287-293.

Gomez-Barea, A., Ollero, P. & Fernandez-Baco, C., 2006. Diffusional effects in CO<sub>2</sub> gasification experiments with single biomass char particles. 1. Experimental investigation. *Energy & Fuels*, 20(5), pp. 2202-2210.

Gonzalez, J. D., Mondragon, F. & Espinal, J. F., 2013. Effect of calcium on gasification of carbonaceous materials with CO<sub>2</sub>: A DFT study. *Fuel*, Volume 114, pp. 199-205.

Goyal, A., Zabransky, R. F. & Rehmat, A., 1989. Gasification kinetics of Western Kentucky bituminous coal char. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 28(12), pp. 1767-1778.

Grippa, M. et al., 2019. *Fossil CO<sub>2</sub> emissions of all world countries, 2019 Report - Study*, Luxembourg: EUR 29849 EN, Publications Office of the European Union, ISBN 978-92-76-11100-9, doi:10.2760/687800, JRC117610.

He, M. et al., 2009. He M., Xiao B., Hu Z., Liu S., Guo X., Luo S., Syngas production from catalytic gasification of waste polyethylene: influence of temperature on gas yield and composition. *Int. J. Hydrogen Energy*, Volume 34, pp. 1342-8.

Huang, Y. et al., 2009. Effects of metal catalysts on CO<sub>2</sub> gasification reactivity of biomass char. *Biotechnol Adv*, 27(5), pp. 568-572.

Hunt, J. et al., 2013. Microwave-Specific Enhancement of the Carbon–Carbon Dioxide (Boudouard) Reaction. *The Journal of Physical Chemistry*, 117(C), pp. 26871-26880.

Hu, X. & Gholizadeh, M., 2019. Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. *Journal of Energy Chemistry*, 39(12), pp. 109-143.

- IEA, 2007. *Annual report 2006 – IEA Bioenergy*, s.l.: International Energy Agency.
- IENE, 2020. *Ο Ελληνικός Ενεργειακός Τομέας, Ετήσια Έκθεση 2020*, Αθήνα: IENE.
- Iwaki, H., Shoufeng, Y., Katagir, H. & Kitagawa, K., 2004. Wastepaper gasification with CO<sub>2</sub> or steam using catalysts of molten carbonates. *Applied Catalysis*, 270(1-2), pp. 237-243.
- Jin, G., Iwaki, H., Arai, N. & Kitagawa, K., 2005. Study on the gasification of wastepaper/carbon dioxide catalyzed by molten carbonate salts. *Energy*, 30(7), pp. 1192-1203.
- Kabakcı, S. & Hacıbektaşoğlu, S., 2017. Chapter 7: Catalytic pyrolysis of Biomass. In: InTech, ed. *Pyrolysis*. s.l.:Mohamed Samer, pp. 167-196.
- Kample, A. D., Saxena, V. K., Chavan, P. D. & Mendhe, V. A., 2019. Co-gasification of coal and biomass an emerging clean energy. *International Journal of Mining Science and Technology*, Volume 29, p. 171–186.
- Kapteijn, H. & Moulijn, J. A., 1983. Kinetics of the potassium carbonate-catalyzed CO<sub>2</sub> gasification of activated carbon. *Fuel*, Volume 62, p. 221.
- Kaza, S., Yao, L. C., Bhada-Tata, P. & Van Woerden, F., 2018. *What a Waste 2.0 : A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*. Urban Development; επιμ. Washington, DC: World Bank. © World Bank. <https://openknowledge.worldbank.org/handle/109>.
- Kim, Y. T., Seo, D. K. & Hwang, J., 2011. Study of the Effect of Coal Type and Particle Size on Char–CO<sub>2</sub> Gasification via Gas Analysis. *Energy Fuels*, 25(11), p. 5044–5054.
- Lahijjani, P., Zainal, Z. A., Mohammaldi, M. & Mohamed, A. R., 2015. Conversion of the greenhouse gas CO<sub>2</sub> to the fuel gas CO via the Boudouard reaction: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41(C), pp. 615-632.
- Lappas, A. et al., 2002. Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals. *Fuel*, 81(16), pp. 2087-2095.
- Lehmann, J. & Joseph, S., 2009. *Biochar for environmental management: An introduction*, London: In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds) Earthscan.
- Lin, X. et al., 2021. Study on the mechanism of calcium catalyzed CO<sub>2</sub> gasification of lignite. *Fuel Processing Technology*, Volume 213, p. 106689.
- Luo, S., Xiao, B., Hu, Z. & Liu, S., 2009. Effect of particle size on pyrolysis of singlecomponent municipal solid waste in fixed bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 35, pp. 93-97.
- McKee, D. & Chatterji, D., 1975. The catalytic behavior of alkali metal carbonates and oxides in graphite oxidation reactions. *Carbon*, Volume 13, p. 381.
- Mohan, D., Pittman Jr, C. U. & Steele, P. H., 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20(3), pp. 848-889.

NOAA/ESRL, 2019. *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*. , s.l.: NOAA/ESRL's Global Monitoring Division (GMD). <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/data.html>.

Olivier, J. & Peters, J., 2020. *Trends in global CO<sub>2</sub> and total greenhouse gas emissions: 2019 Report*, , The Hague: PBL Netherlands Environmental Assessment Agency,PBL publication number: 4068.

Ong, Z. et al., 2015. Co-gasification of woody biomass and sewage sludge in a fixed bed downdraft gasifier. *AIChE Journal*, Volume 61, pp. 2508-2521.

Parvez, A. M. et al., 2019. Parvez A.M., Wu T., Hong Y., Chen W., Lester E.H., Mareta S., Afzal M., Gasification reactivity and synergistic effect of conventional and microwave pyrolysis derived algae chars in CO<sub>2</sub> atmosphere. *Journal of the Energy Institute*, Volume 92, pp. 730-740.

Parvez, M. A., Afzal, T. M., Hebb, G. T. & Schmid, M., 2020. Utilization of CO<sub>2</sub> in thermochemical conversion of biomass for enhanced product properties: A review. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, Volume 40, p. 101217.

Radovic, L. R., 1997. *Energy and Fuels in Society*. s.l.:McGraw-Hill, <http://www.ems.psu.edu/~radovic/matsc101.html>).

Radovic, L. R., Walker, P. L. & Jenkins, R. G., 1983. Importance of catalyst dispersion in the gasification of lignite chars. *J. Catal.*, Volume 82, pp. 382-394.

Radovic, L. R., Walker, P. L. & Jenkins, R. G., 1984. Catalytic coal gasification: use of calcium versus potassium. *Fuel*, Volume 63, pp. 1028-1030.

Sharma, A., Pareek, V. & Zhang, D., 2015. Biomass pyrolysis-A review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 50, p. 1081–1096.

Sorensen, B., 2004. *Renewable Energy, Its physics, engineering, use, environmental impacts, economy and planning aspects*. s.l.:Elsevier .

Syngas, 2021. *Waste to Energy Gasification*. [Ηλεκτρονικό] Available at: <https://globalsyngas.org/syngas-technology/syngas-production/waste-to-energy-gasification/#:~:text=Incineration%20uses%20MSW%20as%20a,usable%20synthesis%20gas%2C%20or%20syngas.>

U.S. Energy Information Administration Independent Statistics & Analysis, I., 2020. *IEO 2020*, s.l.: www.eia.gov.

UN, 2019. *World Population Prospects*, s.l.: United Nations, .

Vamvouka, D., Karouki, E. & Sfakiotakis, S. I., 2012. Gasification of Waste Biomass Chars by Carbon Dioxide via Thermogravimetry—Effect of Catalysts. *Combustion Science and Technology*, Volume 184, pp. 64-77.

- Wang, Y. L. et al., 2016. A study of char gasification in H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> mixtures: role of inherent minerals in the coal., *Fuel Process. Technol.*, Volume 141, pp. 9-15.
- Wang, Z. W. et al., 2020. Syngas evolution and energy efficiency in CO<sub>2</sub> assisted gasification of pine bark. *Appl. Therm. Eng.*, Volume 269, p. 114996.
- Watson, J. et al., 2018. Gasification of biowaste: A critical review and outlooks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 83(C), pp. 1-17.
- Weissermel, K. & Arpe, H. J., 2008. *Industrial organic chemistry*. 3rd επιμ. Darmstadt: Wiley.
- Wild, P. d., Reith, H. & Heeres, E., 2011. Biomass pyrolysis for chemicals. *Biofuels*, 2(2), pp. 185-208,.
- Zabeti, M. et al., 2012. In situ catalytic pyrolysis of lignocellulose using alkali-modified amorphous silica alumina. *Bioresource Technology*, Volume 118, pp. 374-381.
- Zhang, Y. et al., 2019. Gasification technologies and their energy potentials. *Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches Elsevier*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64200-4.00014-1>, pp. 193-206.
- Zhou, L. et al., 2013. Catalytic pyrolysis of rice husk by mixing with zinc oxide: characterization of bio-oil and its rheological behavior.. *Fuel Processing Technology*, Volume 106, pp. 385-391.
- Zing, X. et al., 2013. Evaluation of CO<sub>2</sub> gasification reactivity of different coal rank chars by physicochemical properties. *Energy Fuels*, 27(12), pp. 7287-7293.
- Ανδρίτσος, Ν., 2008. *Ενέργεια & Περιβάλλον, Διδακτικές Σημειώσεις*. Βόλος: Τμ. Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
- Βάμβουκα, Δ., 2002. *Αντιρυπογόνο Χρήση Γαιανθράκων Τεχνολογίες αξιοποίησης γαιανθράκων χαμηλής τάξης*. s.l.:Εκδ. Ίων, ISBN 960-411-189-2.
- Βάμβουκα, Δ., 2002. *Εξευγενισμός Γαιανθράκων*. Χανιά: Διδακτικές σημειώσεις, Τμήμα ΜΗΧΟΠ, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Βάμβουκα, Δ., 2009. *Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον*. s.l.:Εκδόσεις Τζιόλα.
- ΔΕΗ, 2020. *Σχέδιο δίκαιης αναπτυξιακής μετάβασης λιγνιτικών περιοχών*, Αθήνα: Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας, <http://www.opengov.gr/minenv/?p=11201>.
- Ε.Ε., 2008. *Ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές για βιώσιμη αγροτική ανάπτυξη. Σημαντικές δυνατότητες συνεργιών που παραμένουν εν πολλοίς αναξιοποίητες*, s.l.: Υπηρεσία Εκδόσεων της Ε.Ε..
- EIA, 2019. *International Energy Outlook 2019*, s.l.: U.S. Energy Information Administration.
- IEA, 2019. *World Energy Balances, 1970–2016*, Paris: International Energy Agency .

Μπασιάς, Ι., 2020. Η Σχέση Αύξησης Πληθυσμού και Κατανάλωσης Ενέργειας. *Energia.gr*, 19 Νοέμβριος.

Τεφτίκη, Α., 2020. Πειραματική διερεύνηση της δυνατότητας δέσμευσης του CO<sub>2</sub> από συστήματα καύσης για αεριοποίηση αγροτικών και δασικών υπολειμμάτων με βιομηχανικά απόβλητα, Διπλωματική Εργασία. Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης.

## Κεφάλαιο 3 Πειραματικό μέρος

### 3.1. Προέλευση Δειγμάτων και Προεπεξεργασία

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία ήταν:

- 2 λιγνίτες
- 4 είδη βιομάζας, όπως υπολείμματα εκκοκισμού βάμβακος, πευκοβελόνες, στέμφυλα και στελέχη ηλίανθου.

Η προέλευση των δειγμάτων παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.1

Πίνακας 3.4: Προέλευση δειγμάτων

Δείγμα	Σύμβολο	Προέλευση
Λιγνίτης Καρδιάς	ΛΚ	Λιγνιτωρυχεία του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας, Δυτικής Μακεδονίας
Λιγνίτης Αχλάδας	ΛΑ	Λιγνιτωρυχεία του Λιγνιτικού Κέντρου Φλώρινας, Δυτικής Μακεδονίας
Υπολείμματα εκκοκισμού βάμβακος	BAM	Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΚΑΠΕ).
Στέμφυλα	ΣΤΕ	Μονάδα παραγωγής κρασιού και τσικουδιάς, η οποία βρίσκεται στο Καλαμίτσι Αποκορώνου Χανίων.
Πευκοβελόνες	ΠΕΒ	Πευκοδάσος που βρίσκεται στην περιοχή των Χανίων.
Στελέχη Ηλίανθου	ΗΛΙ	Εταιρεία Πέττας Α.Ε., Πάτρα.

#### 3.1.1 Προετοιμασία δειγμάτων

Η κοκκομετρία των δειγμάτων επιλέχθηκε να είναι στα  $-500\mu\text{m}$  (Εικόνα 3.1), συνεπώς μετά την άλεση ακολούθησε κοσκίνιση στο αντίστοιχο κόσκινο. Οι λιγνίτες αλέστηκαν σε σπαστήρα σιαγόνων τύπου Pulverisette 1 της εταιρίας Fritsch και στη συνέχεια σε σφαιρόμυλο τύπου “Sepor Inc”. Τα δείγματα βιομάζας που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αλέστηκαν σε μαχαιρόμυλο τύπου Pulverisette 15, της εταιρίας Fritsch (Εικόνα 3.2). Η λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων έγινε με διαχωριστή “Jones”. Προκειμένου να εκτελεστούν τα πειράματα, εκτός από τη χρήση μεμονωμένων δειγμάτων (ηλίανθος, πεύκο, βαμβάκι, στέμφυλα), χρησιμοποιήθηκαν και μίγματα για κάθε είδος βιομάζας με λιγνίτες. Τα δείγματα που προέκυψαν, δημιουργήθηκαν από την ανάμιξη με τους λιγνίτες κάθε είδους βιομάζας.



Εικόνα 3.1: Κόσκινα -500 $\mu$ m



Εικόνα 3.2: Μαχαιρόμυλος τύπου Pulverisette 15



### 3.2. Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση – Ανάλυση Τέφρας

#### 3.2.1 Προσδιορισμός υγρασίας

Χρησιμοποιήθηκε αντιπροσωπευτικό δείγμα 2 g, το οποίο ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό και θερμάνθηκε για 2 ώρες στους 110 °C, όπως προκύπτει και από τα πρότυπα ASTM E871. Ακολούθως, το δείγμα παρέμεινε για περίπου 30 min σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έως ότου απέκτησε θερμοκρασία περιβάλλοντος και κατόπιν ζυγίστηκε ξανά. Κατόπιν υλοποίησης της διαδικασίας αυτής σε όλα τα δείγματα, προέκυψε η υγρασία του καθενός από την παρακάτω σχέση:

$$\text{Υγρασία (\%)} = \left[ \frac{W_{\text{αρχ}} - W_{\text{τελ}}}{W_{\text{αρχ}}} \right] * 100 \quad (3.1)$$

Όπου:

W<sub>αρχ</sub>: το αρχικό βάρος του δείγματος στους 110 °C (σε g)

W<sub>τελ</sub>: το τελικό βάρος του δείγματος μετά την ξήρανση (σε g)

#### 3.2.2 Προσδιορισμός τέφρας

Ο προσδιορισμός της τέφρας πραγματοποιήθηκε κατά τα πρότυπα EN 14775 για τα υλικά βιομάζας και ASTM D1102-84 για τον λιγνίτη, σύμφωνα με τα οποία για κάθε ξηρό δείγμα (110 °C) κάηκε σε θερμοκρασία 600 °C και 950 °C, αντίστοιχα. Έπειτα, η τέφρα που παράχθηκε μεταφέρθηκε σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έως ότου να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα ζυγίστηκε ξανά. Ο υπολογισμός της τέφρας δίνεται από τη σχέση:

$$\text{Τέφρα (\% επί ξηρού)} = \left[ \frac{W_{600}}{W_{110}} \right] * 100 \quad (3.2)$$

Όπου:

W<sub>110</sub>: το αρχικό βάρος του δείγματος (σε g)

W<sub>600</sub>: το βάρος του ξηρού δείγματος στους 600 °C (σε g).

#### 3.2.3 Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Προκειμένου να προσδιοριστούν τα πτητικά συστατικά, διενεργήθηκαν πειράματα πυρόλυσης με χρήση θερμοζυγού TGA - 6 της εταιρίας Perkin Elmer. Αντιπροσωπευτική ποσότητα (περίπου 15 mg) από κάθε δείγμα τοποθετήθηκε στον υποδοχέα του θερμοζυγού. Η θερμοκρασία αυξήθηκε σταδιακά μέχρι τους 110 °C, όπου παρέμεινε για 15 min έως ότου το δείγμα έχασε όλη του την υγρασία. Εν συνεχεία, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 950 °C, όπου και παρέμεινε για 10 min. Σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο υπολογίστηκε το ποσοστό των πτητικών συστατικών για κάθε ξηρό δείγμα:

$$\text{Πτητικά (\% επί ξηρού)} = \left[ \frac{(W_{110} - W_{950})}{W_{110}} \right] * 100 \quad (3.3)$$

Όπου:

W<sub>110</sub>: το βάρος του δείγματος στους 110°C, (μετά την απώλεια της υγρασίας του σε mg)

$W_{950}$ : το τελικό βάρος του δείγματος στους 950°C (σε mg)

### 3.2.4 Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα

Από την παρακάτω σχέση προκύπτει το ποσοστό του μόνιμου άνθρακα για κάθε δείγμα επί ξηρού:

$$\text{Μόνιμος άνθρακας (\%)} = 100 - \text{τέφρα (\%)} - \text{πτητικά (\%)} \quad (3.4)$$

### 3.2.5 Στοιχειακή ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση περιλαμβάνει τον προσδιορισμό άνθρακα (C), υδρογόνου (H), αζώτου (N), θείου (S) και οξυγόνου (O). Ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων C,H,N,S έγινε με τη χρήση του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή, τύπου Flash 2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific (Εικόνα 3.3), στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.



Εικόνα 3.3: Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής Flash 2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific [www.pragolab.cz]

Το ποσοστό του οξυγόνου υπολογίστηκε από τη διαφορά των ποσοστών των C, H, N, S και της τέφρας επί ξηρού, από το 100:

$$\text{O (\% επί ξηρού)} = 100 - [\text{C(\%)} + \text{H(\%)} + \text{N(\%)} + \text{S (\%)} + \text{τέφρα (\%)}] \quad (3.5)$$

Η σχέση αυτή ισχύει με την παραδοχή ότι στα δείγματα είτε δεν περιέχονταν ποσότητες άλλων στοιχείων, είτε οι ποσότητες αυτές ήταν αμελητέες.

### 3.2.6 Προσδιορισμός Θερμογόνου Δύναμης

Ο προσδιορισμός της ανώτερης θερμογόνου δύναμης έγινε με τη χρήση της παρακάτω συσχέτισης (Demirbas, 2010):

$$\text{HHV} = [(33,5 (\text{C}) + 142,3 (\text{H}) - 15,4 (\text{O}) - 14,5 (\text{N})) \times 10^{-2} (\text{MJ/Kg})] \quad (3.6)$$

όπου C, H, O, N: οι ποσότητες άνθρακα, υδρογόνου, οξυγόνου και αζώτου επί ξηρού άνευ τέφρας, αντίστοιχα, που υπάρχουν στο δείγμα.

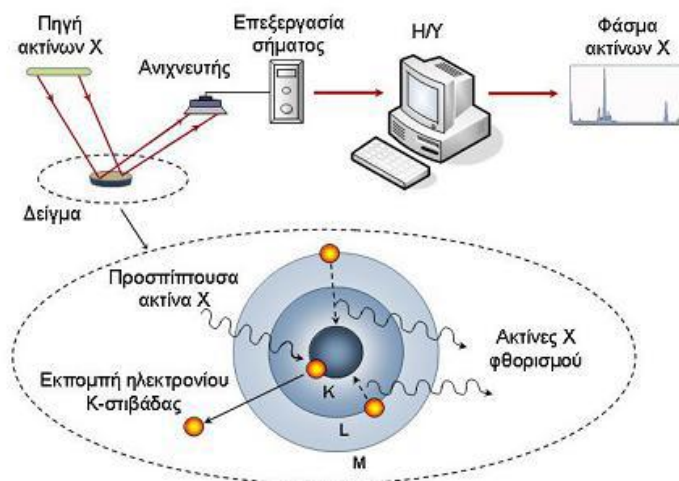
### 3.2.7 Χημική ανάλυση τεφρών με φασματομετρία ακτίνων - X φθορισμού (EDS - XRF)

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η χημική ανάλυση της τέφρας που προέκυψε, χρησιμοποιήθηκε το αυτοματοποιημένο σύστημα φασματομετρίας ακτίνων - X φθορισμού, τύπου Ranger της Bruher S2, του εργαστηρίου Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Η μέθοδος XRF είναι μία τεχνική ανάλυσης ολικού δείγματος (bulk analysis) και μη καταστροφική μέθοδος. Η διαδικασία περιλαμβάνει: Την ακτινοβολία του δείγματος (διέγερση) με μία δέσμη ακτίνων X, που προκαλεί την εκπομπή «δευτερογενών» ακτίνων X, που χαρακτηρίζονται φθορίζουσες (fluorescent). Οι ακτίνες X που εκπέμπονται είναι ανιχνεύσιμες με ανιχνευτές ενεργειακής διασποράς (Energy Dispersive Spectrometers - EDS) ή διασποράς μήκους κύματος (Wave Dispersive Spectrometers - WDS). Τα μήκη κύματος των ακτίνων X, που εκπέμπονται με αυτή τη διαδικασία, χρησιμοποιούνται για να αναγνωριστούν τα χημικά στοιχεία που υπάρχουν στο δείγμα που σκοπεύουμε να αναλύσουμε. Ο ποσοτικός προσδιορισμός γίνεται με βάση τον διαχωρισμό της ενέργειας σε κατάλληλο πολυδιάυλο αναλυτή, ενώ χρησιμοποιούνται πρότυπα δείγματα για την κατασκευή καμπύλης αναφοράς. Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων καθορίζονται από την ένταση των ακτίνων X. Το βάθος του δείγματος που αναλύεται έχει εύρος από 1 mm (ή και λιγότερο) έως και 1 cm. Το βάθος εξαρτάται από την ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτίνων X και από τη σύσταση του δείγματος. Τα στοιχεία που συνήθως αναλύονται είναι από το Na μέχρι το U (για  $z > 20$ ), ενώ είναι δυνατόν ν' ανιχνευτούν και ελαφρύτερα στοιχεία, δηλαδή από το B έως το F.

Η ομοιογένεια του δείγματος είναι σημαντικός παράγοντας για την ποιότητα της ανάλυσης. Η ξήρανση των δισκίων είναι απαραίτητη εφόσον το ποσοστό υγρασίας ανέρχεται σε 20%, λόγω των αλλαγών που προκαλούνται στη μήτρα του δείγματος.

Η γεωμετρία του φασματόμετρου ακτίνων-X απεικονίζεται σχηματικά στην Εικόνα 3.4.



Εικόνα 3.4: Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF. (Ιωαννίδης, 2002)

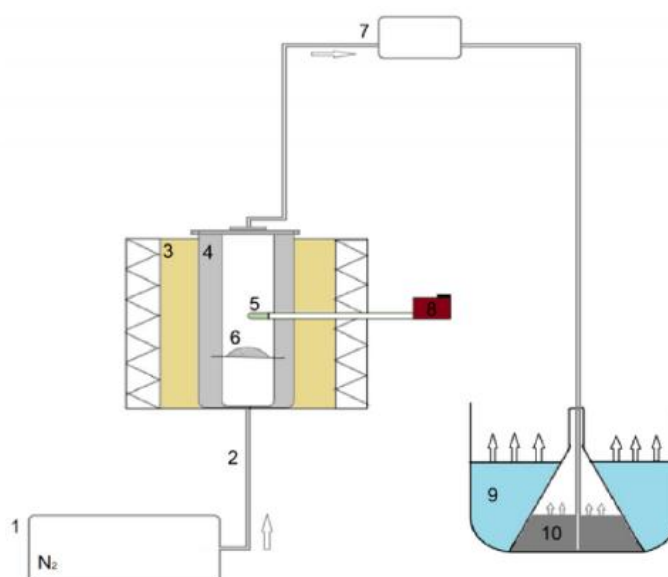
## 3.3. Πυρόλυση Βιομαζικών Υλικών

### 3.3.1 Εξοπλισμός

Τα πειράματα για την πυρόλυση των υλικών βιομάζας πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Ο μηχανολογικός εξοπλισμός που πραγματοποιήθηκε ήταν αντιδραστήρας πυρόλυσης σταθερής κλίνης.

Η σταθερή κλίνη, αποτελείται από έναν κυλινδρικό αντιδραστήρα εσωτερικής διαμέτρου 7cm και ύψους 13cm κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα, που σφραγίζεται με καπάκι και ειδική πυράντοχη φλάντζα. Η συσκευή φέρει δύο οπές. Στην πρώτη συνδέεται ο σωλήνας εισόδου αέριου αζώτου, ενώ στη δεύτερη το αντίστοιχο του θερμοστοιχείου, για να υπάρχει διαρκής έλεγχος της εσωτερικής θερμοκρασίας της κλίνης και των επιμέρους θερμοκρασιών της (στη βάση του αντιδραστήρα πυρόλυσης και στο μέσον). Στο καπάκι υπάρχει μια οπή που εξυπηρετεί στη διαφυγή των πτητικών συστατικών, τα οποία απομακρύνονται μέσω ενός μεταλλικού σωλήνα εξόδου, ο οποίος με τη σειρά του είναι συνδεδεμένος με ένα πλαστικό σωλήνα. Τα επί μέρους τμήματα του εξοπλισμού παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.5.



1. Βάνα φέροντος αερίου  $N_2$ .
2. Σωλήνας εισόδου του αδρανούς αερίου  $N_2$ .
3. Φούρνος.
4. Αντιδραστήρας πυρόλυσης ή αυτόκλειστο κελί.
5. Θερμοστοιχείο.
6. Δείγμα που υπόκειται σε πυρόλυση.
7. Σωλήνας εξόδου των παραγόμενων καπναερίων.
8. Ρυθμιστής θερμοστοιχείου.
9. Παγόλουτρο
10. Διάλυμα ισοπροπανόλης, όπου διαλύονται τα βαρέα ή συμπυκνώσιμα πτητικά συστατικά.

Εικόνα 3.5: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την πυρόλυση των δειγμάτων

### 3.3.2 Πειραματική διαδικασία πυρόλυσης των βιομαζικών υλικών

Η πειραματική διαδικασία της πυρόλυσης των βιομαζικών υλικών περιλάμβανε τα κάτωθι βήματα (Εικόνα 3.6):

**Βήμα 1:** Η βιομάζα τοποθετήθηκε σε μία διάτρητη επιφάνεια επάνω σε μεταλλική βάση εντός του αντιδραστήρα. Η ποσότητα της βιομάζας που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία ήταν περίπου 15-20 gr.

**Βήμα 2:** Ο αντιδραστήρας σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε μέσα στο φούρνο. Το αέριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν άζωτο και η εισαγωγή του έγινε με ρύθμιση και εξασφάλιση σταθερής ροής με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού ροόμετρου, στα 200 mL/min, ώστε να επιτευχθούν συνθήκες σταθερής κλίνης μέσα στον αντιδραστήρα.

**Βήμα 3:** Ο αντιδραστήρας συνδέθηκε με αγωγό συνεχούς ροής αζώτου για 30min, για την επικράτηση συνθηκών απουσίας οξυγόνου. Μετά το πέρας των 30min, ο πλαστικός σωλήνας εξόδου των αερίων βυθίστηκε σε διάλυμα ισοπροπανόλης, που χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης των συμπυκνώσιμων συστατικών, ευρισκόμενη εντός παγόλουτρου.

**Βήμα 4:** Διαδικασία της πυρόλυσης με την εισαγωγή του αντιδραστήρα εντός του θερμοπρογραμματιζόμενου κλιβάνου, ο οποίος είχε τεθεί σε λειτουργία για προκαθορισμένη θερμοκρασία με ρυθμό αύξησης 10°C/min. Όταν η θερμοκρασία έφτασε την τελική της τιμή των 600°C, παρέμεινε σταθερή για χρόνο παραμονής 30min, μέχρι το σβήσιμο του φούρνου.

**Βήμα 5:** Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας της πυρόλυσης, τα τελικά εξανθρακώματα απομακρύνονταν από τον αντιδραστήρα για περαιτέρω χρήση.



Εικόνα 3.6: Φούρνος πυρόλυσης και επί μέρους εξοπλισμός

### 3.4 Αεριοποίηση λιγνιτών, βιο-εξανθρακωμάτων και μιγμάτων

#### 3.4.1 Περιγραφή εξοπλισμού

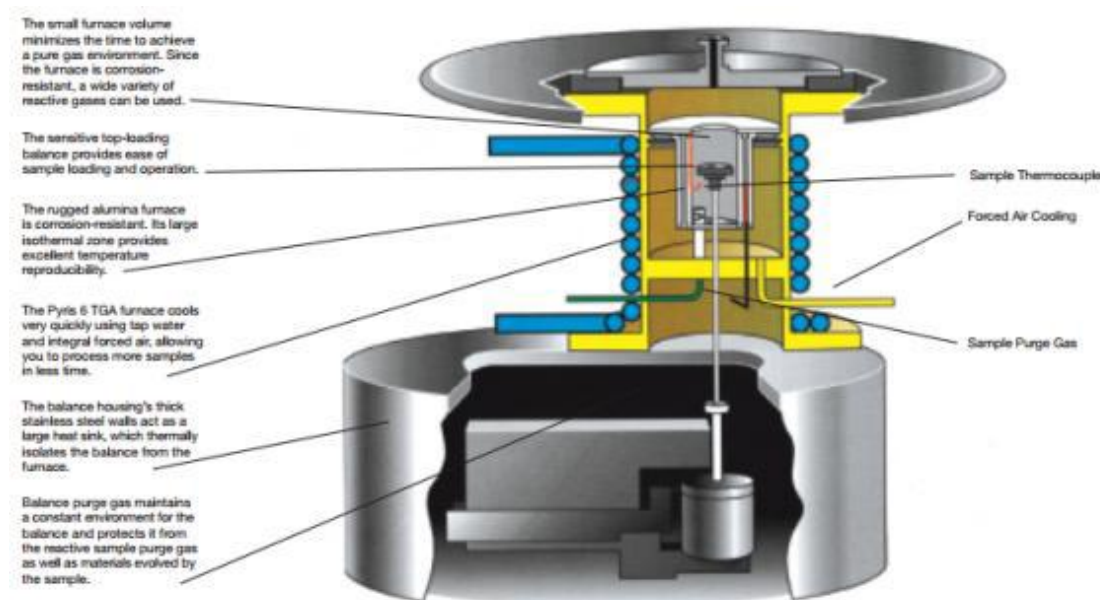
Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της αεριοποίησης, βασική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε είναι ο θερμοβαρυτομετρικός ζυγός TGA-6 της Perkin Elmer, που βρίσκεται στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων και κατατάσσεται στις διατάξεις κάθετης στήριξης (top loading), στις οποίες ο δειγματοφορέας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

Ο θερμοζυγός αποτελείται από τα κάτωθι μέρη (Εικόνα 3.7) και (Εικόνα 3.8):

- το σύστημα θέρμανσης,
- το σύστημα ψύξης,
- το σύστημα παροχής ισχύος και
- το σύστημα μέτρησης σήματος.

Η συσκευή αυτή καταγράφει τη μεταβολή της μάζας του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή/και του χρόνου. Το εύρος της θερμοκρασιακής κλίμακας λειτουργίας του

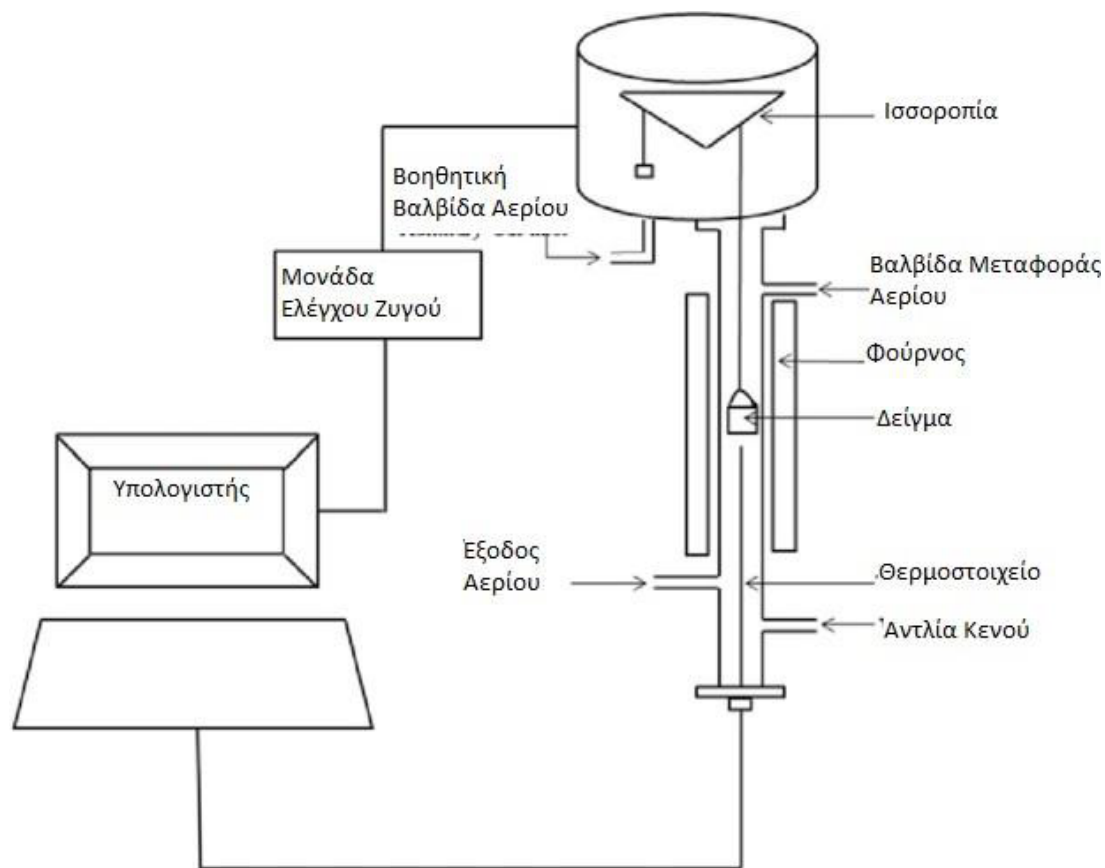
είναι 0 -1000°C, ενώ ο ρυθμός θέρμανσης μπορεί να τεθεί από 0 - 100°C/min. Η επικοινωνία του θερμοζυγού με την μονάδα Η/Υ επιτυγχάνεται μέσω του λογισμικού PYRIS, προκειμένου για την επίτευξη θερμοκρασιακού προγραμματισμού των πειραμάτων, αλλά και την καταγραφή και φύλαξη των αποτελεσμάτων της θερμικής διεργασίας σε μορφή διαγραμμάτων. Στα γραφήματα απεικονίζεται η μάζα (TG καμπύλες) και ο ρυθμός μεταβολής της μάζας (DGT καμπύλες) του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου ανάλυσης.



Εικόνα 3.7: Τα κύρια μέρη της συσκευής του θερμοζυγού

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.





Εικόνα 3.8: Διάγραμμα της συσκευής του θερμοζυγού (Αυγουστίδης - Μέρμανος, 2019)

Τα αέρια που εισέρχονται στο θερμοζυγό μπορεί να είναι αέρας, άζωτο, ευγενές αέριο (ήλιο, αργό) κι άλλα αέρια, ανάλογα με το είδος της θέρμανσης που θέλουμε να πραγματοποιηθεί. Στην παρούσα διπλωματική, χρησιμοποιήθηκε διοξείδιο του άνθρακα για τις διεργασίες αεριοποίησης.

### 3.4.2 Πειραματική διαδικασία και επεξεργασία δεδομένων

Σε αυτό το στάδιο των πειραμάτων, το εξανθράκωμα που ελήφθη από την πυρόλυση σε σταθερή κλίση αεριοποιήθηκε στο θερμοζυγό. Για την εκτέλεση του πειράματος επιλέχθηκαν δείγματα με κοκκομετρία κάτω από 200μm, για την αποφυγή φαινομένου μεταφοράς μάζας και θερμότητας, ενώ η ποσότητα που εισήχθη στον δειγματοφορέα του θερμοζυγού ήταν 20mg.

Αρχικά έγινε τοποθέτηση της άδειας κεραμικής κάψας μέσα στο φούρνο και μηδενισμός του ηλεκτρονικού μικροζυγού. Εν συνεχεία, τοποθετήθηκε ποσότητα του κάθε δείγματος στην κάψα και έγινε ζύγιση αυτού. Ακολούθησε προγραμματισμός της μονάδας ελέγχου του θερμοζυγού με τις κατάλληλες παραμέτρους του πειράματος, που περιλαμβάνουν την αρχική θερμοκρασία, τον ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας, την τελική θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής στη θερμοκρασία αντίδρασης

Μετά την εισαγωγή του, το κάθε δείγμα παρέμεινε σε θερμοκρασία 30°C για 1 min σε ροή αζώτου 35 mL/ min και στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 110°C, όπου και παρέμεινε για 15 min, προκειμένου το δείγμα να απαλλαγεί από την υγρασία. Εν συνεχεία, η θερμοκρασία αυξήθηκε έως τους 600°C, ενώ σε αυτές τις συνθήκες χρησιμοποιήθηκε άζωτο ως φέρον αέριο, με ρυθμό ροής 40mL/min. Ακολούθησε αεριοποίηση, με αντιδρών αέριο το διοξείδιο του άνθρακα, κατά την οποία η θερμοκρασία από 600°C αυξήθηκε έως τους 1000°C

όπου και διατηρήθηκε για 15 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 των δειγμάτων και επαναφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, διακόπτοντας τη ροή του CO<sub>2</sub> και επαναφέροντας τη ροή του αζώτου.

Το σύστημα του θερμοζυγού, όπως περιεγράφηκε ως άνω, είναι συνδεδεμένο με H/Y και μέσω του λογισμικού Pyris εξάγονται διαγράμματα μεταβολής της μάζας σε σχέση με την θερμοκρασία (θερμογραφήματα).

Η επεξεργασία των θερμογραφημάτων περιλαμβάνει την εξαγωγή αριθμητικών αποτελεσμάτων, προκειμένου εν συνεχεία να υπολογιστούν απαραίτητοι δείκτες για τον χαρακτηρισμό της συμπεριφοράς των δειγμάτων. Οι παράμετροι παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3 5: Παράμετροι θερμογραφημάτων

Παράμετρος	Σύμβολο (μονάδα)
Θερμοκρασία στην οποία ξεκινά η αεριοποίηση	T <sub>i</sub> (°K)
Τελική θερμοκρασία	T <sub>f</sub> (°K)
Μέγιστη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης, κατά την οποία πραγματοποιείται η αντίδραση του δείγματος	T <sub>max</sub> (°K)
Μέγιστος ρυθμό της αντίδρασης ο οποίος αντιστοιχεί στην θερμοκρασία T <sub>max</sub>	R <sub>max</sub> (%/min)
Μάζα του δείγματος στους 600°C	m <sub>600°C</sub> (mgr)
Μάζα του δείγματος στους 950°C	m <sub>950°C</sub> (mgr)

Από τα δεδομένα του ως άνω Πίνακα υπολογίζονται ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης R<sub>max</sub>, η αντιδραστικότητα R<sub>f</sub> και η έκλυση CO με τις κάτωθι σχέσεις:

$$R_{\max}[\text{min}^{-1}] = \frac{R_{\max}[\frac{\text{mg}}{\text{min}}]}{m_{110}[\text{mg}]} \quad (3.7)$$

$$R_f = \frac{R_{\max}/\text{min}}{T_{\max}[\text{°C}]} \quad (3.8)$$

$$\text{Έκλυση CO} = \frac{m_{600} - m_{950}}{m_{600}} \cdot 10^e \quad (3.9)$$

## Βιβλιογραφία - Αναφορές

Demirbas, M. F. (2010). Microalgae as a feedstock for biodiesel. *Energy Educ. Sci Technol Part A*, 25, 31-43.



- Lee, J. S., & Kim, S. D. (1996). Gasification Kinetics of waste tire-char with CO<sub>2</sub> in a thermobalance reactor. *Energy*, 21(5), 343-352.
- Ringer, M., Putshe, V., & Scahill, J. (2006). «Large scale pyrolysis: a technology assessment and economic analysis.» *Technical report NREL/TP-0510-37779*. National Renewable Energy Laboratory.
- UN. (2019). *World Population Prospects*. United Nations, .
- Vamvouka, D., Salpigidou, N., Kastanaki, E., & Sfakiotakis, S. (2009). Possibility of using paper sludge in co-firing applications. *Fuel*, 88, 637-643.
- Αυγουστίδης - Μέριανος, Χ. (2019). *Επίδραση της Τεχνικής της Ελεγχόμενης Έκπλυσης στη Θερμική Συμπεριφορά και Λειτουργία των Κλιβάνων Κατά την Συν-καύση Λιγνιτών και Βιομαζικών Υλικών* (Πολυτεχνείο Κρήτης εκδ.). Πτυχιακή Εργασία: ΜΗΧΟΠ.
- Ιωαννίδης , Κ. (2002). *Μονάδα Φασματοσκοπίας Ακτίνων-Χ Φθορισμού (XRF), Εργαστήριο Πυρηνικής Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων*. Ανάκτηση από [http://old.uoi.gr/services/lab-net/net-web/XRF\\_gr.pdf](http://old.uoi.gr/services/lab-net/net-web/XRF_gr.pdf)
- Κανελλόπουλος, Χ. (2019). *Περιβαλλοντική και Εφαρμοσμένη Γεωχημεία*. Πανεπιστήμιο Πατρών: Τμήμα Γεωλογίας.
- Μπραϊμάκης, Κ. (2013). *Οικονομοτεχνική μελέτη ταχείας πυρόλυσης για παραγωγή βιοελαίου ως ενεργειακού φορέα μεταφοράς βιομάζας σε βιδυλιστήρια (Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ εκδ.)*. Αθήνα: Διπλωματική Εργασία.
- Παζάρα, Ε. (2014). *Πυρόλυση και αεριοποίηση διαφόρων τύπων βιομάζας. Κινητική μελέτη, χαρακτηρισμός αερίων προϊόντων και τεφρών* (Πολυτεχνείο Κρήτης εκδ.). Χανιά: Μεταπτυχιακή Εργασία ΜΗΧΟΠ.

## Κεφάλαιο 4 Αποτελέσματα

### 4.1. Χαρακτηρισμός αρχικών δειγμάτων

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

#### 4.1.1 Προσεγγιστική ανάλυση δειγμάτων

Η προσεγγιστική ανάλυση υλοποιήθηκε με την μεθοδολογία που αναλύεται στο Κεφάλαιο 3 (Ενότητα 3.2) και παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1:

Πίνακας 4.1: Προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	Υγρασία (%)	Πτητικά (%) επί ξηρού	Μόνιμος Άνθρακας (%) επί ξηρού	Τέφρα (%) επί ξηρού) 600° C
Λιγνίτης Καρδιάς (ΛΚ)	13.0	43.6	23.1	33.3
Λιγνίτης Αχλάδας (ΛΑ)	10.0	36.4	27.5	36.1
Υπολείμματα Βάμβακος (ΒΑΜ)	9.7	75.4	15.7	8.9
Στέμφυλα (ΣΤΕ)	7.0	72.1	13.2	14.7
Πευκοβελόνες (ΠΕΒ)	4.2	76.7	17.4	5.9
Ηλίανθος (ΗΛΙ)	7.4	73.0	20.0	7.0

Από την προσεγγιστική ανάλυση παρατηρείται πως το μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας αντιστοιχεί στο Λιγνίτη Καρδιάς (13%), ενώ το χαμηλότερο στις πευκοβελόνες (4.2%). Όπως παρατηρείται, τα δείγματα βιομάζας έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά από τους λιγνίτες, πράγμα που σημαίνει πως οι βιομάζες αναφλέγονται και καίγονται ευκολότερα, καθώς τα πτητικά συστατικά συνεισφέρουν στην θερμογόνο δύναμη του καυσίμου. Τα ποσοστά τέφρας στα βιομαζικά υλικά κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα από τους λιγνίτες. Το χαμηλό ποσοστό τέφρας σε συνδυασμό με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε πτητικά καθιστούν τη βιομάζα καλύτερης ποιότητας καύσιμο σε σχέση με τον λιγνίτη. Τέλος, παρατηρείται χαμηλότερο ποσοστό μονίμου άνθρακα στις βιομάζες σε σχέση με τους λιγνίτες.

#### 4.1.2 Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζεται η στοιχειακή ανάλυση και ο υπολογισμός της Θερμογόνου Δύναμης (HHV) του κάθε δείγματος, όπως υπολογίστηκε ακολουθώντας την μεθοδολογία που παρουσιάζεται στις Ενότητες 3.2.5 και 3.2.6.

Πίνακας 4.2: Στοιχειακή ανάλυση & θερμογόνο δύναμη των δειγμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	C	H	N	S	O	Τέφρα	HHV (MJ/kg)
Λιγνίτης Καρδιάς (ΛΚ)	36.0	2.9	1.2	0.7	25.9	33.3	18.0
Λιγνίτης Αχλάδας (ΛΑ)	27.3	2.1	0.6	1.10	32.8	36.1	10.9
Υπολείμματα Βάμβακος (ΒΑΜ)	41.5	6.0	1.1	0.24	42.3	8.9	17.8
Στέμφυλα (ΣΤΕ)	49.4	6.5	2.6	0.45	26.4	14.7	25.7
Πευκοβελόνες (ΠΕΒ)	47.7	6.8	0.2	0.07	39.3	5.9	21.1
Ηλίανθος (ΗΛΙ)	43.4	6.3	2.6	0.18	40.6	7.0	18.5

Το ποσοστό του άνθρακα στα δείγματα κυμαίνεται στα ίδια περίπου επίπεδα, εκτός από το Λιγνίτη Αχλάδας που έχει χαμηλότερο. Σχετικά με το ποσοστό του υδρογόνου, τα βιομαζικά υλικά έχουν μεγαλύτερο ποσοστό από τους λιγνίτες. Όσον αφορά στο άζωτο, στα βιομαζικά υλικά στέμφυλα και ηλίανθο η ποσοστιαία τιμή του αζώτου υπερβαίνει το 2%. Αυτή η τιμή θεωρείται οριακή για την πιθανότητα εκπομπών ενώσεων αζώτου σε θερμικές διεργασίες (πυρόλυση, καύση). Τα ποσοστά του θείου κυμαίνονται σε χαμηλές τιμές, έτσι δεν αναμένεται να δημιουργηθούν προβλήματα εκπομπών.

Η μέγιστη θερμογόνο δύναμη αντιστοιχεί στα στέμφυλα εξαιτίας της υψηλότερης περιεκτικότητάς τους σε άνθρακα, και υδρογόνο και της χαμηλότερης περιεκτικότητας σε οξυγόνο. Ο άνθρακας και το υδρογόνο συνεισφέρουν θετικά στη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου, σε αντίθεση με την τέφρα και το οξυγόνο.

Πίνακας 4.3: Χημική ανάλυση τεφρών (%)

Οξείδια μετάλλων (%)											
Δείγμα	CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O
ΛΚ	51.3	19.1	0.5	4.5	11.0	7.6	4.0	0.9	0.6	0.0	0.5
ΛΑ	6.8	53.8	0.3	11.6	13.2	8.9	0.1	3.7	1.4	0.1	0.1

Οι βασικές διαφορές που παρατηρούμε στον Πίνακα 4.3, είναι αρχικά η μεγάλη διαφορά που υπάρχει σε ασβέστιο στον Λιγνίτη Καρδιάς, σε σχέση με τον Λιγνίτη Αχλάδας. Ενώ, στον Λιγνίτη Αχλάδας παρατηρούμε ότι το πυρίτιο βρίσκεται σε πολύ μεγαλύτερη ποσότητα. Τέλος, το ποσοστό σιδήρου στον Λιγνίτη Αχλάδας είναι τρεις φορές σχεδόν μεγαλύτερο από τον Λιγνίτη Καρδιάς.

## **4.2 Αναλύσεις Εξανθρακωμάτων Πυρόλυσης**

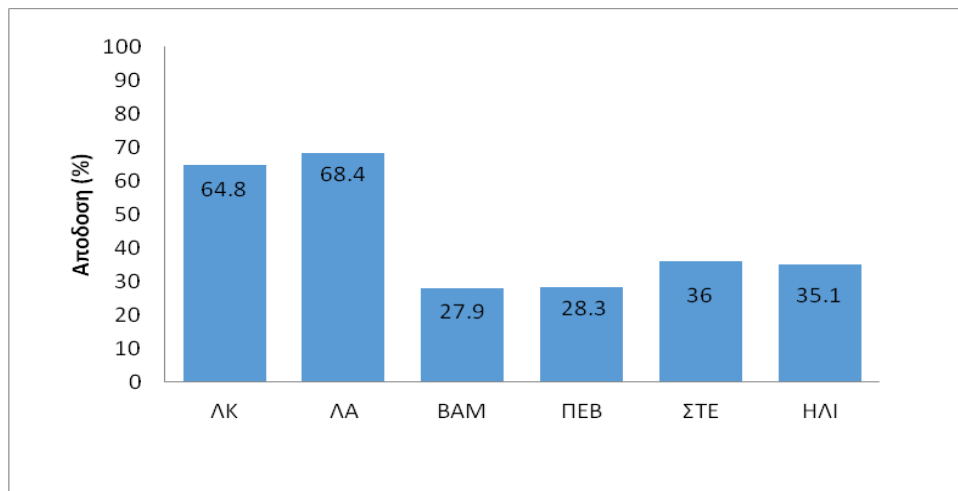
### **4.2.1 Απόδοση σε προϊόντα πυρόλυσης**

Στο Σχήμα 4.1 που ακολουθεί φαίνεται η επί της % απόδοση σε εξανθράκωμα, έλαιο και αέριο στους 600°C, όπως προέκυψαν από την πυρόλυση των μεμονωμένων δειγμάτων, με την διαδικασία που περιγράφεται στην Ενότητα 3.3 της εργασίας.

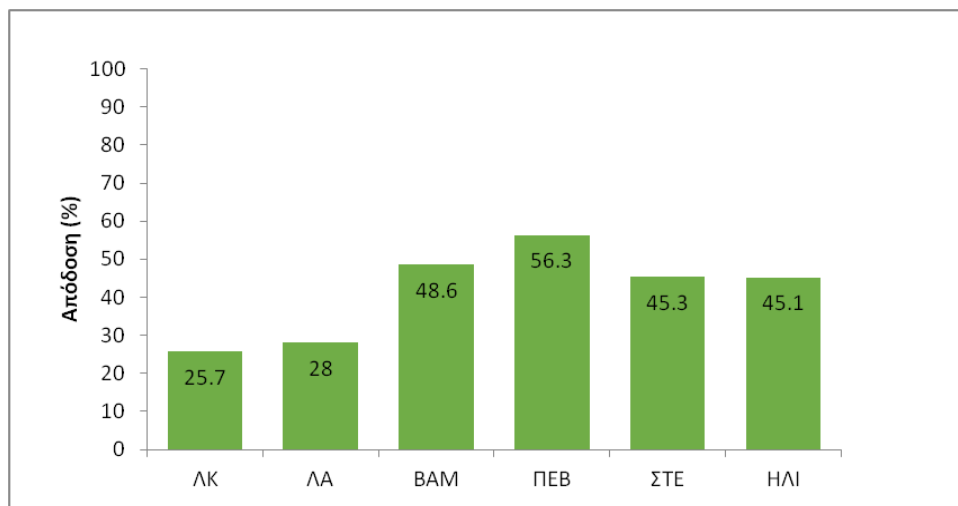
Στα Σχήματα 4.2 και 4.3 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα ιστογράμματα των μιγμάτων του Λιγνίτη Καρδιάς και Λιγνίτη Αχλάδας με τα βιομαζικά υλικά. Στον Πίνακα Π1 στο Παράρτημα 4.2 παρουσιάζονται αναλυτικά τα ποσοστά.

Όσον αφορά στα μεμονωμένα δείγματα, την μεγαλύτερη απόδοση σε εξανθράκωμα παρουσιάζει ο Λιγνίτης Αχλάδας (68.4%) και την μικρότερη το βαμβάκι (27.9%), την μεγαλύτερη απόδοση σε έλαιο παρουσιάζουν οι πευκοβελόνες (56.3%) και την μικρότερη ο Λιγνίτης Καρδιάς, (25.7%) ενώ την μεγαλύτερη απόδοση σε αέριο παρουσιάζει το βαμβάκι (23.4%) και την μικρότερη ο Λιγνίτης Αχλάδας (3.6%).

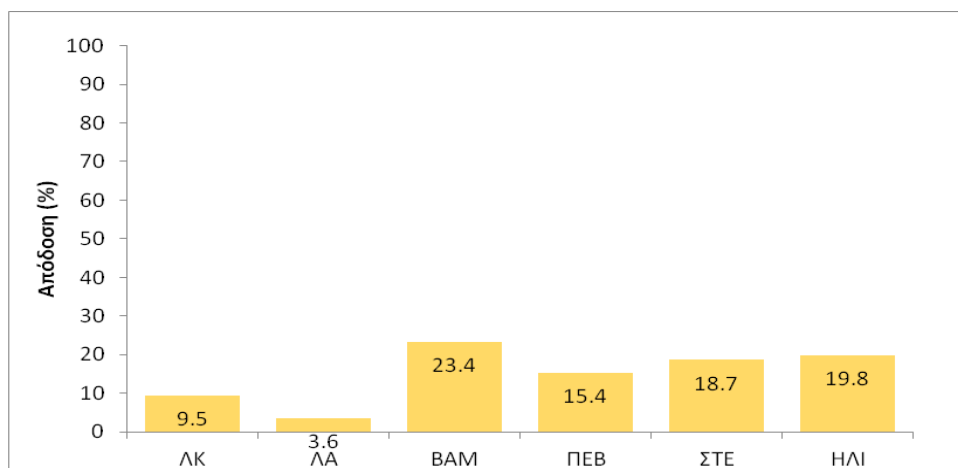
Όσον αφορά στα μίγματα του Λιγνίτη Καρδιάς και Λιγνίτη Αχλάδας (Σχήμα 4.2 και 4.3) με τα βιομαζικά υλικά, την μεγαλύτερη απόδοση σε εξανθράκωμα παρουσιάζει το μίγμα Λιγνίτης Αχλάδας με στέμφυλα (58.7%) και την μικρότερη το μίγμα με το βαμβάκι (53.7%), την μεγαλύτερη απόδοση σε έλαιο παρουσιάζει το μίγμα Λιγνίτη Αχλάδας με πευκοβελόνες (36.5%) και την μικρότερη με τον ηλίανθο (31.5%), ενώ την μεγαλύτερη απόδοση σε αέριο παρουσιάζει το μίγμα με το βαμβάκι (13.7%) και την μικρότερη με τις πευκοβελόνες (7.1%).



(α)

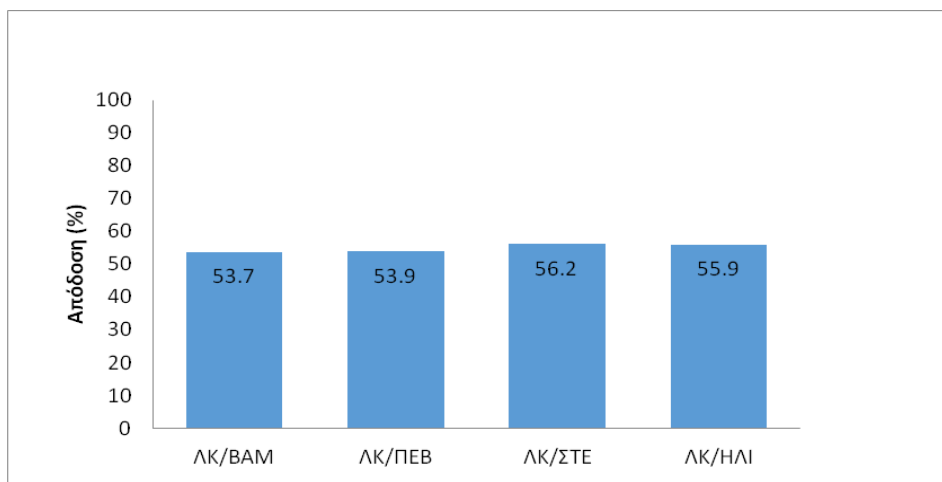


(β)

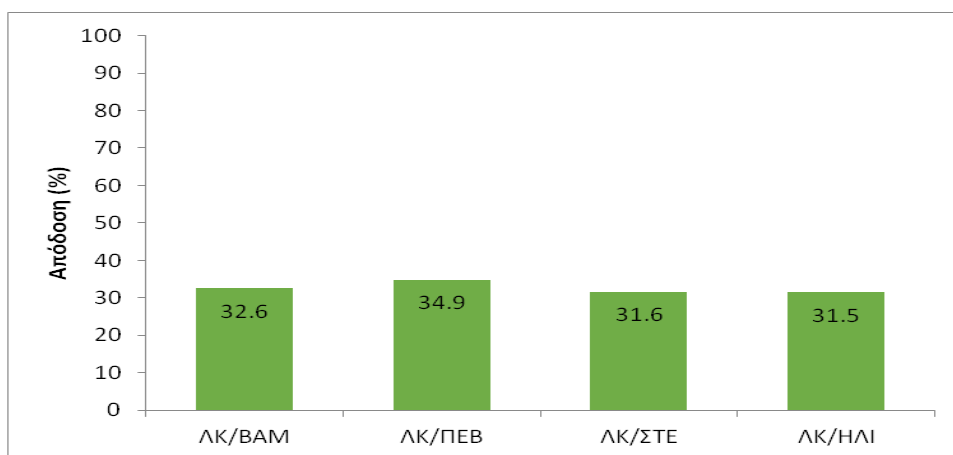


(γ)

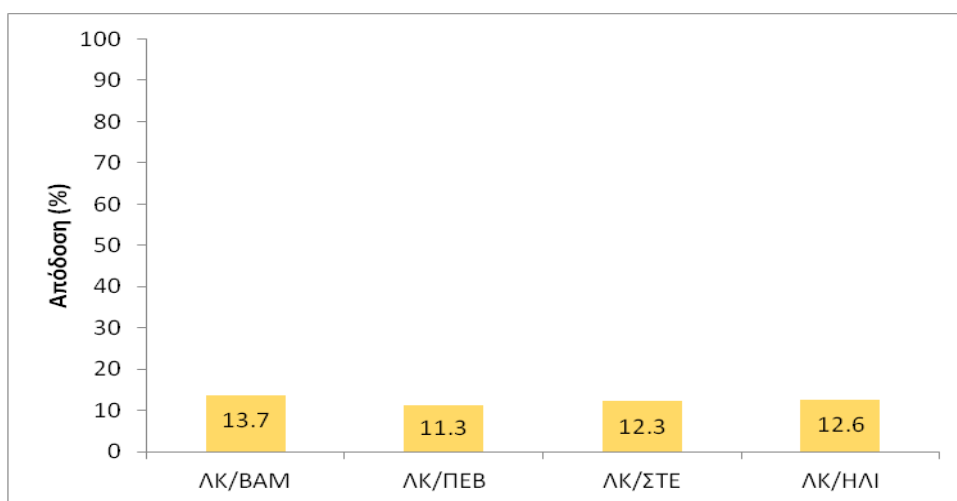
Σχήμα 4.1: Απόδοση (%) σε προϊόντα πυρόλυσης (α) εξανθρακωμάτων, (β) ελαίων και (γ) αερίων μεμονωμένων δειγμάτων



(α)

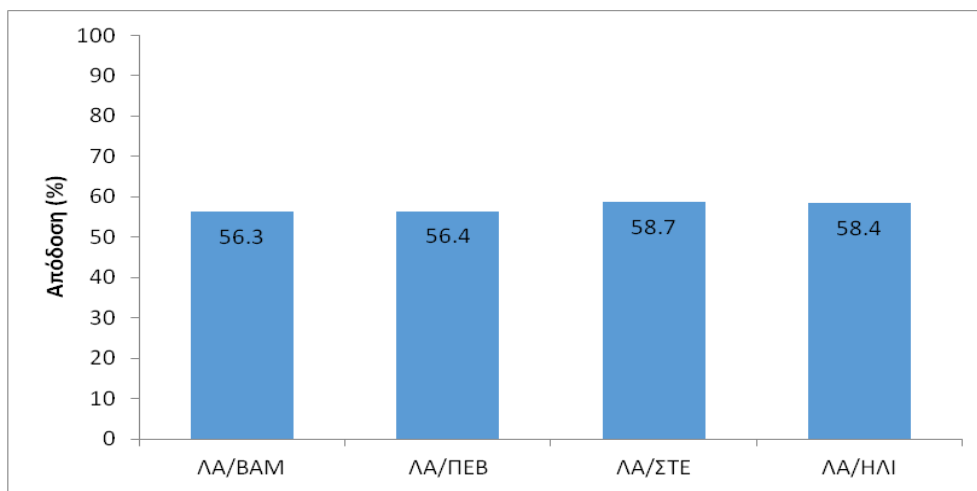


(β)

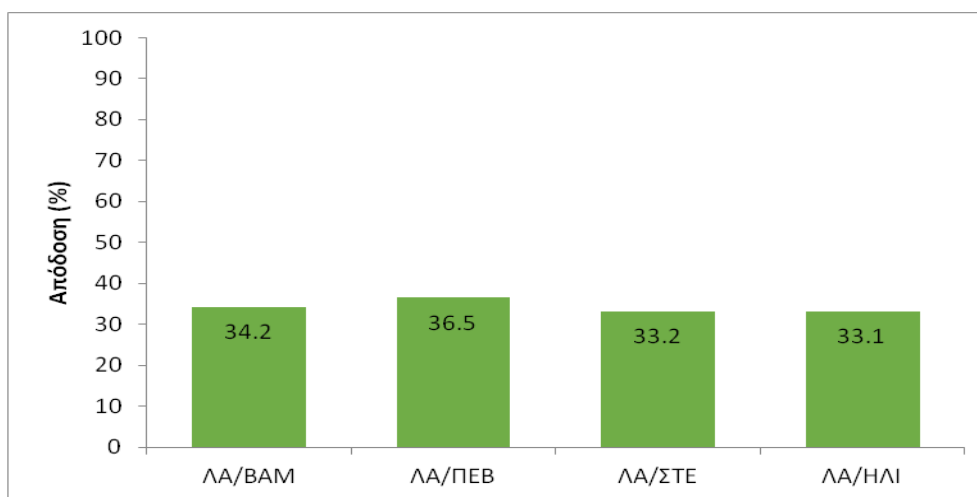


(γ)

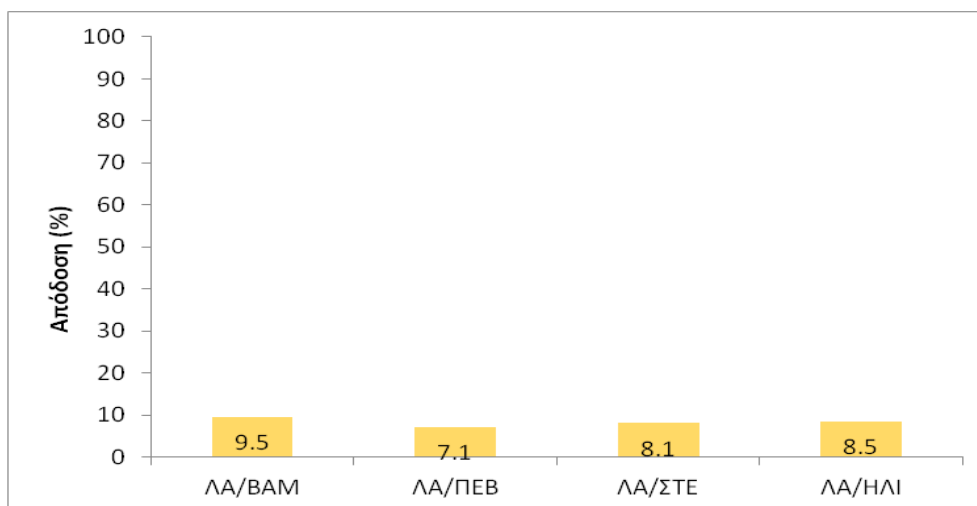
Σχήμα 4.2: Απόδοση (%) σε προϊόντα πυρόλυσης (α) εξανθρακωμάτων, (β) ελαίων και (γ) αερίων των μιγμάτων με Λιγνίτη Καρδιάς



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 4.3: Απόδοση (%) σε προϊόντα πυρόλυσης (α) εξανθρακωμάτων, (β) ελαίων και (γ) αερίων των μιγμάτων με Λιγνίτη Αχλάδας

#### 4.2.2 Φυσικοχημικές και χημικές αναλύσεις εξανθρακωμάτων

Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται η στοιχειακή ανάλυση, καθώς και η θερμογόνο δύναμη των εξανθρακωμάτων. Από τον Πίνακα παρατηρούμε ότι η αύξηση C και H αυξάνουν την ΑΘΔ, ενώ η αύξηση O και τέφρας μειώνουν την ΑΘΔ. Πράγματι την μεγαλύτερη ΑΘΔ την έχουν τα υπολείμματα βάμβακος και την μικρότερη ο ηλίανθος. Σε σχέση με αρχικά υλικά (Πίνακας 4.2), τα εξανθρακώματα είναι εμπλουτισμένα σε C και τέφρα. Τα ποσοστά H και O έχουν μειωθεί λόγω της πυρόλυσης, καθώς απομακρύνθηκαν τα πτητικά συστατικά.

Πίνακας 4.4: Στοιχειακή ανάλυση και θερμογόνος δύναμη εξανθρακωμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	Οργανική ύλη	Τέφρα	C	H	N	S	O	HHV* (MJ/kg)
(ΛΚ)	48.6	51.4	41.4	1.2	1.1	0.2	4.7	31.0
(ΛΑ)	47.2	52.8	38.6	1.2	0.6	1.3	5.5	29.9
(ΒΑΜ)	69.0	27.0	65.6	1.8	0.6	----	5.0	32.8
(ΛΚ/ΒΑΜ)	54.7	45.3	48.7	1.4	1.0	0.2	3.6	31.5
(ΛΑ/ΒΑΜ)	53.7	46.3	46.7	1.4	0.6	0.9	4.1	30.8
(ΣΤΕ)	60.0	30.0	54.6	1.6	2.2	----	11.6	27.1
(ΛΚ/ΣΤΕ)	52.0	48.0	45.4	1.3	1.4	0.2	3.8	29.8
(ΛΑ/ΣΤΕ)	51.0	49.0	43.4	1.3	1.1	0.9	4.3	29.1
(ΠΕΒ)	79.2	20.8	63.2	1.8	1.0	----	13.2	27.7
(ΛΚ/ΠΕΒ)	57.8	42.2	47.9	1.4	1.1	0.2	7.3	30.0
(ΛΑ/ΠΕΒ)	56.8	43.2	46.0	1.4	0.7	0.9	7.8	29.2
(ΗΛΙ)	80.1	19.9	45.2	1.5	1.4	---	32.0	16.4
(ΛΚ/ΗΛΙ)	58.1	42.0	42.5	1.3	1.2	0.2	12.9	26.6
(ΛΑ/ΗΛΙ)	57.1	42.9	40.6	1.3	0.8	0.9	13.5	25.9

\*επί ξηρού άνευ τέφρας

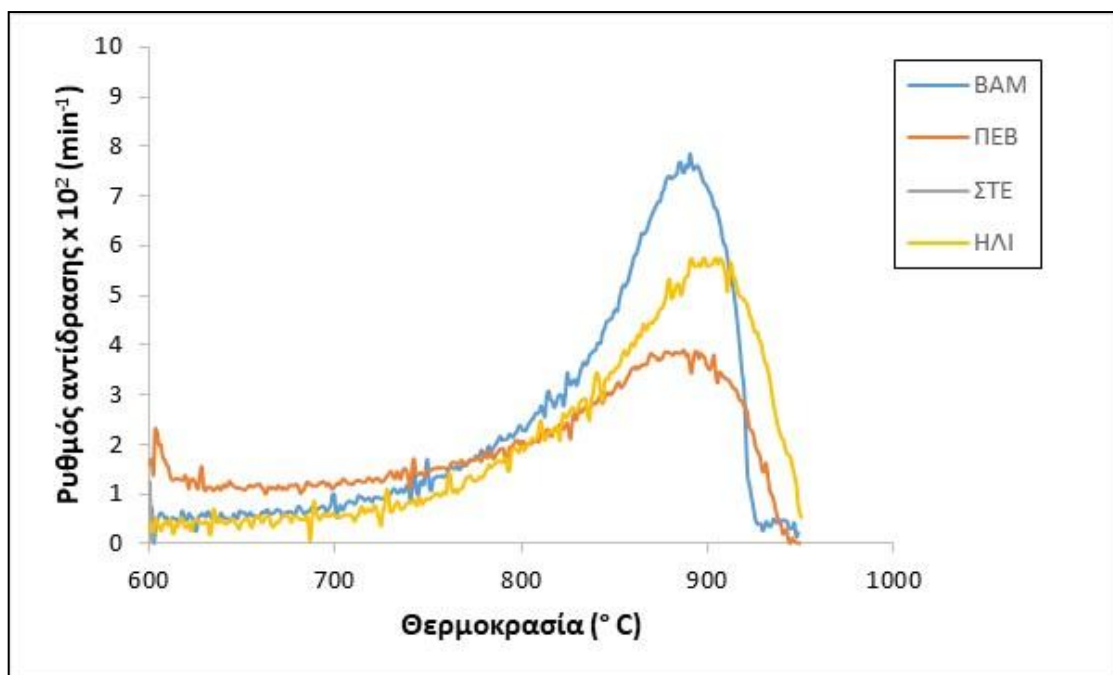
#### 4.3 Αεριοποίηση Λιγνιτών και Βιοεξανθρακωμάτων

##### 4.3.1 Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης

Στα Σχήματα 4.4 - 4.9 παρουσιάζονται τα διαγράμματα DTG της αεριοποίησης για τα αρχικά δείγματα και τα μίγματα που μελετήθηκαν, στα οποία φαίνεται ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης για καθένα από αυτά.

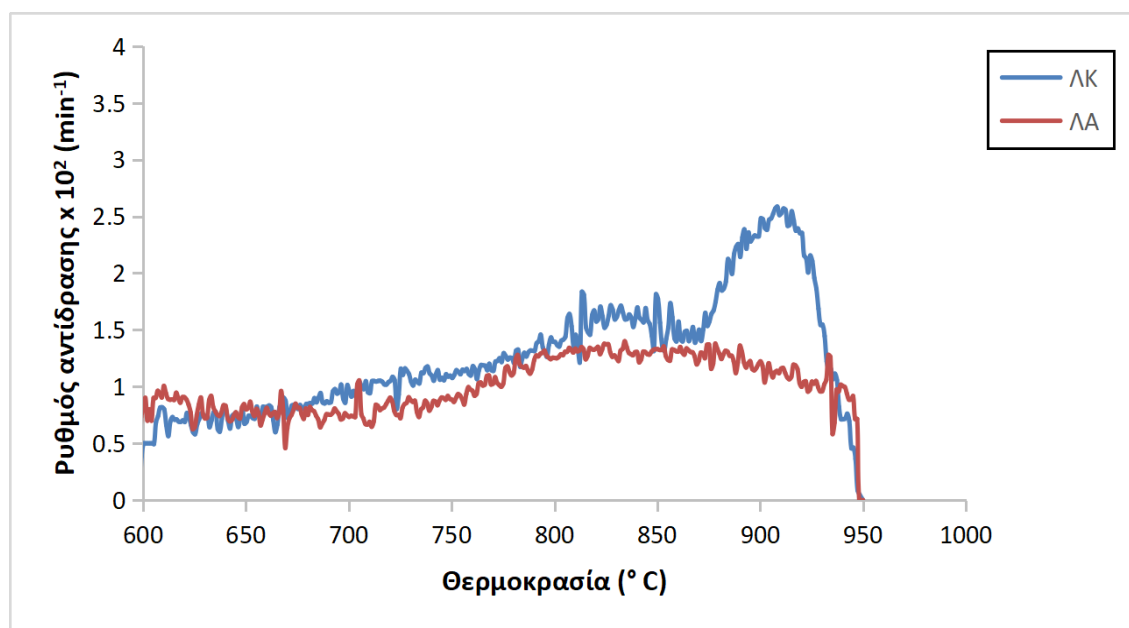
Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.4 παρουσιάζεται η DTG καμπύλη τεσσάρων μεμονωμένων βιομαζικών υλικών (υπολείμματα βάμβακος, πευκοβελόνες, στέμφυλα και ηλίανθος) σε πείραμα αεριοποίησης των εξανθρακωμάτων στον θερμοζυγό. Οι κορυφές εμφανίζονται ανάμεσα στις θερμοκρασίες 850-900°C περίπου με υψηλότερους ρυθμούς να παρατηρούνται στα υπολείμματα βάμβακος.





Σχήμα 4.4: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των δειγμάτων ηλίανθος, υπόλειμμα βάμβακος, πευκοβελόνες και στέμφυλα

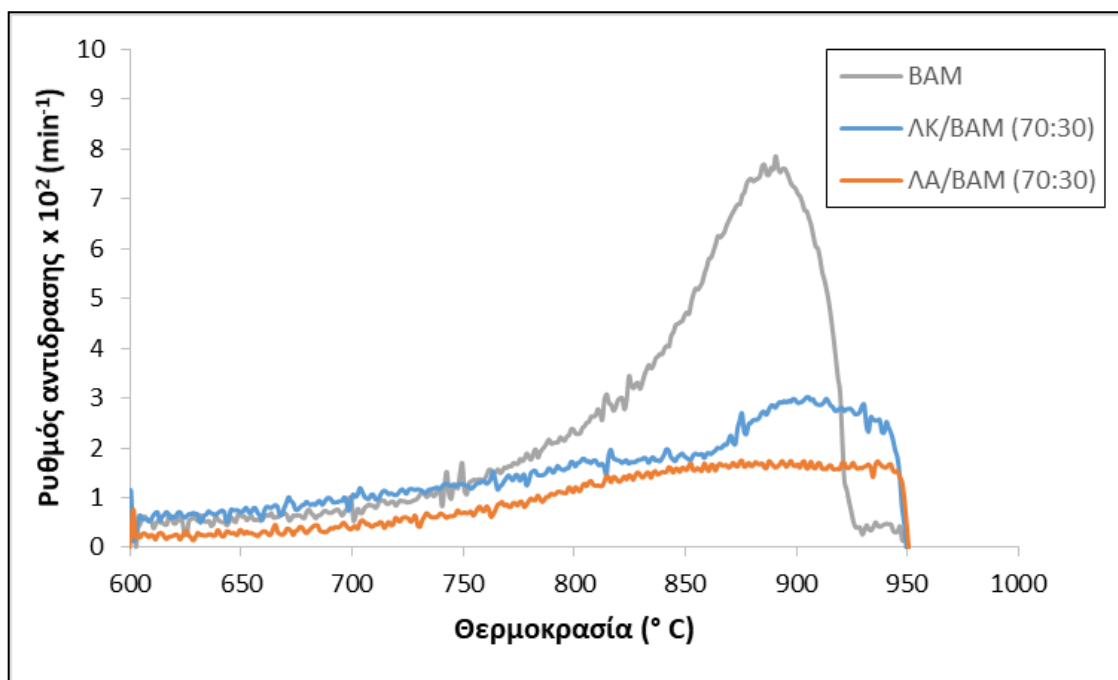
Αντίστοιχα στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζεται η DTG καμπύλη των 2 λιγνιτών με την κορυφή του ΛΚ να εμφανίζεται σε εύρος 900-950 °C και με μεγαλύτερους ρυθμούς, ενώ του ΛΑ σε 800-900 °C.



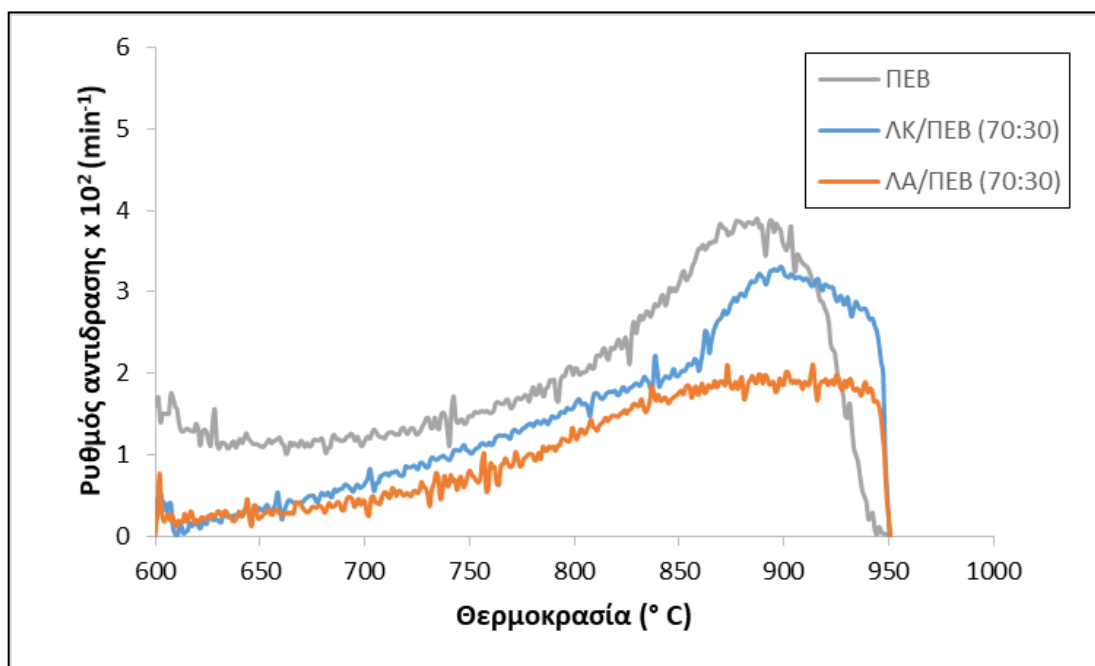
Σχήμα 4.5: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των δειγμάτων Λιγνίτη Καρδιάς και Λιγνίτη Αχλάδας

Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζονται οι καμπύλες της αεριοποίησης των μιγμάτων του υπολείμματος βαμβακιού (30%) με Λιγνίτη Καρδιάς και Λιγνίτη Αχλάδας (70%). Παρατηρούμε ότι η προσθήκη λιγνιτών στο βιομαζικό υλικό μειώνει σημαντικά τον ρυθμό αντίδρασης (ειδικότερα με τον ΛΑ) και δεν μετατοπίζει σημαντικά την κορυφή (μέγιστο) σε

υψηλότερες θερμοκρασίες. Το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση των πευκοβελόνων (Σχήμα 4.7) με λιγότερο έντονη τη μείωση του ρυθμού αντίδρασης όταν προστίθενται οι λιγνίτες.

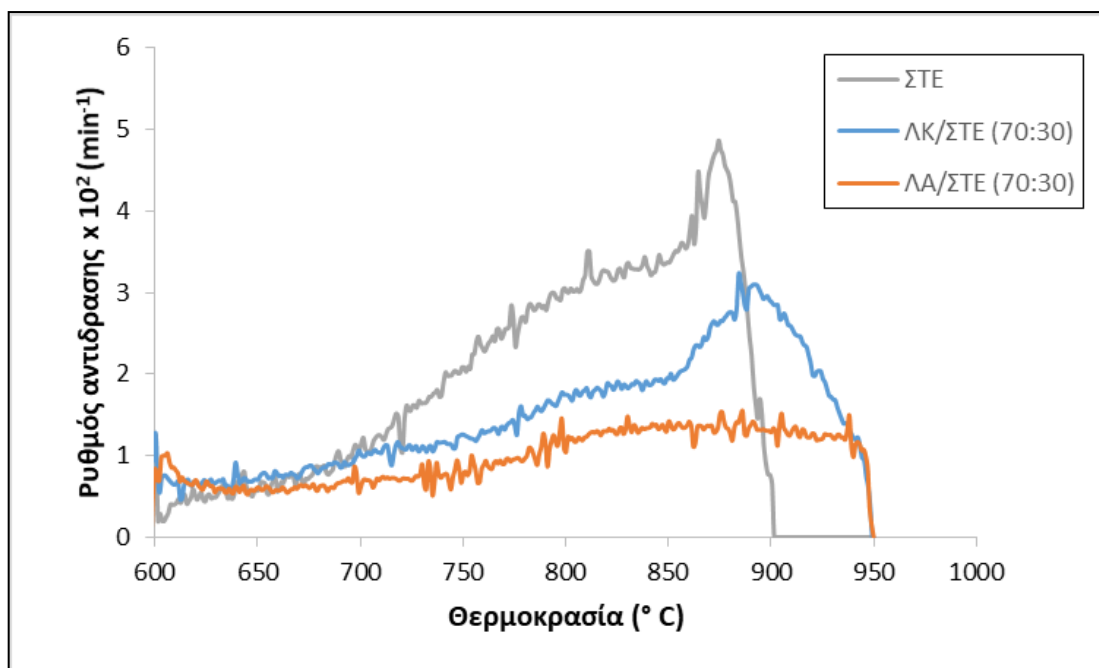


Σχήμα 4.6: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων του υπολείμματος βαμβακιού με Λιγνίτη Καρδιάς και Λιγνίτη Αχλάδας

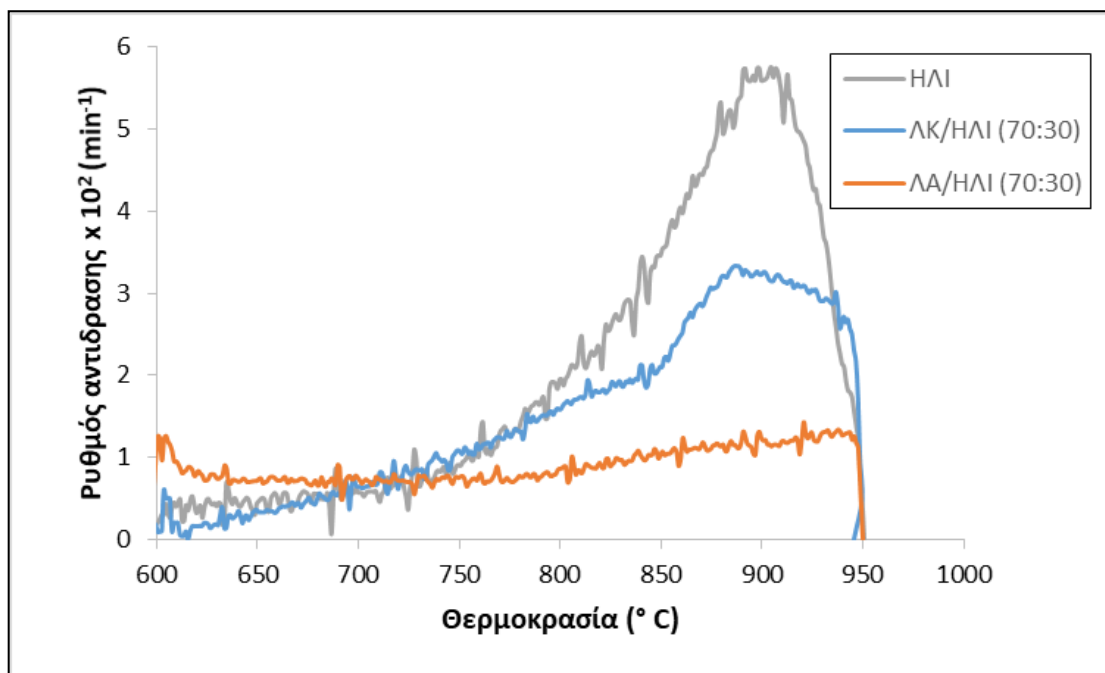


Σχήμα 4.7: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων των πευκοβελόνων με Λιγνίτη Καρδιάς και Λιγνίτη Αχλάδας

Στην περίπτωση των στεμφύλων (Σχήμα 4.8), η προσθήκη των λιγνιτών μειώνει το ρυθμό αντίδρασης και μετατοπίζει τη μέγιστη τιμή σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, ενώ στον ηλίανθο (Σχήμα 4.9) οι μέγιστες θερμοκρασίες δεν μετατοπίζονται, αλλά έχουμε σημαντική μείωση του ρυθμού αντίδρασης.



Σχήμα 4.8: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων των στεμφύλων με Λιγνίνη Καρδιάς και Λιγνίνη Αχλάδας



Σχήμα 4.9: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων του ηλίανθου με Λιγνίνη Καρδιάς και Λιγνίνη Αχλάδας

Τα αντίστοιχα διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων των βιοεξανθρακωμάτων με Λιγνίνη Καρδιάς και Λιγνίνη Αχλάδας σε ποσοστό 50%-50% παρουσιάζονται στο Παράρτημα 4.3.

### 4.3.2 Χαρακτηριστικές παράμετροι

Από τον Πίνακα 4.5 παρατηρούμε τα εξής:

- Η αεριοποίηση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 600 °C.
- Στην περίπτωση του ηλίανθου απαιτήθηκε η υψηλότερη θερμοκρασία (675 °C) προκειμένου αυτό να αντιδράσει με το διοξείδιο του άνθρακα .
- Ο μέγιστος ρυθμός ήταν εντός του θερμοκρασιακού εύρους 875°C- 920°C.
- Την μέγιστη αντιδραστικότητα έχει το βαμβάκι, ενώ ο μέγιστος ρυθμός και η σειρά αντιδραστικότητας ακολουθούν την σειρά, BAM>ΗΛΙ>ΣΤΕ>ΠΕΒ
- Η προσθήκη ΛΚ στα βιομαζικά υλικά μειώνει την απόδοσή τους. Ενώ η απόδοση του ΛΚ είναι 51.4%, τα βιομαζικά υλικά όπως το βαμβάκι και οι πευκοβελόνες προσεγγίζουν το 100%
- Οι τιμές των μιγμάτων αποκλίνουν από τον μέσο όρο των δύο συστατικών

Πίνακας 4.5: Χαρακτηριστικά αεριοποίησης αρχικών δειγμάτων και μιγμάτων με Λιγνίτη Καρδιάς

Δείγμα	T <sub>i</sub>	T <sub>max</sub>	R <sub>max</sub> x 10 <sup>2</sup>	R <sub>f</sub> x 10 <sup>4</sup>	Απόδοση
	(°C)	(°C)	(min <sup>-1</sup> )	(min <sup>-1</sup> °C)	(%)
ΛΚ	650	913	2.62	0.29	51.6
BAM	657	891	7.85	0.88	94.1
ΛΚ/BAM 70:30	600	903	3.04	0.34	70.1
ΛΚ/BAM 50:50	600	920	3.44	0.37	67.9
ΠΕΒ	674	888	3.89	0.44	85.3
ΛΚ/ΠΕΒ 70:30	600	898	3.37	0.38	64.5
ΛΚ/ΠΕΒ 50:50	600	898	3,67	0.41	69.7
ΣΤΕ	635	875	4.86	0.55	72.5
ΛΚ/ΣΤΕ 70:30	640	885	3.45	0.39	64.7
ΛΚ/ΣΤΕ 50:50	600	891	3.76	0.42	61.2
ΗΛΙ	675	905	5.65	0.62	80.2
ΛΚ/ΗΛΙ 70:30	632	892	3.38	0.38	63.5
ΛΚ/ΗΛΙ 50:50	650	900	3.03	0.34	64.6

Από τον Πίνακα 4.6 παρατηρούμε τα εξής:

- Η αεριοποίηση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 600 °C.
- Ο μέγιστος ρυθμός ήταν εντός του θερμοκρασιακού εύρους 859°C- 942°C.
- Στην περίπτωση του ηλίανθου απαιτήθηκε η υψηλότερη θερμοκρασία (675 °C) προκειμένου αυτό να αντιδράσει με το διοξείδιο του άνθρακα, όπως και με τον ΛΚ.
- Την μέγιστη αντιδραστικότητα παρατηρούμε ότι και εδώ την έχει το βαμβάκι, ενώ ο μέγιστος ρυθμός ( $R_{max}$ ) και η σειρά αντιδραστικότητας ακολουθούν επίσης την σειρά, BAM>ΗΛΙ>ΣΤΕ>ΠΕΒ.
- Η προσθήκη ΛΑ στα βιομαζικά υλικά μειώνει την απόδοσή τους (29.2-52.9%) περισσότερο από ότι η προσθήκη ΛΚ (Πίνακας 4.5).
- Επίσης, οι τιμές των μιγμάτων αποκλίνουν και εδώ από τον μέσο όρο.

Πίνακας 4.6: Χαρακτηριστικά αεριοποίησης αρχικών δειγμάτων και μιγμάτων με Λιγνίτη Αχλάδας

Δείγμα	$T_i$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$R_{max} \times 10^2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R_f \times 10^4$ ( $\text{min}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}$ )	Απόδοση (%)
ΛΑ	600	859	1.37	0.16	43.4
BAM	657	891	7.85	0.88	94.1
ΛΑ/BAM 70:30	600	893	1.73	0.19	47.2
ΛΑ/BAM 50:50	640	937	2.00	0.21	29.2
ΠΕΒ	674	888	3.89	0.44	85.3
ΛΑ/ΠΕΒ 70:30	635	900	2.04	0.23	48.9
ΛΑ/ΠΕΒ 50:50	600	917	2.37	0.26	52.9
ΣΤΕ	635	875	4.86	0.55	72.5
ΛΑ/ΣΤΕ 70:30	600	874	1.44	0.16	46.8
ΛΑ/ΣΤΕ 50:50	600	865	1.58	0.18	52.7
ΗΛΙ	675	905	5.65	0.62	80.2
ΛΑ/ΗΛΙ 70:30	600	936	1.35	0.14	47.8
ΛΑ/ΗΛΙ 50:50	600	942	2.20	0.23	52.7

## 4.4 Αεριοποίηση Λιγνιτών και Βιοεξανθρακωμάτων παρουσία Καταλύτων

### 4.4.1 Χαρακτηριστικές παράμετροι μεμονωμένων δειγμάτων

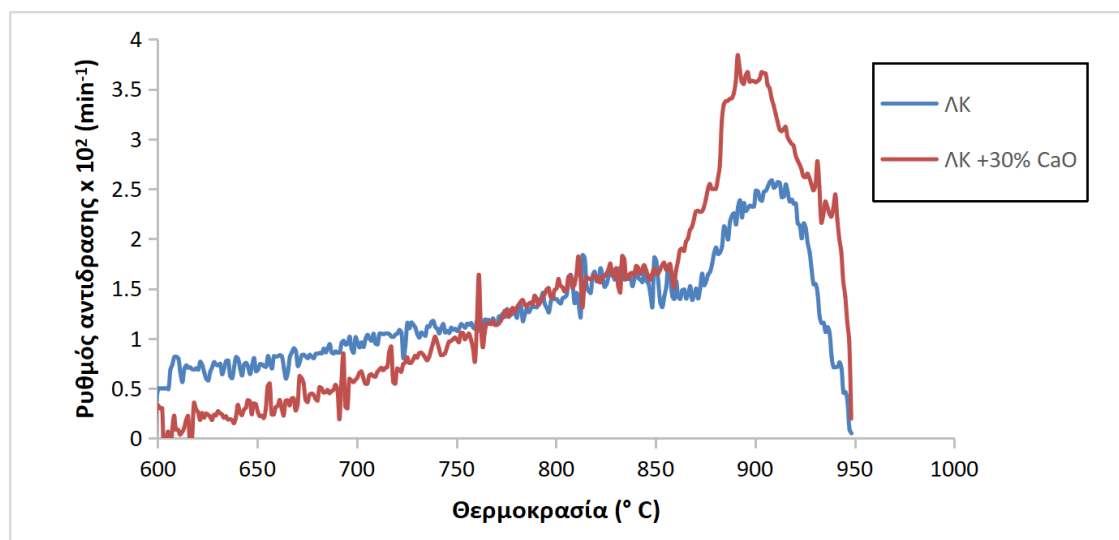
Στον Πίνακα 4.7 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικοί παράμετροι των δειγμάτων βιομάζας παρουσία καταλύτη CaO σε ποσοστό 30%.

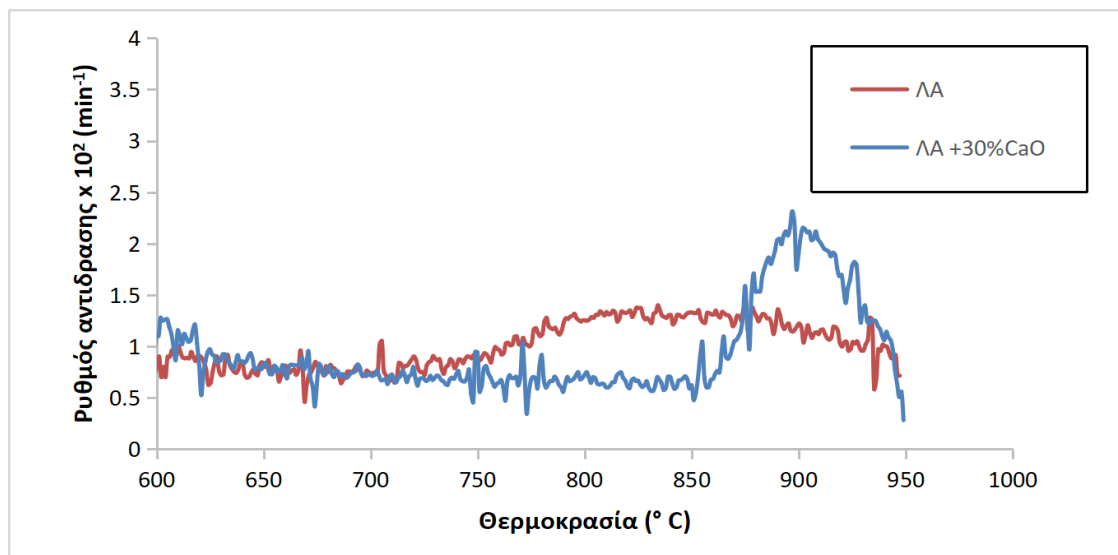
- Παρατηρούμε ότι η προσθήκη καταλύτη CaO 30% στους λιγνίτες αυξάνει τον ρυθμό αντίδρασης και την αντιδραστικότητα σε σχέση με τα αρχικά υλικά.
- Αντίθετα, η προσθήκη CaO στα βιομαζικά υλικά μειώνει το  $R_{\max}$  και την αντιδραστικότητα σε σχέση με τα αρχικά υλικά.
- Με την προσθήκη καταλύτη η απόδοση στους ΛΚ και ΛΑ αυξάνεται σημαντικά από 43.4% σε 58.4% για τον ΛΑ και από 51.6% σε 72% για τον ΛΚ. Ακόμη στα βιομαζικά υλικά παρατηρείται αύξηση της απόδοσης έως και 100%.

Πίνακας 4.7: Χαρακτηριστικές παράμετροι μεμονωμένων δειγμάτων παρουσία καταλύτη 30% CaO

Δείγμα	$T_i$ (°C)	$T_{\max}$ (°C)	$R_{\max} \times 10^{-2}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R_f \times 10^4$ ( $\text{min}^{-1}\text{°C}$ )	Απόδοση (%)
ΛΚ	640	892	4.04	0.45	72
ΛΑ	600	897	2.36	0.26	58.4
BAM	-	-	-	-	100
ΠΕΒ	-	-	-	-	100
ΣΤΕ	635	903	2.71	0.30	95.2
ΗΛΙ	665	876	4.17	0.48	100,0

Από το Σχήμα 4.10 παρατηρούμε ότι η προσθήκη καταλύτη CaO 30% στους λιγνίτες αυξάνει τον ρυθμό αντίδρασης. Στην περίπτωση του ΛΚ το θερμοκρασιακό εύρος της κορυφής παραμένει το ίδιο, ενώ στην περίπτωση του ΛΑ αυτό με την παρουσία καταλύτη μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες.





Σχήμα 4.10: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των λιγνιτών χωρίς και με 30% CaO

#### 4.4.2 Χαρακτηριστικές παράμετροι μιγμάτων

Στους Πίνακες 4.8 και 4.9 που ακολουθούν, παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι αεριοποίησης των μιγμάτων που μελετήθηκαν, παρουσία του καταλύτη CaO.

Από τους Πίνακες 4.8 και 4.9 και τα Σχήματα 4.13 – 4.19 παρατηρούμε ότι:

- Η παρουσία μικρού ποσοστού καταλύτη CaO 10% δεν μεταβάλλει την απόδοση των μιγμάτων
- Ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται, καθώς το ποσοστό του καταλύτη μεταβάλλεται στο 20-30%.
- Αυξάνοντας το ποσοστό του καταλύτη σε 20-30%, αυξάνεται η αντιδραστικότητα, καθώς και η απόδοση της αεριοποίησης.
- Το θερμοκρασιακό εύρος μετατοπίζεται ελάχιστα προς μικρότερες θερμοκρασίες στα μεγάλα ποσοστά καταλύτη.

Πίνακας 4.8: Χαρακτηριστικές παράμετροι μιγμάτων Λιγνίτη Καρδιάς παρουσία καταλύτη CaO

Δείγμα	Ποσοστό καταλύτη	T <sub>i</sub>	T <sub>max</sub>	R <sub>max</sub> x 10 <sup>2</sup>	R <sub>f</sub> x 10 <sup>4</sup>	Απόδοση
	(%)	(°C )	(°C)	(min <sup>-1</sup> )	(min <sup>-1</sup> °C)	(%)
ΛΚ / BAM 70:30	-	600	903	3.04	0.34	70.1
ΛΚ / BAM 70:30 + CaO	10	635	897	3.31	0.37	63.1
ΛΚ / BAM 70:30 + CaO	20	635	893	3.78	0.42	71.5
ΛΚ / BAM 70:30 + CaO	30	730	895	3.73	0.42	90.5
ΛΚ / BAM 50:50	-	600	920	3.44	0.37	67.9
ΛΚ / BAM 50:50 + CaO	10	639	896	3.48	0.39	67.9
ΛΚ / BAM 50:50 + CaO	20	639	899	3.80	0.42	78.9
ΛΚ / BAM 50:50 + CaO	30	654	904	4.33	0.48	79.4
ΛΚ/ΠΕΒ 70:30	-	600	898	3.37	0.38	64.5
ΛΚ/ΠΕΒ 70:30 + CaO	30	730	891	3.62	0.41	81.5
ΛΚ/ΣΤΕ 70:30	-	640	885	3.45	0.39	64.7
ΛΚ/ΣΤΕ 70:30+ CaO	30	630	882	3.44	0.39	71.5
ΛΚ/ΗΛΙ 70:30	-	632	892	3.38	0.38	63.5
ΛΚ/ΗΛΙ 70:30 + CaO	30	657	891	3.47	0.39	88.5

Πίνακας 4.9: Χαρακτηριστικές παράμετροι μιγμάτων Λιγνίτη Αχλάδας παρουσία καταλύτη CaO

Δείγμα	Ποσοστό καταλύτη	T <sub>i</sub>	T <sub>max</sub>	R <sub>max</sub> x 10 <sup>2</sup>	R <sub>f</sub> x 10 <sup>4</sup>	Απόδοση
	(%)	(°C )	(°C)	(min <sup>-1</sup> )	(min <sup>-1</sup> °C)	(%)
ΛΑ /BAM 70:30	-	600	893	1.73	0.19	47.2
ΛΑ/BAM 70:30+ CaO	30	670	898	2.90	0.32	68.9
ΛΑ/ΠΕΒ 70:30	-	635	900	2.04	0.23	48.9
ΛΑ/ΠΕΒ 70:30 + CaO	30	660	895	3.85	0.43	65.6

Τα διαγράμματα των μιγμάτων λιγνίτη με πευκοβελόνες, στέμφυλα και ηλιάνθο, καθώς και με την παρουσία καταλύτη, βρίσκονται στο Παράρτημα 4.4.



## Κεφάλαιο 5 Συμπεράσματα

Μετά την προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων, προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Τα δείγματα βιομάζας είχαν υψηλότερη περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά σε σχέση με τους λιγνίτες (72-77%), ενώ χαμηλότερα ποσοστά τέφρας (6-15%).
- Η τέφρα του Λιγνίτη Καρδιάς περιείχε μεγαλύτερη ποσότητα  $\text{CaO}$  σε σχέση με αυτή του Λιγνίτη Αχλάδας ενώ το πυρίτιο ευρέθη σε πολύ μεγαλύτερη ποσότητα στον Λιγνίτη Αχλάδας.

Όσο αναφορά στα προϊόντα πυρόλυσης:

- Την μεγαλύτερη απόδοση σε εξανθράκωμα παρουσίασε ο Λιγνίτης Αχλάδας, τόσο ως μεμονωμένο δείγμα και ως μείγμα με στέμφυλα, ενώ σε έλαιο την μεγαλύτερη απόδοση παρουσίασαν οι πευκοβελόνες, είτε ως μεμονωμένο δείγμα ή ως μείγμα με τον Λιγνίτη Αχλάδας.
- Τα εξανθράκωματα εμπλουτίστηκαν σε C και ανόργανη ύλη. Από τα δείγματα την μεγαλύτερη ΑΘΔ την είχαν τα υπολείμματα βάμβακος (32.8 MJ/kg) και την μικρότερη ο ηλίανθος (16.4 MJ/kg).

Μελετώντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη αεριοποίηση των Λιγνιτών και των Βιοεξανθρακωμάτων, προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Κατά την αεριοποίηση, η σειρά αντιδραστικότητας των δειγμάτων ήταν η ακόλουθη:  $\text{BAM} > \text{ΗΛΙ} > \text{ΣΤΕ} > \text{ΠΕΒ} > \text{ΛΚ} > \text{ΛΑ}$ . Ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης ήταν εντός του θερμοκρασιακού εύρους  $860^{\circ}\text{C}$ -  $940^{\circ}\text{C}$ .
- Την μέγιστη απόδοση παρουσίασε το βαμβάκι ((94%). Η απόδοση των Λιγνιτών Καρδιάς και Αχλάδας αυξήθηκε από 52% και 43%, αντίστοιχα, έως 70% και 53%, όταν αναμείχθηκαν με τα βιομαζικά υλικά σε αναλογία 50%.

Μελετώντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη αεριοποίηση των Λιγνιτών και των Βιοεξανθρακωμάτων παρουσία  $\text{CaO}$  σε ποσοστό 30%κ.β., προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Στα μεμονωμένα δείγματα παρατηρήθηκε ότι με τη προσθήκη  $\text{CaO}$  στα βιομαζικά υλικά μειώθηκε λίγο ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης και η αντιδραστικότητα. Αντιθέτως, η προσθήκη  $\text{CaO}$  επέδρασε θετικά στην απόδοση τους, η οποία προσέγγισε το 100%.
- Στα μείγματα, η προσθήκη μικρού ποσοστού  $\text{CaO}$  10% δεν μετέβαλλε την απόδοση τους, αυξάνοντας το ποσοστό του καταλύτη όμως σε 20-30%, η αντιδραστικότητα, καθώς και η απόδοση της αεριοποίησης αυξήθηκαν (72-91%). Επίσης, ο ρυθμός της αντίδρασης αυξήθηκε, καθώς το ποσοστό του καταλύτη μεταβλήθηκε στο 20 -30%.

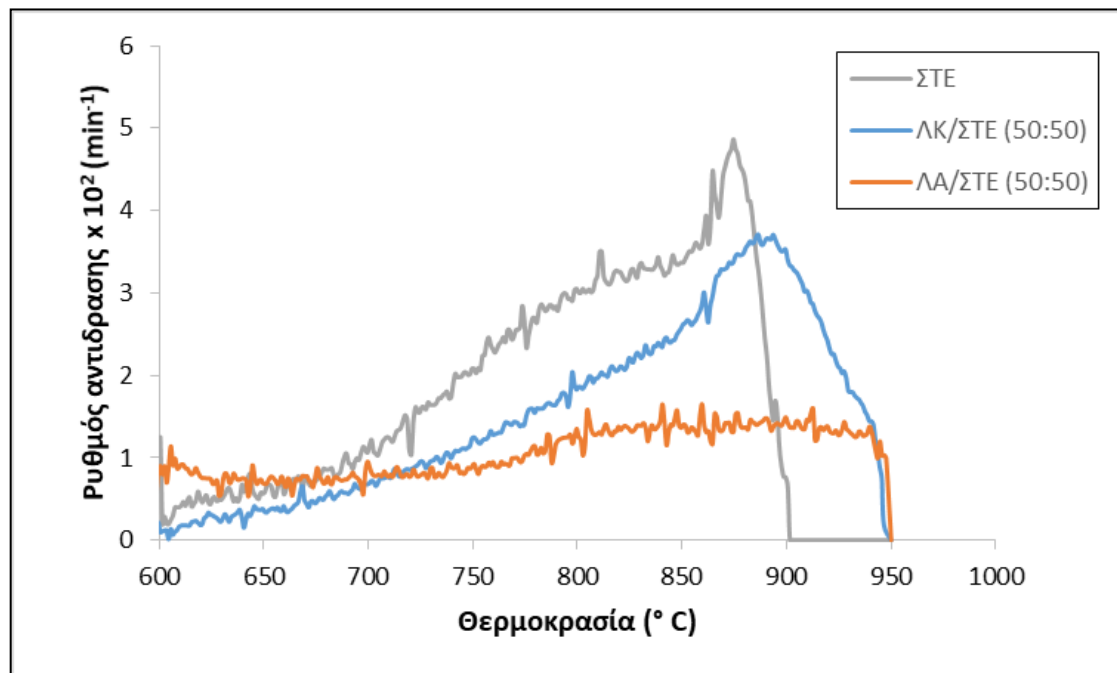
## Παράρτημα

### 4.2

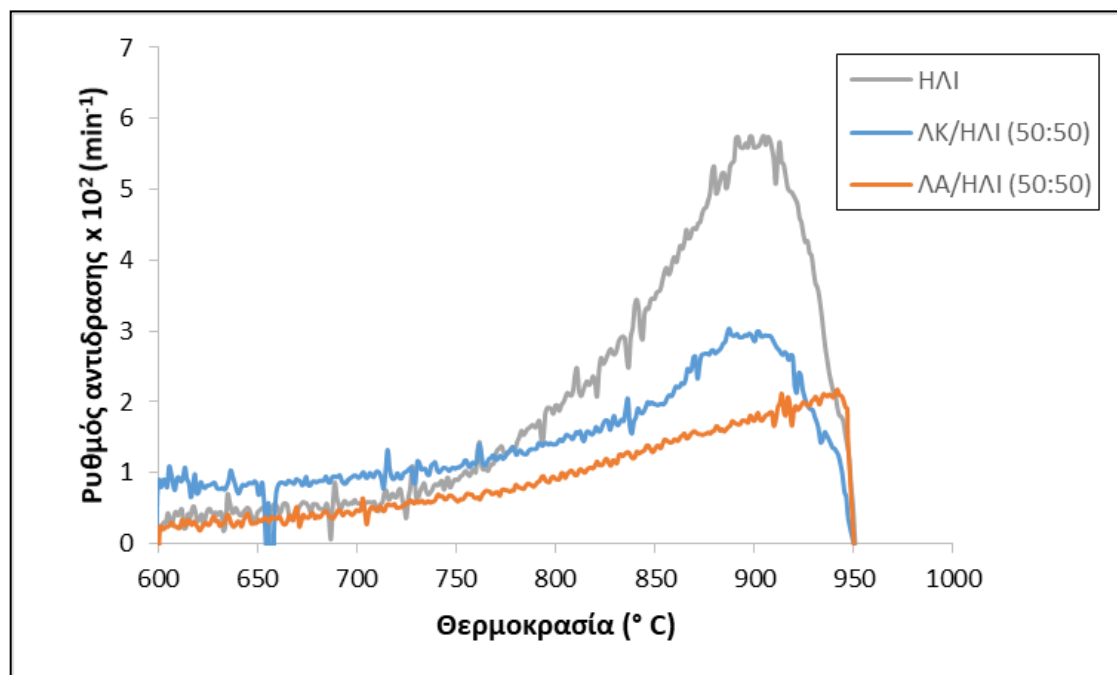
Ποσοστά (%) επί ξηρού			
Δείγμα	Εξανθράκωμα	Έλαιο	Αέριο
Λιγνίτης Καρδιάς (ΛΚ)	64.8	25.7	9.5
Λιγνίτης Αχλάδας (ΛΑ)	68.4	28	3.6
Υπολείμματα Βάμβακος (ΒΑΜ)	27.9	48.6	23.4
Στέμφυλα (ΣΤΕ)	28.3	45.3	15.4
Πευκοβελόνες (ΠΕΒ)	36	56.3	18.7
Στελέχη Ηλίανθου (ΗΛΙ)	35.1	45.1	19.8
<b>Μίγματα με Λιγνίτη Καρδιάς</b>			
ΛΚ/ΒΑΜ	53.73	32.57	13.67
ΛΚ/ΠΕΒ	53.85	34.88	11.27
ΛΚ/ΣΤΕ	56.16	31.58	12.26
ΛΚ/ΗΛΙ	55.89	31.52	12.59
<b>Μίγματα με Λιγνίτη Αχλάδας</b>			
ΛΑ/ΒΑΜ	56.25	34.18	9.54
ΛΑ/ΠΕΒ	56.37	36.49	7.14
ΛΑ/ΣΤΕ	58.68	33.19	8.13
ΛΑ/ΗΛΙ	58.41	33.13	8.46

Πίνακας Π1: Απόδοση σε προϊόντα πυρόλυσης αρχικών δειγμάτων (% επί ξηρού)

### 4.3

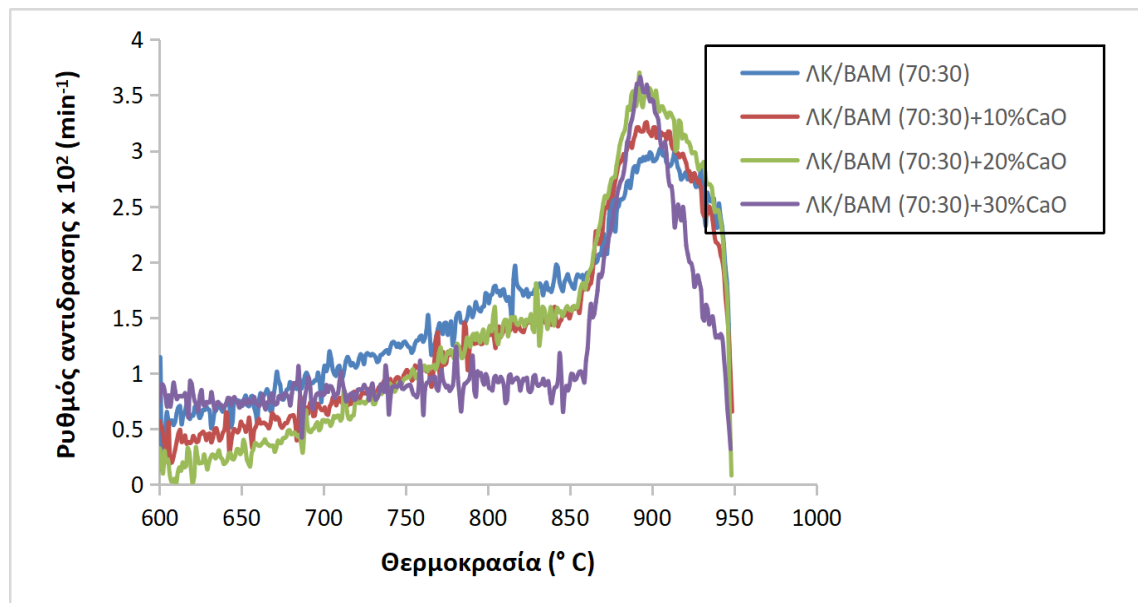


Σχήμα 4.11: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων των στεμφύλων με Λιγνίτη Καρδιάς και Λιγνίτη Αχλάδας (50:50)

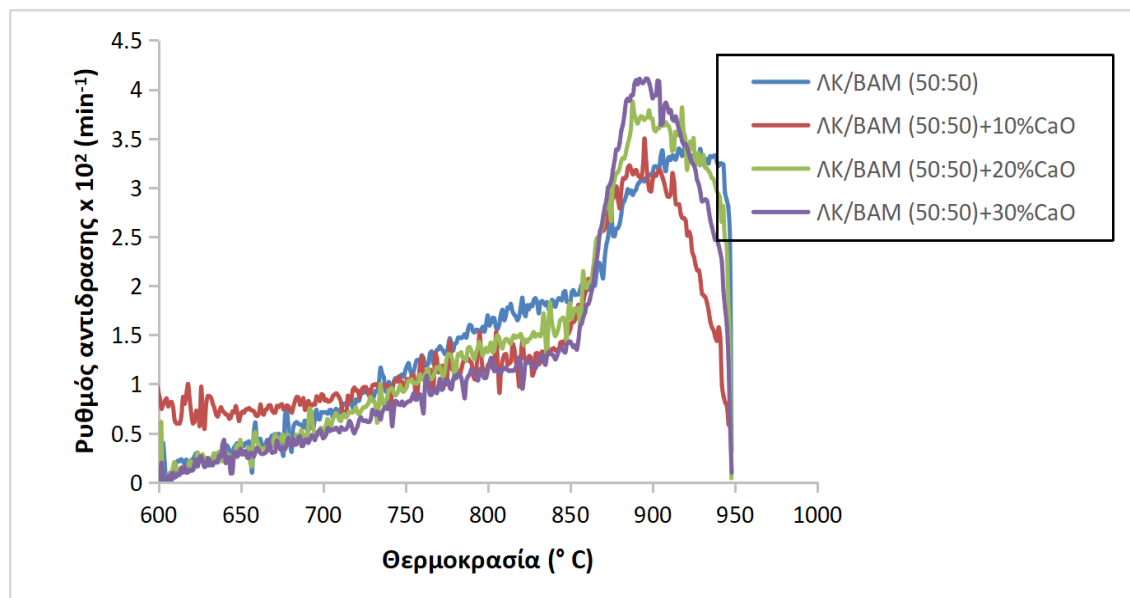


Σχήμα 4.12: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων του ηλίανθου με Λιγνίτη Καρδιάς και Λιγνίτη Αχλάδας (50:50)

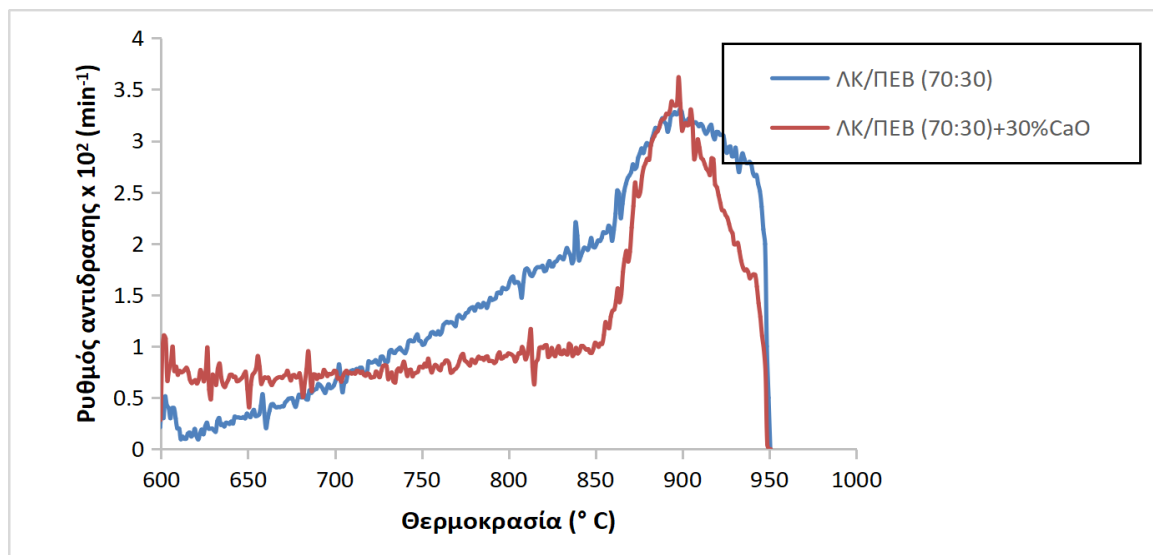
#### 4.4



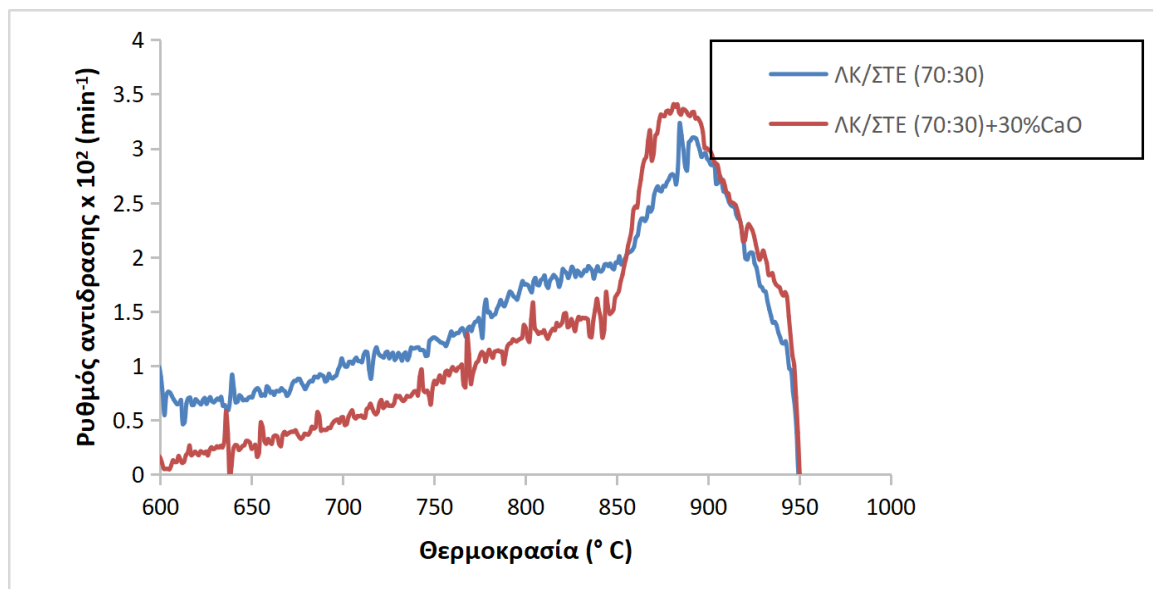
Σχήμα 4.13: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του μίγματος Λιγνίτη Καρδιάς και υπολείμματος βαμβακιού (70:30) παρουσία καταλύτη CaO σε ποσοστά 10%, 20% και 30%



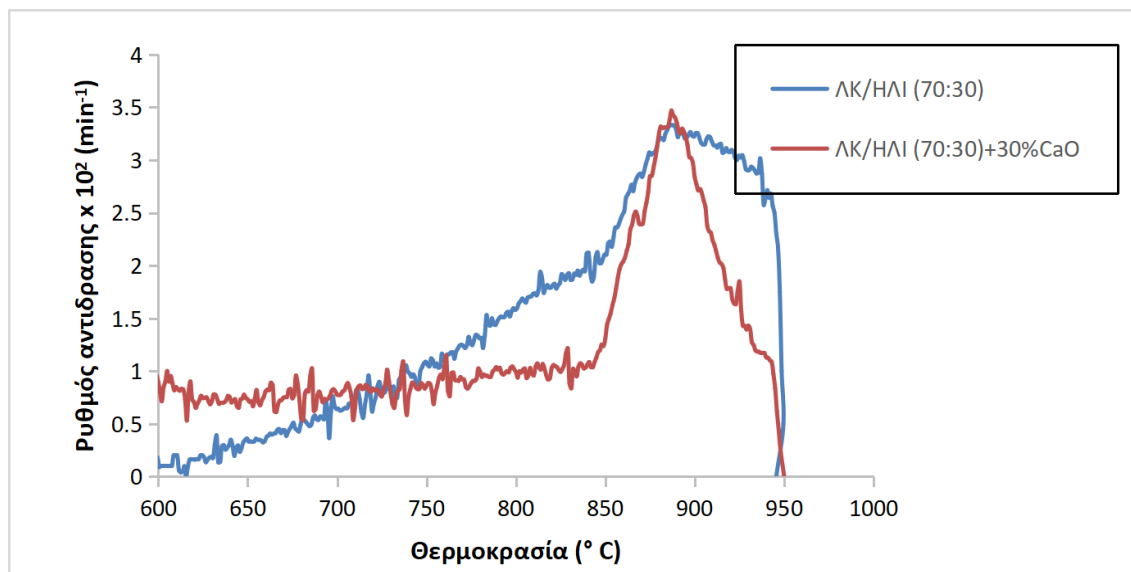
Σχήμα 4.14: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του μίγματος Λιγνίτη Καρδιάς και υπολείμματος βαμβακιού (50:50) παρουσία καταλύτη CaO σε ποσοστά 10%, 20% και 30%



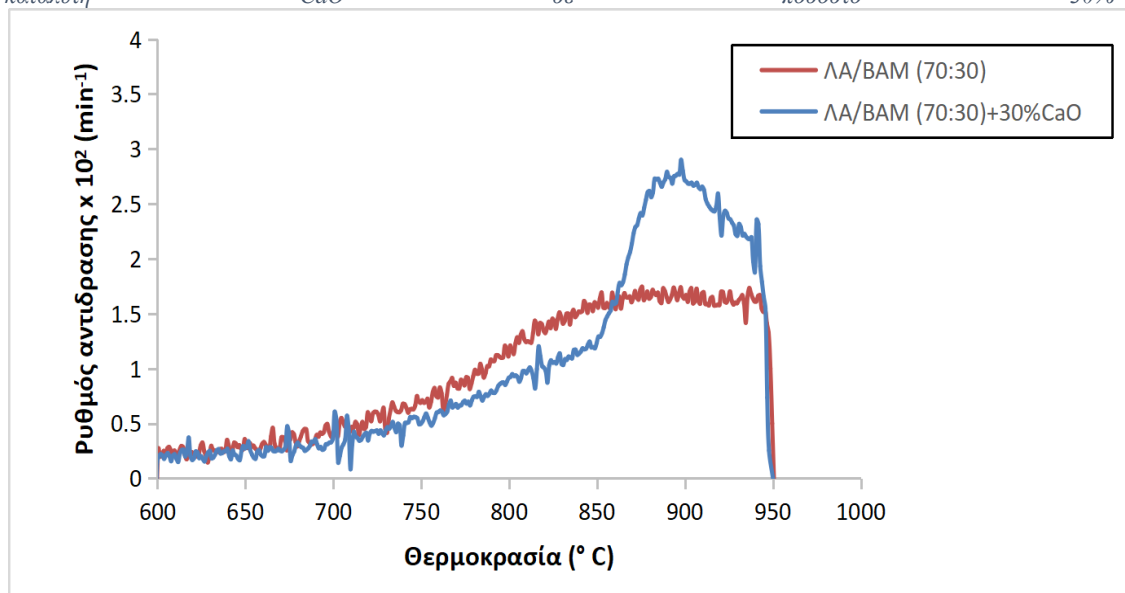
Σχήμα 4.15: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του μίγματος Αγνήτη Καρδιάς και πευκοβελόνων (70:30) παρουσία καταλύτη CaO σε ποσοστό 30%



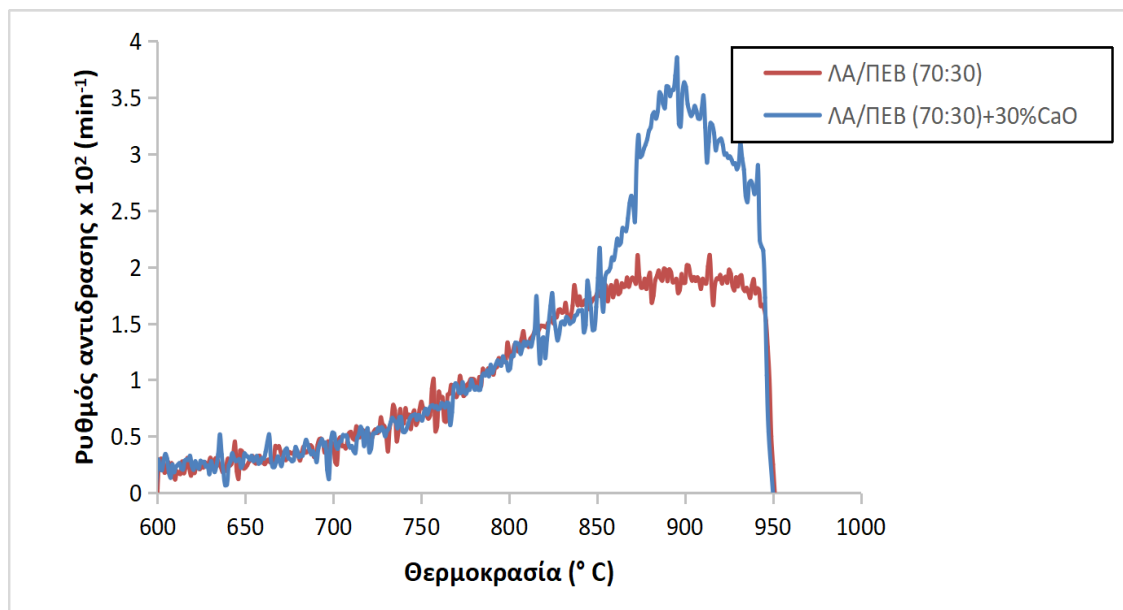
Σχήμα 4.16: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του μίγματος Αγνήτη Καρδιάς και στεμφύλων (70:30) παρουσία καταλύτη CaO σε ποσοστό 30%



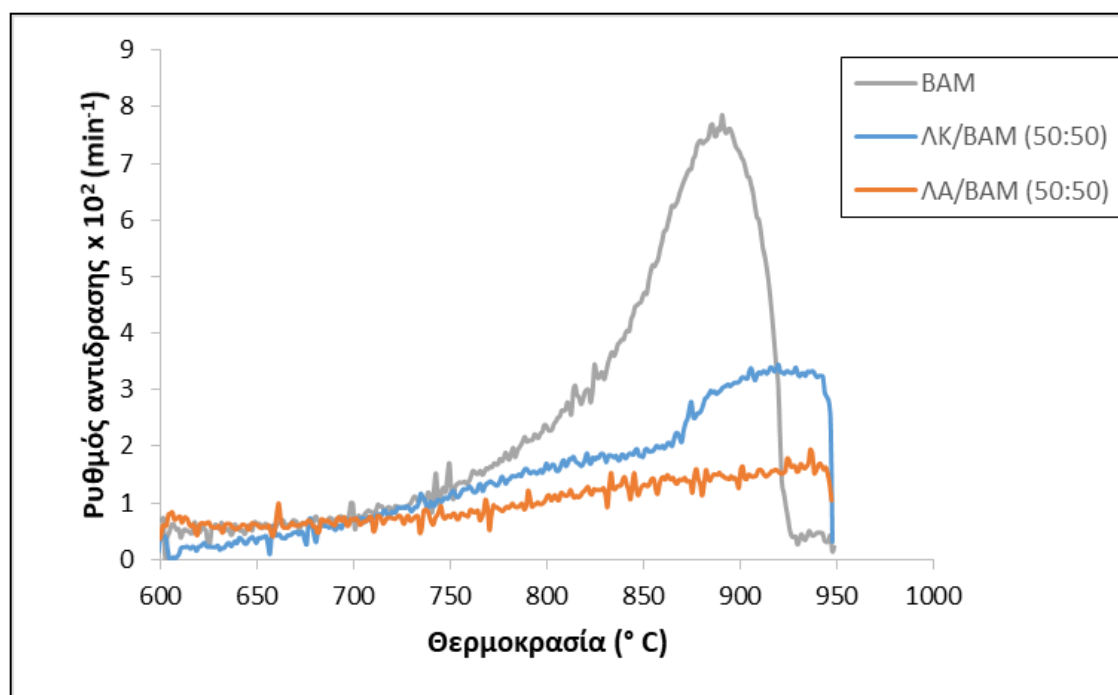
Σχήμα 4.17: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του μίγματος Λιγνίτη καρδιάς και ηλιανθου (70:30) παρουσία καταλύτη CaO σε ποσοστό 30%



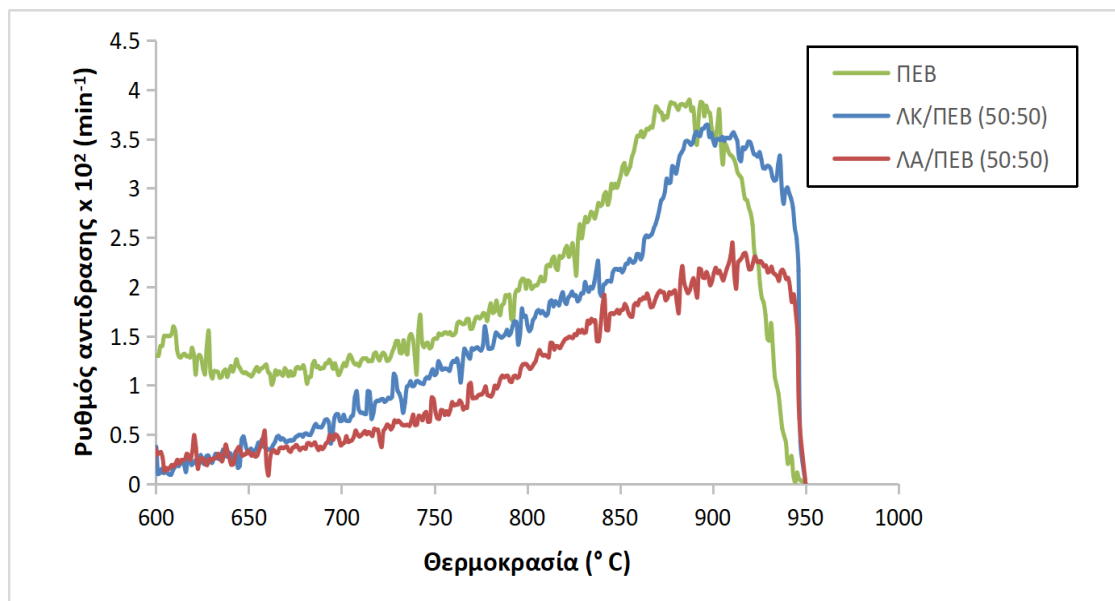
Σχήμα 4.18: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του μίγματος λιγνίτη Αχλάδας και υπολείμματος βαμβακιού (70:30) παρουσία καταλύτη CaO σε ποσοστό 30%



Σχήμα 4.19: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης του μίγματος λιγνίτη Αχλάδας και πευκοβελόνων (70:30) παρουσία καταλύτη CaO σε ποσοστό 30%



Σχήμα 4.8: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων του υπολείμματος βαμβακιού με Λιγνίτη Καρδιάς και Λιγνίτη Αχλάδας (50:50)



Σχήμα 4.21: Διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων των πευκοβελονών με Λιγνίτη Καρδιάς και Λιγνίτη Αχλάδας (50:50)