



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Θερμική συμπεριφορά μιγμάτων λιγνίτη με βιομάζες κατά  
την αεριοποίηση τους με διοξείδιο του άνθρακα και επίδραση  
αλκαλίων ασβεστίου και καλίου στην απόδοση της  
διεργασίας**

***Κρίστια Λουλάσι***

Εξεταστική επιτροπή

Καθηγήτρια Βάμβουκα Δέσποινα (επιβλέπουσα)

Καθηγητής Γαλετάκης Μιχαήλ

Δρ. Σφακιωτάκης Στυλιανός

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	4
Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> – Εισαγωγή .....	5
Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> – Θεωρητικό μέρος.....	6
2.1 Αεριοποίηση Γαιανθράκων .....	6
2.1.1 Βασικές Αρχές .....	6
2.1.2 Αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα.....	9
2.2 Αεριοποίηση Υπολειμματικής Βιομάζας .....	11
2.2.1 Βασικές Αρχές .....	11
2.2.2 Αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα.....	13
2.2.3 Αεριοποίηση μιγμάτων με γαιάνθρακες .....	14
Κεφάλαιο 3 – Πειραματικό μέρος .....	16
3.1 Συλλογή Δειγμάτων, Άλεση και Κοκκομετρική Ανάλυση .....	16
3.2 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων .....	17
3.3 Σύστημα Αντιδραστήρα Παραγωγής Βιο-εξανθρακωμάτων .....	18
3.4 Αεριοποίηση Δειγμάτων και Μειγμάτων παρουσία καταλυτών.....	20
3.4.1. Σύστημα Θερμικής Ανάλυσης .....	20
3.4.2. Μεθοδολογία – Επεξεργασία πειραματικών δεδομένων .....	21
Κεφάλαιο 4 <sup>ο</sup> – Αποτελέσματα και σχόλια.....	23
4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων.....	23
4.2 Χαρακτηρισμός Εξανθρακωμάτων .....	26
4.3 Αεριοποίηση Λιγνιτών, Βιομάζας και Μιγμάτων .....	26
4.3.1 Θερμοδιαγράμματα λιγνιτών και βιομάζας – Χαρακτηριστικές παράμετροι.....	26
4.3.2 Θερμοδιαγράμματα μιγμάτων – Χαρακτηριστικές παράμετροι.....	29
4.4 Αεριοποίηση Λιγνιτών και Βιομάζας παρουσία Καταλυτών.....	31
4.4.1 Θερμοδιαγράμματα λιγνιτών – Χαρακτηριστικές παράμετροι .....	31
4.4.2 Θερμοδιαγράμματα βιομάζας – Χαρακτηριστικές παράμετροι.....	33
4.5 Αεριοποίηση Μιγμάτων παρουσία Καταλυτών .....	36

4.5.1 Θερμοδιαγράμματα λιγνίτη Καρδιάς – Χαρακτηριστικές παράμετροι .....	36
4.5.2 Θερμοδιαγράμματα λιγνίτη Αχλάδας – Χαρακτηριστικές παράμετροι.....	38
Κεφάλαιο 5° - Συμπεράσματα .....	41
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	42
ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ.....	46
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....	47

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας, οφείλω να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια και επιβλέπουσα της εργασίας κα Δέσποινα Βάμβουκα για την πολύτιμη καθοδήγηση που μου προσέφερε και για την ευκαιρία να διευρύνω τους ορίζοντες μου.

Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Σφακιωτάκη Στυλιανό και τον Καθηγητή κ. Γαλετάκη Μιχαήλ για τις γνώσεις που μου προσέφεραν καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου, αλλά και για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, ένα μεγάλο «ευχαριστώ» στην μητέρα μου, Ελίζα, για την αμέριστη στήριξη και συμπαράσταση που μου προσφέρει στην προσπάθεια επίτευξης των στόχων μου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά επιλεγμένων βιομαζικών υλικών διαφόρων ειδών (κλαδοδέματα ακακίας, αγριοαγκινάρα, κώνοι αραβόσιτου, στερεά δημοτικά απόβλητα MSW, πριονίδι) και δύο λιγνιτών από τα ορυχεία Καρδιάς και Αχλάδας κατά την αεριοποίηση τους. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε ατμόσφαιρα  $\text{CO}_2$  σε σύστημα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης τόσο στα μεμονωμένα δείγματα, όσο και στα μίγματα τους σε συνδυασμό με καταλύτες  $\text{CaO}$  και  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Έγινε αναλυτική μελέτη των θερμοδιαγραμμάτων και υπολογίστηκαν οι χαρακτηριστικές παραμέτροι της διεργασίας, με σκοπό την μελέτη των τελικών αποδόσεων.

Η σειρά αντιδραστικότητας των δειγμάτων ήταν η ακόλουθη: πριονίδι > ακακία > αγριοαγκινάρα > αραβόσιτος > λιγνίτης Καρδιάς > MSW > λιγνίτης Αχλάδας. Η απόδοση των λιγνιτών κυμάνθηκε από 43 έως 52%, ενώ των βιομαζικών υλικών από 50 έως 100%. Μεταξύ των μιγμάτων, την υψηλότερη απόδοση είχε το μίγμα λιγνίτη Καρδιάς – πριονιδιού (73%). Στα μίγματα με τον λιγνίτη Αχλάδας, οι τιμές των αποδόσεων ήταν χαμηλότερες (49-58%). Κατά την αεριοποίηση των λιγνιτών παρουσία των καταλυτών σε ποσοστά 30% κ.β., το  $\text{CaO}$  αύξησε την απόδοση έως και 38% και στους δύο λιγνίτες. Με την προσθήκη  $\text{K}_2\text{CO}_3$  στον λιγνίτη Καρδιάς ο ρυθμός της αντίδρασης διπλασιάστηκε, ενώ η μέγιστη θερμοκρασία μειώθηκε σημαντικά. Κατά τη αεριοποίηση των βιομαζικών υλικών με την προσθήκη των καταλυτών  $\text{CaO}$  και  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , η απόδοση έφθασε το 100% στην περίπτωση της ακακίας και του αραβόσιτου παρουσία  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Η προσθήκη  $\text{CaO}$  αύξησε την αντιδραστικότητα, ενώ η προσθήκη  $\text{K}_2\text{CO}_3$  μείωσε την μέγιστη θερμοκρασία κατά  $65\text{-}120^\circ\text{C}$ . Όσον αφορά την αεριοποίηση των μιγμάτων του λιγνίτη Καρδιάς και των βιομαζικών υλικών, παρουσία του καταλύτη  $\text{CaO}$ , στην ακακία η απόδοση αυξήθηκε από 65% σε 90%. Στα αντίστοιχα μίγματα του λιγνίτη Αχλάδας με τα βιομαζικά υλικά παρουσία  $\text{CaO}$ , οι αποδόσεις ήταν χαμηλότερες.

## Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup> – Εισαγωγή

Η αειφόρος ανάπτυξη αποτελεί την βέλτιστη κατεύθυνση που οφείλει να ακολουθήσει η ενεργειακή τεχνολογία του σήμερα. Η αεριοποίηση των γαιανθράκων και της βιομάζας προσφέρει πολλά προτερήματα που συμβάλλουν στην αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών και οικονομικών προκλήσεων που αντιμετωπίζει η παραγωγή της ενέργειας στις μέρες μας. Η αφθονία των αποθεμάτων του γαιάνθρακα αλλά και των βιομαζικών υλικών, παγκοσμίως, μπορεί να επιφέρει τον ζητούμενο περιορισμό της χρήσης των υδρογονανθράκων, να μειώσει τον όγκο των βιοδιασπώμενων αποβλήτων που καταλήγουν σε ΧΥΤΑ και συνεπώς στο περιβάλλον, αλλά και να περιορίσει σημαντικά τις εκπομπές  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  και  $\text{CO}_2$ . Από οικονομικής άποψης, η αεριοποίηση μίγμάτων γαιανθράκων και βιομάζας απαιτεί χαμηλότερο λειτουργικό κόστος και δαπάνες, αλλά και μειωμένη ανάγκη επενδύσεων στην εξόρυξη, στην επεξεργασία, αλλά και στην παραγωγή ενέργειας, σε σύγκριση με μια μονάδα εξόρυξης πετρελαίου ή μεμονωμένου γαιάνθρακα/βιομάζας.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν να μελετηθεί η θερμική συμπεριφορά κατά την αεριοποίηση επιλεγμένων βιομαζικών υλικών διαφόρων ειδών (κλαδοδέματα ακακίας, αγριοακινάρα, κώνοι αραβόσιτου, στερεά δημοτικά απόβλητα MSW, πριονίδι) και δύο δειγμάτων λιγνιτών που προήλθαν από το ορυχείο Καρδιάς της Πτολεμαΐδας και το ορυχείο Αχλάδας. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε ατμόσφαιρα  $\text{CO}_2$  σε σύστημα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης τόσο στα μεμονωμένα δείγματα, όσο και στα μίγματά τους σε συνδυασμό με καταλύτες  $\text{CaO}$  και  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Παρουσιάζεται αναλυτική μελέτη των αποτελεσμάτων των θερμοδιαγραμμάτων και των χαρακτηριστικών παραμέτρων της διεργασίας, με σκοπό την μελέτη των τελικών αποδόσεων.

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup> – Θεωρητικό μέρος

### 2.1 Αεριοποίηση Γαιανθράκων

#### 2.1.1 Βασικές Αρχές

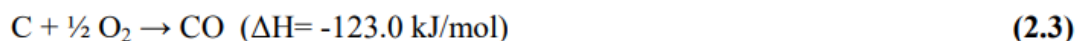
Η αεριοποίηση των γαιανθράκων προσελκύει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως θερμοχημική διαδικασία. Η αεριοποίηση του γαιάνθρακα, γενικά, αφορά την αντίδραση του γαιάνθρακα με αέρα ή οξυγόνο και ατμό, για την παραγωγή ενός αερίου προϊόντος με προορισμό την άμεση χρήση του σαν καύσιμο ή σαν τροφοδοσία για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, για την σύνθεση άλλων αερίων ή υγρών καυσίμων ή χημικών ενώσεων [1-3]. Για την ακρίβεια, η αεριοποίηση είναι μία ατελής καύση, παρόλα αυτά οι διεργασίες σχηματισμού ρυπαντών είναι διαφορετικές από αυτές της καύσης του γαιάνθρακα. Κατά βάση, η διαφορά είναι ότι, σε συνθήκες αναγωγής, το θείο του γαιάνθρακα μετατρέπεται κυρίως σε H<sub>2</sub>S, και όχι σε SO<sub>2</sub>, ενώ το άζωτο του γαιάνθρακα μετατρέπεται κυρίως σε NH<sub>3</sub> και δε σχηματίζονται καθόλου NO<sub>x</sub>. Συνεπώς, για τον λόγο αυτό, η τεχνολογία αυτή χαρακτηρίζεται σαν μια ‘καθαρή’ τεχνολογία γαιάνθρακα [1].

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα κατά την αεριοποίηση των γαιανθράκων είναι οι ακόλουθες:

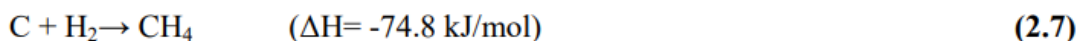
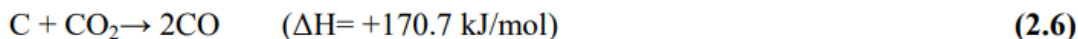
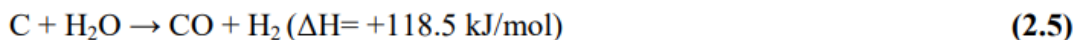
#### Πυρόλυση



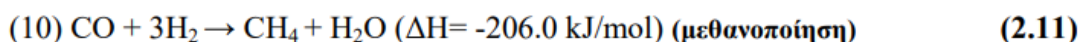
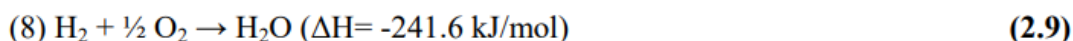
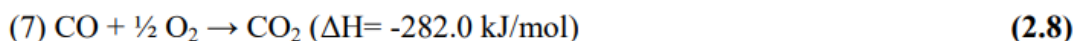
#### Καύση (Οξειδωση) Εξανθρακώματος



#### Αεριοποίηση Εξάνθρακωματος



#### Αντιδράσεις Αέριας Φάσης



Η αεριοποίηση του γαιάνθρακα παράγει αέρια κατάλληλα για διάφορες χρήσεις, ανάλογα με τον τύπο της διεργασίας αεριοποίησης και τις συνθήκες λειτουργίας. Από αεριοποίηση με ατμό παρουσία οξυγόνου παράγεται ένα αέριο μέσης θερμαντικής αξίας, το οποίο αποτελείται ουσιαστικά από CO και H<sub>2</sub> (syngas), για χρήση σαν αέριο καύσιμο ή σαν τροφοδοσία χημικής σύνθεσης, παράγοντας προϊόντα όπως η αμμωνία, η μεθανόλη και η βενζίνη, η οποία παράγεται από μεθανόλη. Από την αντίδραση μετάπτωσης (shift) και την αντίδραση σχηματισμού μεθανίου, ή από υδρογονοαεριοποίηση, παράγεται ένα αέριο υψηλής θερμαντικής αξίας, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν υποκατάστατο του φυσικού αερίου (συνθετικό φυσικό αέριο SNG) [2].

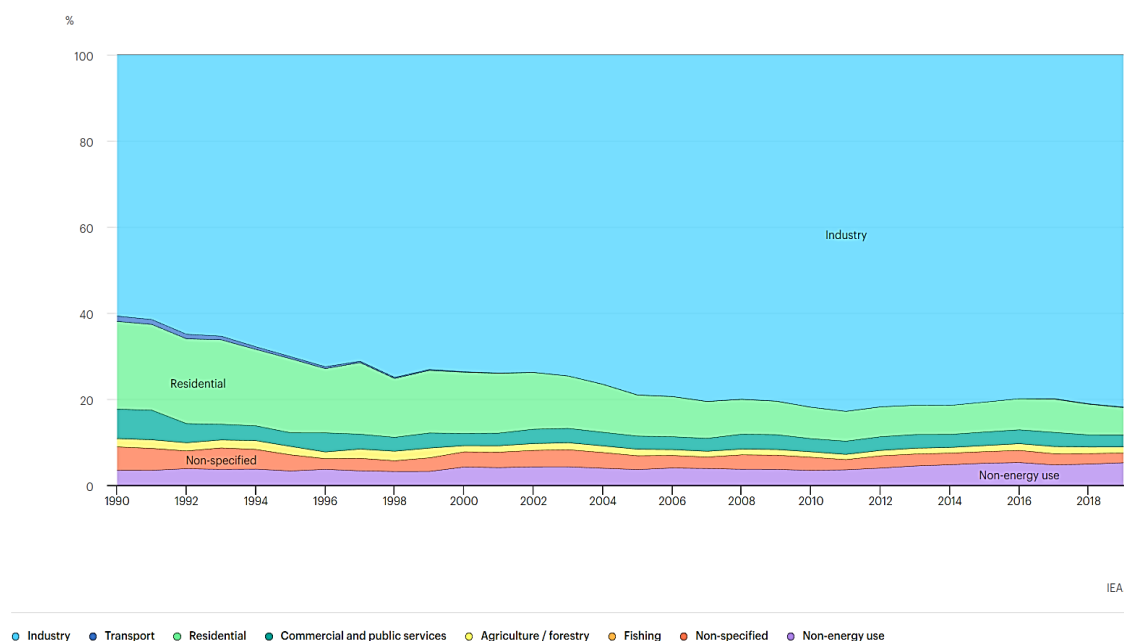
Κατά την διεργασία της αεριοποίησης, χρησιμοποιούνται οι εξής διαφορετικοί τύποι γαιανθράκων: 1) οι λιγνίτες και 2) οι υποασφαλτούχοι γαιάνθρακες (χαμηλής τάξης), 3) οι ασφαλτούχοι γαιάνθρακες και 4) ανθρακίτες (υψηλής τάξης). Είναι γνωστό στην βιβλιογραφία ότι οι γαιάνθρακες αυτοί υπόκεινται σε αεριοποίηση, γενικά, σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 900°C, στις εξής διεργασίες αεριοποίησης: α) αεριοποίηση σταθερής κλίνης, β) αεριοποίηση ρευστοστερεάς κλίνης, γ) αεριοποίηση παρασυρόμενης κλίνης, δ) αεριοποίηση λουτρού τήγματος και ε) αεριοποίηση με τεχνική πλάσματος. Από τις διεργασίες αυτές, η αεριοποίηση λουτρού τήγματος και η αεριοποίηση με τεχνική πλάσματος πραγματοποιούνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες μεταξύ 1200°C και 1700°C [3].



Η σημασία των γαιανθράκων οφείλεται στα τεράστια παγκόσμια αποθέματα τους, τα οποία το 2020 ήταν 1074 δις τόνοι [4]. Συγκεκριμένα, τα μεγαλύτερα αποθέματα είναι συγκεντρωμένα στις εξής περιοχές: Ηνωμένες Πολιτείες 23%, Ρωσία 15%, Αυστραλία 14% και Κίνα 13%. Η βιομηχανία έχει την υψηλότερη κατανάλωση σε γαιάνθρακες, παγκοσμίως, από το 1990 έως το 2019, σύμφωνα με στατιστική έρευνα, και ακολουθούν η οικιακή χρήση, οι εμπορικές και δημόσιες υπηρεσίες, η γεωργία και η αλιεία (Εικόνα 2.1).

Σε γενικές γραμμές, οι γαιάνθρακες χαμηλής τάξης είναι οι προτιμώμενες πρώτες ύλες τροφοδοσίας των υφιστάμενων εμπορικών διεργασιών αεριοποίησης, σε σύγκριση με τους ασφαλούχους γαιάνθρακες, οι οποίοι έχουν τάσεις συσσωμάτωσης. Κατά κύριο λόγο, οι ιδιότητες των γαιανθράκων χαμηλής τάξης, που επηρεάζουν την επιλογή του αεριοποιητή ή την εφαρμογή της διεργασίας, είναι οι εξής [2]:

- Η αντιδραστικότητα
- Η περιεκτικότητα σε υγρασία και οξυγόνο
- Η περιεκτικότητα σε πτητικά
- Οι ιδιότητες συσσωμάτωσης
- Τα χαρακτηριστικά της τέφρας
- Η περιεκτικότητα σε θείο

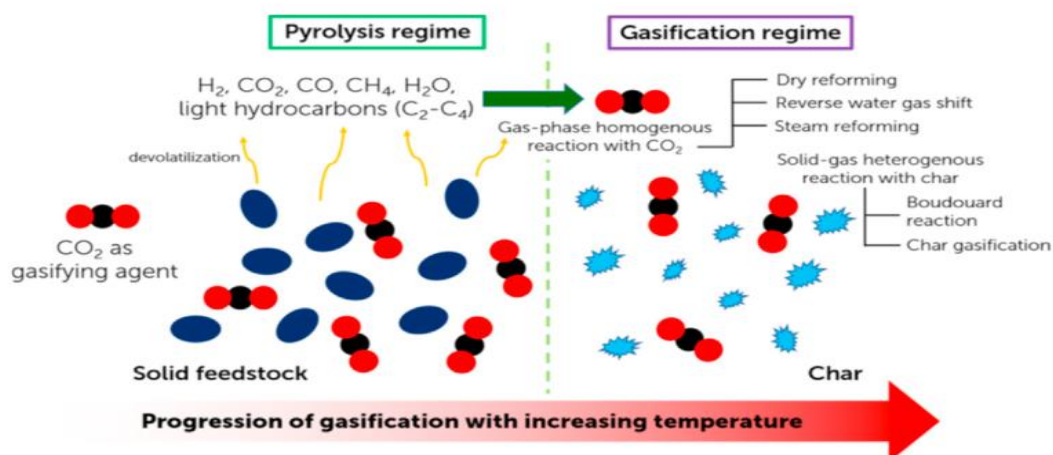


**Εικόνα 2.1** Παγκόσμια ποσοστιαία κατανάλωση γαιανθράκων ανά τομέα 1990-2019 (International Energy Agency IEA – Energy Statistics Data Browser [4])

### 2.1.2 Αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα

Η κλιματική αλλαγή αποτελεί πρόκληση παγκοσμίως και στρέφει το ενδιαφέρον στις εκπομπές ρύπων. Πολλές χώρες, όπως η Κίνα και η Αυστραλία, βασίζονται στον γαιάνθρακα ως ενεργειακό εφόδιο, λόγω της αφθονίας του αλλά και του χαμηλού κόστους. Η αεριοποίηση παρουσία του διοξειδίου του άνθρακα αποτελεί μια λύση για την μετατροπή των βλαβερών ρύπων σε syngas [5] .

Το διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί έναν σημαντικό συντελεστή στην αεριοποίηση των γαιανθράκων, καθώς υπόσχεται μια CCU προσέγγιση (Carbon Capture & Utilization), δηλαδή στη μετατροπή του CO<sub>2</sub> από επιβλαβές καυσαέριο σε εναλλακτική πηγή άνθρακα για την παραγωγή ενός μεγάλου εύρους βιοπροϊόντων [6]. Η κύρια αντίδραση που πραγματοποιείται κατά την αεριοποίηση γαιάνθρακα με διοξείδιο του άνθρακα είναι η αντίδραση «Boudouard»:



Εικόνα 2.2 Αεριοποίηση παρουσία CO<sub>2</sub> (7)

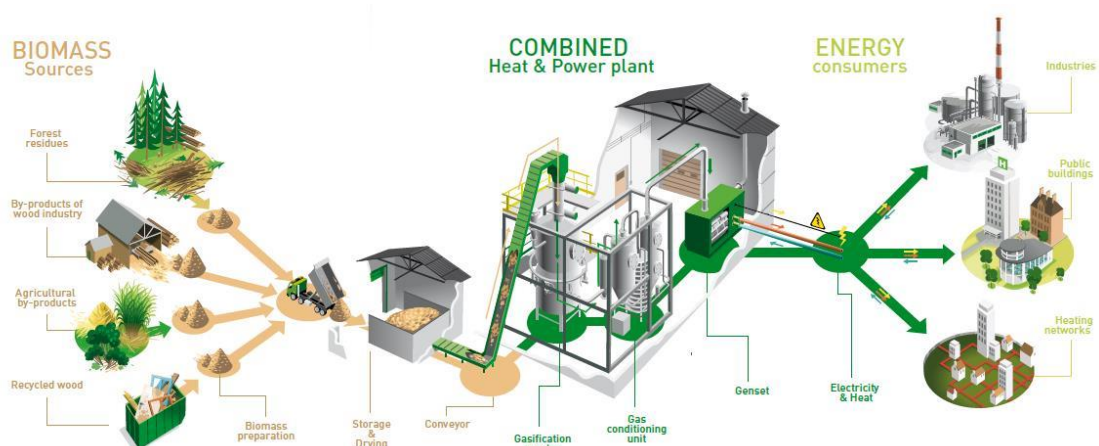
Η αντίδραση Boudouard παριστάνει την παραγωγή του μονοξειδίου του άνθρακα (CO), μέσω της αεριοποίησης του εξανθρακώματος παρουσία CO<sub>2</sub> (Εικόνα 2.2), το οποίο αποτελεί πρόδρομο για την παραγωγή μιας ποικιλίας ευρέως εμπορεύσιμων χημικών, όπως το ακρυλικό οξύ, το φορμικό οξύ, το προπιονικό οξύ, το οξικό οξύ κ.ά., με πολλές εφαρμογές αντίστοιχα. Μαζί με το υδρογόνο (H<sub>2</sub>) αποτελούν το αέριο σύνθεσης, και μπορούν να τροφοδοτήσουν πολλές βιομηχανικές διεργασίες, όπως την διαδικασία Fischer – Tropsh, την παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου (SNG), την σύνθεση μεθανόλης, και γενικότερα την παραγωγή ενέργειας. Η θερμοδυναμική ισορροπία της αντίδρασης Boudouard επηρεάζεται από την θερμοκρασία της αεριοποίησης, όπου υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 700°C) ενισχύουν την ενδοθερμική αντίδραση, και άρα την μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε μονοξείδιο του άνθρακα [7].

Επί του παρόντος, πραγματοποιούνται πολλές διαφορετικές έρευνες που απαρτίζουν την βιβλιογραφία για την ανάλυση της αεριοποίησης των γαιανθράκων με CO<sub>2</sub>. Το γεγονός αυτό επιτρέπει στον γαιάνθρακα να θεωρείται μια αξιόπιστη εναλλακτική πηγή ενέργειας, ιδιαίτερα λόγω της αυξημένης κατανάλωσης πετρελαίου και φυσικού αερίου [8]. Οι Long et al. διεξήγαγαν μια μελέτη αεριοποίησης ενός δείγματος Γερμανικού λιγνίτη με CO<sub>2</sub> σε διεργασία αεριοποίησης παρασυρόμενης κλίνης. Παρατηρήθηκε μια μείωση της τάξης του 19% στο αέριο σύνθεσης – syngas (CO και H<sub>2</sub>) με την αύξηση της πίεσης από 5 έως 20 bar [9]. Επιπλέον, οι Qiu et al. καθιέρωσαν έναν μηχανισμό σε διεργασία αεριοποίησης με την τεχνική πλάσματος για την παραγωγή του αερίου σύνθεσης – syngas σε ατμοσφαιρική πίεση. Παρατηρήθηκε ότι το περιεχόμενο H<sub>2</sub> και CO στο αέριο σύνθεσης αυξάνονται με την αύξηση της ισχύος εισόδου του τόξου [10]. Επιπρόσθετα, οι Smolinski et al. διεξήγαγαν πειράματα αεριοποίησης σε βιομάζες και λιγνίτη σε θερμοκρασία 700°C σε εργαστηριακή κλίμακα σε διεργασία σταθερής κλίνης και παρατήρησαν ότι οι βιομάζες είχαν μεγαλύτερη αντιδραστικότητα, αλλά παρήγαγαν λιγότερο αέριο σύνθεσης χαμηλότερης θερμαντικής ικανότητας [11]. Δοκιμές έχουν πραγματοποιηθεί από τους Kim et al., οι οποίοι σύγκριναν την αεριοποίηση δειγμάτων γαιανθράκων παρουσία CO<sub>2</sub> και παρουσία ατμού, και συμπέραναν ότι η παραγωγή του αερίου σύνθεσης είναι αυξημένη στα πειράματα παρουσία CO<sub>2</sub> [12]. Σύμφωνα με τους Xu et al., η χρήση CO<sub>2</sub> στην τροφοδοσία του γαιάνθρακα στην πυρόλυση και ύστερα στην αεριοποίηση του εξανθρακώματος ενισχύει σημαντικά την παραγωγή του αερίου σύνθεσης [5].

## 2.2 Αεριοποίηση Υπολειμματικής Βιομάζας

Ως υπολειμματικές μορφές βιομάζας καλούνται διάφορα απορριπτόμενα υλικά, τα οποία περιέχουν ενέργεια και προέρχονται κυρίως από παρθένα βιομάζα. Κατά βάση, η υπολειμματική μορφή βιομάζας παράγεται κυρίως από ανθρώπινες δραστηριότητες και κάποια φυσικά φαινόμενα και αποτελείται από τα αγροτικά υπολείμματα, τα δασικά υπολείμματα, τα βιομηχανικά απόβλητα και τα αστικά απορρίμματα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.3.

Αεριοποίηση της βιομάζας καλείται η ολική μετατροπή του οργανικού τμήματος του στερεού πρωτογενούς υλικού σε αέριο με θέρμανση και με την παρουσία ενός οξειδωτικού μέσου, όπως ο αέρας, το οξυγόνο ή ο ατμός και λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες, 800-1100°C παρουσία ατμού (Εικόνα 2.3). Σε αυτές τις θερμοκρασιακές συνθήκες, το οργανικό μέρος της βιομάζας αντιδρά με ποσότητα του διαθέσιμου μέσου οξείδωσης και μετατρέπεται σε αέριο καύσιμο, που περιέχει άνθρακα [1].

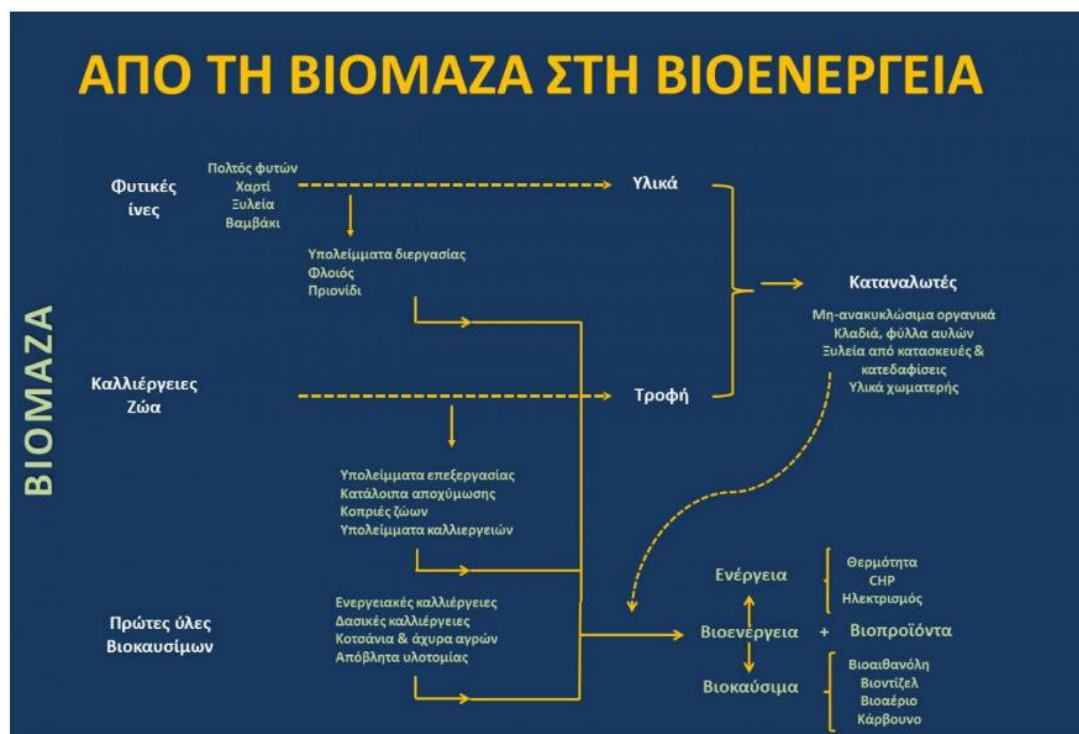


**Εικόνα 2.3** Η αεριοποίηση της βιομάζας από την τροφοδοσία, στο εργοστάσιο και στην κατανάλωση (AGROENERGY [13])

### 2.2.1 Βασικές Αρχές

Η χρήση της βιομάζας σε ενεργειακές εφαρμογές λαμβάνει πλέον αξιοσημείωτο ενδιαφέρον. Βάσει των χημικών και δομικών της χαρακτηριστικών, η υπολειμματική βιομάζα αποτελεί βάσιμη τροφοδοσία για διάφορες χρήσεις. [14]. Δασικά υπολείμματα, αγροτικά και δημοτικά απόβλητα αποτελούν μερικά από τα χρήσιμα υλικά για την παραγωγή μεθανόλης [15], βιοντίζελ, μεθανίου [16], πέλλετς [17], όπως και ηλεκτρικής ενέργειας [18], με προοπτικές για ένα ουδέτερο αποτύπωμα άνθρακα [18]. Κατά την αεριοποίηση, η τροφοδοσία επεξεργάζεται σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις έως 30bar όπου υπόκειται σε διαφορετικά θερμοχημικά φαινόμενα: ξήρανση, πυρόλυση, τελική αεριοποίηση – μερική οξείδωση [19]. Τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας που

επιδρούν στην αντιδραστικότητα κατά την αεριοποίηση μπορούν να διαιρεθούν σε δύο κατηγορίες: τα δομικά και χημικά χαρακτηριστικά και την σύσταση της τέφρας [20]. Οι ποσότητες του καλίου (K) και του ασβεστίου (Ca) συσχετίζονται με υψηλότερες αντιδραστικότητες κατά την αεριοποίηση βιομαζικών δειγμάτων [21]. Παράλληλα, οι υψηλές περιεκτικότητες σε πυρίτιο (Si), αλουμίνιο (Al) και φώσφορο (P) φαίνεται να μειώνουν τον ρυθμό τη αεριοποίησης.



Εικόνα 2.3 Από τη Βιομάζα στη Βιοενέργεια ([Βιομάζα | Agroenergy.gr](http://Βιομάζα | Agroenergy.gr)) [13]

Η ενεργειακή αξία του παραγόμενου αερίου διαφέρει ανάλογα με το μέσο οξείδωσης. Πιο συγκεκριμένα, η αεριοποίηση με αέρα παράγει ένα αέριο με χαμηλή θερμογόνο δύναμη που κυμαίνεται μεταξύ 4 και 11MJ/m<sup>3</sup>, ενώ η αεριοποίηση με οξυγόνο παράγει ένα αέριο με μέση θερμογόνο δύναμη (11.8-27.5MJ/m<sup>3</sup>). Τέλος, η αεριοποίηση, η οποία έχει σαν προϊόντα μεθάνιο και άλλους ελαφρούς υδρογονάνθρακες, παράγει ένα αέριο με υψηλή θερμογόνο δύναμη, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν υποκατάστατο του φυσικού αερίου.

Οι βασικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αεριοποίηση είναι οι (2.1) έως (2.11), όπως παρουσιάστηκαν προηγουμένως.

## 2.2.2 Αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα

Αντίστοιχα με την αεριοποίηση των γαιανθράκων, η αεριοποίηση της βιομάζας με διοξείδιο του άνθρακα περιγράφεται και σε αυτή την περίπτωση από την αντίδραση Boudouard. Η αντίδραση αυτή είναι ενδόθερμη, όπως δηλώνει και η θετική τιμή της ενθαλπίας της, ενώ η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά. Ωστόσο, σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 700°C) η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά, ευνοώντας την παραγωγή CO. Οι κυριότερες χρήσεις του CO που παράγεται είναι: α) παραγωγή υδρογόνου (H<sub>2</sub>) μέσω της αντίδρασης μετάπτωσης ύδατος-αερίου H<sub>2</sub>O + CO → H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>, β) παραγωγή υδρογονανθράκων με τη μέθοδο Fischer-Tropsch, γ) παραγωγή μεθανόλης δ) παραγωγή χημικών, ε) καύση για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Προκειμένου να γίνει εφικτή η μοντελοποίηση της διαδικασίας της αεριοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα, είναι απαραίτητη πρώτα η κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης Boudouard. Ωστόσο, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών στις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση είναι δύσκολο να εφαρμοστούν φασματοσκοπικές μέθοδοι που θα βοηθούσαν στην κατανόηση του φαινομένου. Αποτέλεσμα αυτού είναι να έχουν διατυπωθεί διάφορες θεωρίες σχετικά με το μηχανισμό της αντίδρασης. Μία ευρέως χρησιμοποιούμενη και αποδεκτή θεωρία που περιγράφει την αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα είναι ο μηχανισμός ανταλλαγής οξυγόνου, ο οποίος προτάθηκε από τον Ergun [22]:



Όπου C<sub>f</sub> είναι ένα ελεύθερο ενεργό κέντρο άνθρακα και το C(O) συμβολίζει ένα σύμπλεγμα άνθρακα-οξυγόνου. Η πρώτη αντίδραση περιγράφει το φαινόμενο ανταλλαγής οξυγόνου, ενώ η δεύτερη αντίδραση εκφράζει τη μετατροπή του άνθρακα από στερεό σε αέριο. Με βάση τη θεωρία αυτή, αρχικά, το διοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε ένα ελεύθερο ανθρακικό ενεργό κέντρο. Αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ενός συμπλέγματος άνθρακα-οξυγόνου και ενός μορίου CO. Στη συνέχεια, το σύμπλεγμα αυτό παράγει ένα νέο ελεύθερο ενεργό κέντρο και ένα μόριο CO [23].

Πολυάριθμες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για να ερευνηθεί η αεριοποίηση μεμονωμένων βιομαζικών υλικών παρουσία CO<sub>2</sub> [24-28]. Οι Im-orb et al. [40] και M Jeremias et al. [41] συμπεραίνουν ότι όσο αυξάνεται η αναλογία CO<sub>2</sub>/βιομάζας, τόσο μειώνεται η παραγωγή CO. Στην έρευνα των R. Karamarkovic and V. Karamarkovic [42], η αεριοποίηση της βιομάζας βελτιώθηκε όταν η υγρασία των δειγμάτων ήταν σε χαμηλά επίπεδα, και η αύξηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα αύξησε την παραγωγή του αερίου σύνθεσης. Σύμφωνα με τους Vamvuka et al. [38], κατά την αεριοποίηση μιγμάτων γεωργικών και βιομηχανικών αποβλήτων, η μετατροπή κυμάνθηκε από 73-100% και η αντιδραστικότητα των δειγμάτων οφειλόταν κυρίως στην πορώδη δομή των υλικών.

### 2.2.3 Αεριοποίηση μιγμάτων με γαιάνθρακες

Σήμερα, ο γαιάνθρακας είναι η βασική πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας λόγω των μεγάλων αποθεμάτων, και αναμένεται να συνεχίσει να αποτελεί πηγή ενέργειας για πάνω από 110 χρόνια, σύμφωνα με στατιστική ανάλυση της BP (2014). Ωστόσο, τις τελευταίες δεκαετίες, η ανάγκη για χρήση όσο το δυνατόν περισσότερο αειφόρων καυσίμων έχει ωθήσει στο συνδυασμό γαιάνθρακα και βιομάζας, προς αεριοποίηση [24].

Η χρήση μιγμάτων γαιανθράκων και βιομάζας ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ενέργειας προσφέρει πολλά προτερήματα, από άποψη προστασίας του περιβάλλοντος, οικονομία στην παραγωγή και βελτιωμένη θερμική απόδοση. Πιο συγκεκριμένα, το περιβαλλοντικό προνόμιο της διεργασίας αυτής είναι η συνεισφορά της βιομάζας στην ουδετερότητα του ισοζυγίου του άνθρακα, σύμφωνα με τους Hernandez et al. [25]. Παράλληλα, μειώνεται ο όγκος των βιοδιασπώμενων αποβλήτων που καταλήγουν σε ΧΥΤΑ [26]. Από οικονομικής άποψης, η χρήση μιγμάτων βιομάζας και γαιανθράκων μειώνει σημαντικά λειτουργικά έξοδα στις διεργασίες, στα πλαίσια των εργοστασίων (Saw & Pang, 2013), και εξαλείφει την ανάγκη επενδύσεων σε εργοστάσια επεξεργασίας αυτόνομης βιομάζας, τα οποία πλήττονται από χαμηλά επίπεδα αποδοτικότητας [27]. Επίσης, η μίξη γαιανθράκων και βιομάζας ικανοποιεί τις παγκόσμιες ανάγκες για απολιγνιτοποίηση και κυκλική οικονομία [26]. Σε γενικές γραμμές, ένας σημαντικός αριθμός επιστημόνων και ερευνητών έχει μελετήσει την συνέργεια γαιανθράκων και βιομάζας τις τελευταίες δεκαετίες.

Η διεργασία της αεριοποίησης των μιγμάτων παράγει ένα αέριο σύνθεσης το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μηχανές εσωτερικής καύσης, σε τουρμπίνες αερίου, σε κυσέλες καυσίμου στερεού οξειδίου, ή για σύνθεση βιοκαυσίμων και χημικών. Η εκτέλεση της αεριοποίησης CO<sub>2</sub> – εξανθρακώματος, όπου το CO<sub>2</sub> των καυσαερίων μπορεί να μετατραπεί σε εμπορεύσιμο υλικό, προσφέρει μια αξιοσημείωτη εναλλακτική που μετριάξει τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου, με συνακόλουθη παραγωγή «καθαρών» καυσίμων [26].

Αξιοσημείωτη είναι η χρήση καταλυτών κατά την αεριοποίηση μιγμάτων με γαιάνθρακες. Στην αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα οι καταλύτες χρησιμοποιούνται προκειμένου να αυξηθεί η αντιδραστικότητα. Μετά από μελέτη των Huang et al. [28] για την καταλυτική επίδραση των αλκαλίων (K και Na), των αλκαλικών γαιών (Ca, Mg) και των στοιχείων μετάπτωσης όπως ο Fe, προέκυψε ότι τα παραπάνω επιδρούν στην αντιδραστικότητα του CO<sub>2</sub> με την εξής σειρά: K > Na > Ca > Fe > Mg. Δοκιμές έχουν γίνει και από τους Iwaki et al. [29] και από τους Jin et al. [30], χρησιμοποιώντας μίγματα ανθρακικού λιθίου, νατρίου και καλίου ως καταλύτες και βρέθηκε πως συνδυασμός όλων των παραπάνω υποβοηθά πολύ περισσότερο την αντιδραστικότητα, σε σχέση με το αν τα ανθρακικά άλατα χρησιμοποιούνταν μόνα τους.



Οι Krteinj και Mouljij [31] και οι McKee και Chatterji, [32] πρότειναν μία σειρά αντιδράσεων προκειμένου να περιγράψουν την κατάλυση της αντίδρασης αεριοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα, με χρήση ανθρακικών αλάτων:



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

Σύμφωνα με τους Vamvuka et al. [33], η προσθήκη αλκαλικών αλάτων κατά την αεριοποίηση απορριμμάτων, αυξάνει την αντιδραστικότητα, ενώ μειώνει τη θερμοκρασία της αντίδρασης.

Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες σχετικά με την συνέργεια διάφορων γαιανθράκων και βιομαζικών υλικών κατά την αεριοποίηση. Η αλληλεπίδραση μεταξύ γαιανθράκων και βιομαζικών υλικών ενδέχεται να διαφέρει κατά περίπτωση. Σε μελέτη έχει βρεθεί ότι το κάλιο ως καταλύτης επιταχύνει την διεργασία αεριοποίησης του εξανθρακώματος. Παράλληλα, η υψηλή περιεκτικότητα πυριτίου στην βιομάζα περιορίζει την συνέργεια κατά την αεριοποίηση μιγμάτων γαιανθράκων και βιομάζας [24]. Σε πρόσφατη μελέτη παρατηρήθηκε ότι η επίδραση του φαινομένου αυτού στην αντιδραστικότητα εξαρτάται από την αναλογία CO<sub>2</sub> – ατμού κατά την αεριοποίηση, ενώ θετικό αποτέλεσμα παρουσιάζει η προσθήκη δολομίτη στο δείγμα [6]. Συμπληρωματικά, σε άλλη επιστημονική έρευνα φαίνεται ότι η αντιδραστικότητα των εξανθρακωμάτων γαιανθράκων χαμηλής τάξης είναι μειωμένη σε σύγκριση με εκείνη των βιομαζικών υλικών, ενώ τα μίγματά τους παρουσιάζουν αυξημένο ρυθμό αεριοποίησης.



## Κεφάλαιο 3 – Πειραματικό μέρος

### 3.1 Συλλογή Δειγμάτων, Άλεση και Κοκκομετρική Ανάλυση

Τα δείγματα που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική ήταν δύο λιγνίτες και τα ακόλουθα πέντε βιομαζικά δείγματα:

- i. Κλαδοδέματα ακακίας
- ii. Αγριοαγκινάρα
- iii. Κώνοι αραβόσιτου
- iv. MSW (στερεά διαδημοτικά απόβλητα)
- v. Πριονίδι

Τα δύο δείγματα των λιγνιτών προήλθαν από το ορυχείο Καρδιάς της Πτολεμαΐδας και το ορυχείο Αχλάδας, αντίστοιχα, και παραχωρήθηκαν από την ΔΕΗ.

Τα κλαδοδέματα ακακίας και η αγριοαγκινάρα παραχωρήθηκαν επίσης από την ΔΕΗ, από κοντινά δάση και αγρούς της Πτολεμαΐδας. Παράλληλα, οι κώνοι αραβόσιτου προήλθαν από την Αναπτυξιακή Καρδίτσας ΑΕ και τα αποβλητογενή MSW από την Διαδημοτική Επιχείρηση Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (ΔΕΔΙΣΑ). Τέλος, τα δείγματα πριονιδίου παραχωρήθηκαν από την εταιρεία VARXIL ABEE που βρίσκεται στην Κίσσαμο Χανίων.

Τα βιομαζικά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αλέστηκαν σε μαχαιρόμυλο τύπου Pulverisette 15, της εταιρείας Fritsch. Οι δύο λιγνίτες αλέστηκαν σε σιαγωνοτό σπαστήρα της εταιρείας Fritsch και σε σφαιρόμυλο της εταιρείας Sepor. Η κοκκομετρία των δειγμάτων επιλέχθηκε να είναι στα -250μm, συνεπώς μετά την άλεση ακολούθησε κοσκίνιση στο αντίστοιχο κόσκινο.

Τα πειράματα διεξήχθησαν τόσο με τα αρχικά δείγματα, όσο και με μίγματα των λιγνιτών με τα βιομαζικά υλικά σε ποσοστά 10-50% κατά βάρος. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με την προσθήκη 30% CaO και 30% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> σε όλα τα αρχικά δείγματα, λιγνίτες και βιομάζες, αντίστοιχα. Στο δείγμα της ακακίας τα ποσοστά των καταλυτών κυμάνθηκαν από 10-30%.

### 3.2 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων

Από την προσεγγιστική ανάλυση προσδιορίζονται η υγρασία, η τέφρα, τα πτητικά συστατικά και ο μόνιμος άνθρακας.

Το περιεχόμενο της υγρασίας καθορίζεται συμβατικά με τη μέτρηση της απώλειας του ποσοστού βάρους ενός θρυμματισμένου (< 250 μm) 0.5-1 g δείγματος μετά από θέρμανση για μια ώρα σε 110°C υπό κενό και σε αδρανή ατμόσφαιρα (ASTM D5142, D5373, D423 για λιγνίτη και CEN/TC335 για βιομάζα). Το ποσοστό της υγρασίας υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\text{➤ Υγρασία(\%)} = \frac{W(25)-W(110)}{W(25)} * 100$$

όπου:

W<sub>25</sub> το αρχικό βάρος του δείγματος στους 25°C (σε g)

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

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

$$\text{➤ Τέφρα(\% επί ξηρού)} = \frac{\text{Τελικό βάρος}}{\text{Ξηρό βάρος}} * 100$$

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

$$\text{➤ Πτητικά (\% επί ξηρού)} = \frac{W(110)-W(950)}{W(110)} * 100$$

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

και W<sub>950</sub> το βάρος του δείγματος στους 950°C (σε g)

Το ποσοστό μονίμου άνθρακα για κάθε δείγμα υπολογίζεται μέσω της ακόλουθης σχέσης:

- *Μόνιμος άνθρακας (% επί ξηρού) = 100 - Τέφρα(% επί ξηρού) - Πτητικά(% επί ξηρού)*

Η στοιχειακή ανάλυση των γαιανθράκων συνίσταται στον ποσοτικό προσδιορισμό του άνθρακα (C), του υδρογόνου (H), του αζώτου (N), του θείου (S), και του οξυγόνου (O). Ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων C, H, N, S O έγινε με τη χρήση του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή, τύπου Flash 200 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific, στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Το ποσοστό του οξυγόνου υπολογίστηκε από τη διαφορά των C, H, N, S συμπεριλαμβανομένου του ποσοστού της τέφρας επί ξηρού, από το 100, όπως παρατηρείται από την παρακάτω σχέση:

- *O (% επί ξηρού) = 100 - C% - H% - N% - S% - τέφρα%*

Ο προσδιορισμός της ανώτερης θερμογόνου δύναμης επί ξηρού, άνευ τέφρας, δίνεται από τον εξής τύπο [34] :

- *HHV = [(33.5(C) + 142.3(H) – 15.4(O) – 14.5(N)] \* 10<sup>-2</sup>(MJ/Kg)*

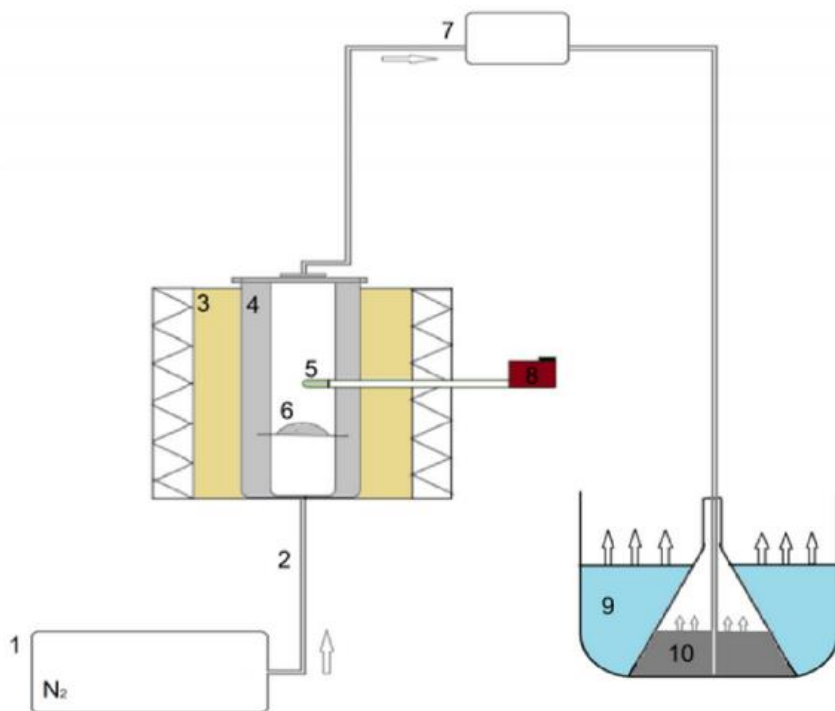
όπου: C, H, O, S: Οι ποσότητες άνθρακα, υδρογόνου, οξυγόνου, και αζώτου επί ξηρού, χωρίς την τέφρα αντίστοιχα, που υπάρχουν στο δείγμα.

### **3.3 Σύστημα Αντιδραστήρα Παραγωγής Βιο-εξανθρακωμάτων**

Για την παραγωγή των βιοεξανθρακωμάτων χρησιμοποιήθηκε ο εξοπλισμός του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων (Σχήμα 3.1).

Πιο συγκεκριμένα, για την πυρόλυση της βιομάζας χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη διάταξη τύπου σταθερής κλίνης, η οποία αποτελείται από έναν κυλινδρικό αντιδραστήρα ανοξείδωτου χάλυβα με εσωτερική διάμετρο 7cm και ύψους 13cm, ο οποίος εξασφαλίζει στεγανότητα, καθώς σφραγίζει με καπάκι και πυράντοχη φλάντζα.

Η συσκευή πυρόλυσης διαθέτει 2 οπές. Στην πρώτη οπή συνδέεται ένας σωλήνας εισόδου του αερίου ( $N_2$ ), ενώ στην δεύτερη το στέλεχος του θερμοστοιχείου, για να ελέγχεται και η εσωτερική θερμοκρασία της κλίνης. Το καπάκι με το οποίο σφραγίζεται ο αντιδραστήρας διαθέτει μια οπή για την απομάκρυνση των πτητικών, μέσω ενός μεταλλικού σωλήνα εξόδου.



**Εικόνα 3.1** Διάταξη τύπου σταθερής κλίνης

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 συμπυκνωμένα πτητικά συστατικά

### **3.4 Αεριοποίηση Δειγμάτων και Μειγμάτων παρουσία καταλυτών**

#### **3.4.1. Σύστημα Θερμικής Ανάλυσης**

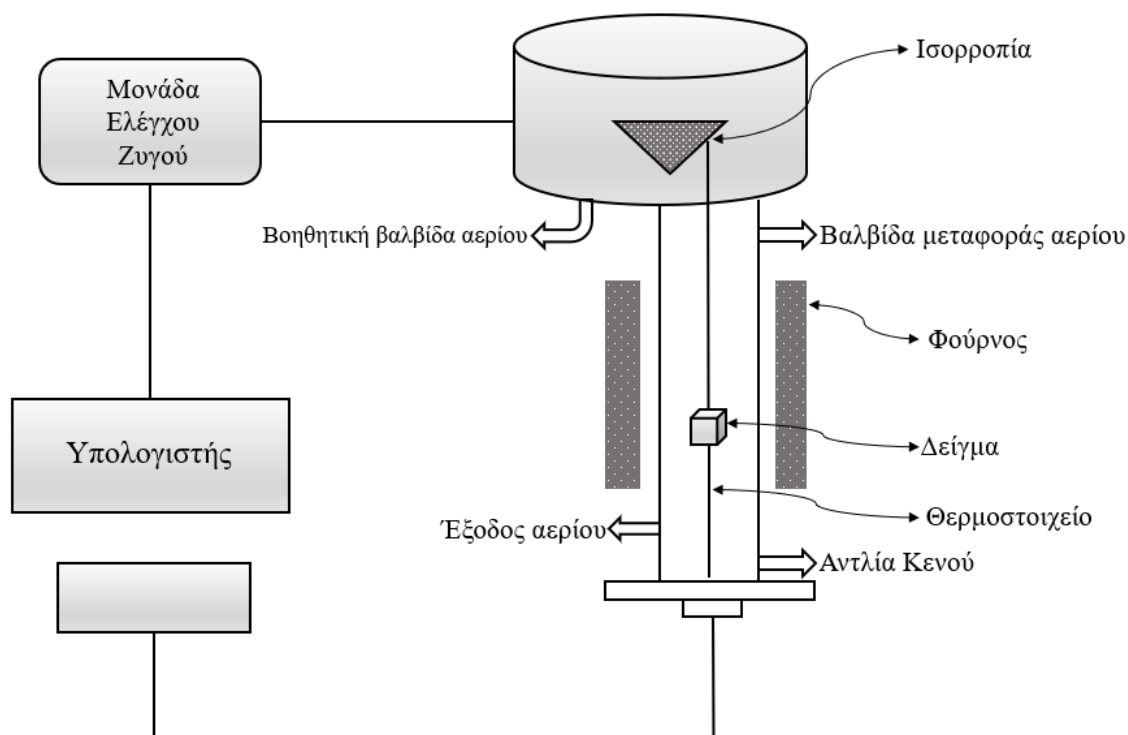
Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης είναι ο θερμοζυγός τύπου TGA-6, της εταιρίας Perkin Elmer, ο οποίος βρίσκεται στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων(Σχήμα 3.2).

Η θερμοκρασία του φούρνου του θερμοζυγού κυμαίνεται από 0 μέχρι 1000°C με ακρίβεια 2°C και το δείγμα μπορεί να θερμαίνεται με ρυθμό 0-100 °C/min. Η θέρμανση γίνεται με συνδυασμό ακτινοβολίας και βεβιασμένης κυκλοφορίας ενός φέροντος αερίου που διαπερνά τη διάταξη. Γύρω από το σύστημα θέρμανσης υπάρχει ένα σύστημα αυτόματης ψύξης, αποτελούμενο από ένα σωλήνα που περιβάλλει το φούρνο, χρησιμοποιώντας νερό ως ψυκτικό μέσο. Το σύστημα είναι θερμικά μονωμένο και συνδέεται με σύστημα μέτρηση σήματος, το οποίο αποτελείται από έναν ηλεκτρονικό μικροζυγό.

Ο μικροζυγός και το σύστημα θέρμανσης συνδέονται με έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή, με σκοπό την καταγραφή του σήματος του μικροζυγού και τον έλεγχο της λειτουργίας του θερμοζυγού και του θερμοκρασιακού προγράμματος. Τα αποτελέσματα είναι σε μορφή γραφημάτων, στα οποία απεικονίζεται η μάζα (TG καμπύλες) και ο ρυθμός μεταβολής μάζας (DTG καμπύλες) του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου που αναλύθηκε.

Αρχικά το δείγμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα και ύστερα στον υποδοχέα μέσα στο φούρνο. Ο υποδοχέας συνδέεται με το ζυγό μέσω ενός βραχίονα με δύο μέρη, αντισταθμιζόμενος από ένα απόβαρο. Ο βραχίονας στηρίζεται σε ηλεκτρικό πηνίο, που βρίσκεται σε μαγνητικό πεδίο, με τη θέση του να προσδιορίζεται από έναν οπτικό αισθητήρα, καθώς και οποιαδήποτε εκτροπή προκαλεί παροχή ρεύματος στο πηνίο. Η μάζα του δείγματος προσδιορίζεται από τη σχετική αλλαγή θέσης του βραχίονα από το σημείο αναφοράς του.

Τα αέρια που εισέρχονται στο θερμοζυγό είναι αέρια της ατμόσφαιρας της αντίδρασης (αέρας αν πρόκειται για καύση, ή άζωτο αν πρόκειται για πυρόλυση) και το φέρον αδρανές αέριο για τον καθαρισμό του θερμοζυγού.



*Εικόνα 3.2* Θερμοζυγός τύπου TGA-6, της εταιρίας Perkin Elmer

### 3.4.2. Μεθοδολογία – Επεξεργασία πειραματικών δεδομένων

Τα βιοεξανθρακώματα παρήχθησαν μέσω της πυρόλυσης στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων της πυρόλυσης το δείγμα παρέμεινε στους 30°C για ένα λεπτό και μετά η θερμοκρασία ανυψώθηκε στους 600°C με ρυθμό 10°C/min με παραμονή 30 λεπτά για την απομάκρυνση των πτητικών συστατικών.

Αφού ολοκληρώθηκε η διεργασία της πυρόλυσης, ακολούθησε η αεριοποίηση των βιοεξανθρακωμάτων. Για την εκτέλεση του πειράματος επιλέχθηκαν δείγματα με κοκκομετρία κάτω από 250μm, ενώ η ποσότητα που εισήχθη στον δειγματοφορέα του θερμοζυγού ήταν περίπου 20 έως 25mg.

Το αντιδρών αέριο ήταν διοξείδιο του άνθρακα, με ρυθμό ροής 35mL/min, και η θερμοκρασία 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 του εκάστοτε δείγματος και επαναφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, διακόπτοντας τη ροή του διοξειδίου του άνθρακα και επαναφέροντας τη ροή του αζώτου, με ρυθμό ροής 45 mL/min.

Το σύστημα του θερμοζυγού είναι συνδεδεμένο με H/Y και μέσω του λογισμικού Pyris λαμβάνονται τα διαγράμματα μεταβολής της μάζας σε σχέση με την θερμοκρασία, τα λεγόμενα θερμογραφήματα.

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

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

## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup> – Αποτελέσματα και σχόλια

### 4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζεται η προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων των καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Παρατηρείται ότι τα βιομαζικά δείγματα εμφανίζουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά σε σύγκριση με τους λιγνίτες Καρδιάς και Αχλάδας, γεγονός που τα καθιστά ευκολότερα στην καύση και στην ανάφλεξη, καθώς τα πτητικά συστατικά συνεισφέρουν στην θερμογόνο δύναμη του καυσίμου.

Παρατηρώντας τα ποσοστά του μόνιμου άνθρακα, διακρίνεται ότι στις βιομάζες το ποσοστό είναι μικρότερο από το αντίστοιχο των λιγνιτών, με εξαίρεση τον αραβόσιτο και την αγκινάρα που τείνουν να πλησιάσουν τις τιμές των λιγνιτών.

Όσον αφορά την τέφρα παρατηρείται ότι τα βιομαζικά υλικά βρίσκονται σαφώς σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με τους λιγνίτες, με υψηλότερη ένδειξη τέφρας στα δημοτικά στερεά απόβλητα.

**Πίνακας 4.1** Προσεγγιστική Ανάλυση Δειγμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	Πτητικά	Μόνιμος Άνθρακας	Τέφρα
Ακακία ΑΚ	85	12.9	2.1
Αγριοαγκινάρα ΑΓΚ	64.7	19.6	15.7
Πριονίδι ΠΡ	84.8	14.7	0.5
Κώνοι Αραβόσιτου ΑΡ	80.8	17.6	1.6
Δημοτικά στερεά απόβλητα MSW	73.6	0.5	25.9
Λιγνίτης Καρδιάς ΔΚ	43.6	23.1	33.3
Λιγνίτης Αχλάδας ΛΑ	36.4	27.5	36.1



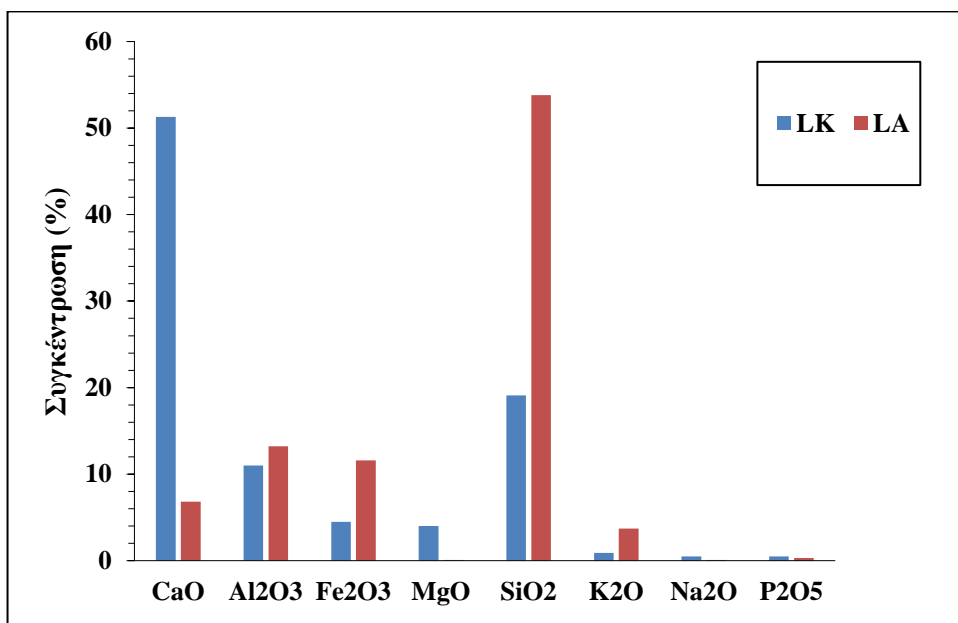
**Πίνακας 4.2** Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων και θερμογόνος δύναμη (% επί ξηρού)

Δείγμα	C	H	N	S	O	HHV* (MJ/kg)
Ακακία ΑΚ	48.9	6.7	1.1	-	41.2	19.7
Αγριοαγκινάρα ΑΓΚ	41.2	6.1	2.8	0.2	34	19.7
Πριονίδι ΠΡ	46.2	6.4	-	-	46.9	17.4
Κώνοι Αραβόσιτου ΑΡ	43.9	5.8	-	-	48.7	15.7
Δημοτικά στερεά απόβλητα MSW	38.6	5.8	1.5	0.31	28.9	15.6
Λιγνίτης Καρδιάς ΛΚ	36	2.9	1.2	0.7	25.9	18.0
Λιγνίτης Αχλάδας ΛΑ	27.3	2.1	0.6	1.1	32.8	10.9

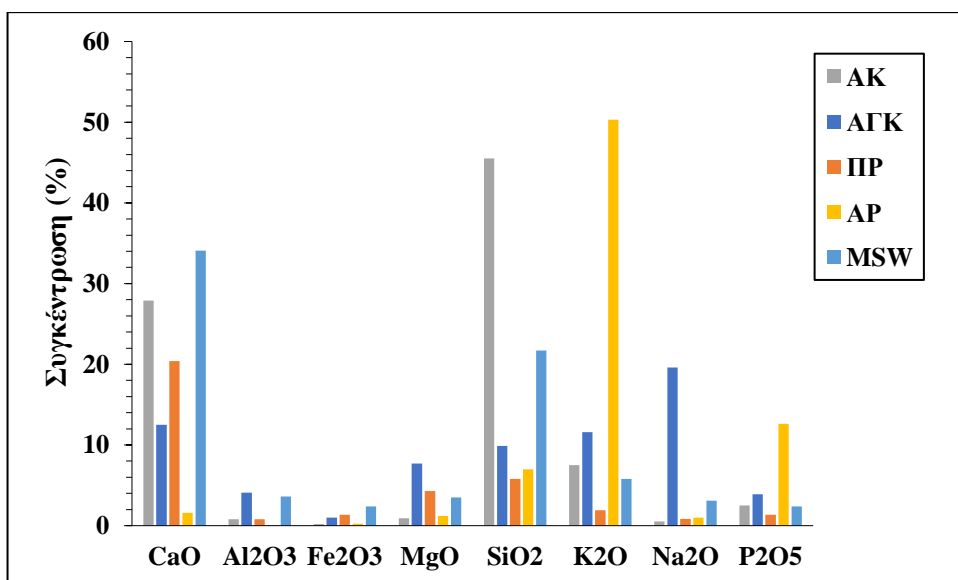
\*Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη, επί ξηρού άνευ τέφρας

Σύμφωνα με την στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων στον Πίνακα 4.2, παρατηρείται ότι τα βιομαζικά δείγματα έχουν υψηλότερες περιεκτικότητες σε άνθρακα και υδρογόνο σε σύγκριση με τους λιγνίτες, γεγονός το οποίο συνεισφέρει θετικά στην θερμογόνο δύναμη των καυσίμων. Ο λιγνίτης Αχλάδας, συγκεκριμένα, παρουσιάζει χαμηλές τιμές άνθρακα και υδρογόνου, συνεπώς χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη. Παράλληλα, τα ποσοστά του θείου είναι αμελητέα σε όλα τα δείγματα, άρα δεν προβλέπεται να δημιουργηθούν προβλήματα εκπομπών SO<sub>x</sub>. Τέλος, παρατηρείται ότι το ποσοστό του αζώτου υπερβαίνει την οριακή τιμή των 2%, για την πιθανότητα ύπαρξης εκπομπών ενώσεων αζώτου σε θερμικές διεργασίες, μόνο στο δείγμα της αγριοαγκινάρας.

Παρακάτω, στα Σχήματα 4.1.1 και 4.1.2 παρουσιάζονται τα ραβδογράμματα της χημικής ανάλυσης των τεφρών των δειγμάτων, αρχικά των λιγνιτών Καρδιάς και Αχλάδας και των βιομαζικών υλικών, αντίστοιχα. Στο Σχήμα 4.1.1, ο λιγνίτης Καρδιάς παρουσιάζει υψηλή συγκέντρωση σε CaO, ενώ ο λιγνίτης Αχλάδας σε SiO<sub>2</sub>, όπως επίσης και σημαντικές συγκεντρώσεις σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ενώ χαμηλότερες στα υπόλοιπα στοιχεία. Στο Σχήμα 4.1.2 διακρίνεται ότι το δείγμα του αραβόσιτου διαθέτει το υψηλότερο ποσοστό σε K<sub>2</sub>O, το δείγμα της ακακίας διαθέτει το υψηλότερο ποσοστό σε SiO<sub>2</sub> και το δείγμα των δημοτικών στερεών αποβλήτων περιέχει το υψηλότερο ποσοστό σε CaO. Οι συγκεντρώσεις των βιομαζικών υλικών σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O και P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> είναι αρκετά χαμηλές, με εξαίρεση την αγριοαγκινάρα σε Na<sub>2</sub>O και τον αραβόσιτο σε P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



Σχήμα 4.1.1 Χημική ανάλυση τεφρών λιγνιτών σε κύρια οξείδια



Σχήμα 4.1.2 Χημική ανάλυση τεφρών βιομαζικών υλικών σε κύρια οξείδια

## 4.2 Χαρακτηρισμός Εξανθρακωμάτων

Όσων αφορά τα εξανθρακώματα, παρατηρείται ότι υψηλότερα ποσοστά σε άνθρακα έχουν η αγκινάρα και ο αραβόσιτος, με τιμές 79.9% και 71.4% αντίστοιχα. Παράλληλα, τα υψηλότερα επίπεδα του υδρογόνου κυμαίνονται 2.1% και 2.0% για τον αραβόσιτο και το πριονίδι αντίστοιχα, ενώ το μέγιστο επίπεδο αζώτου ανήκει στην αγκινάρα με τιμή 1.4% και παρατηρείται μια τιμή του θείου 1.3% στον λιγνίτη Αχλάδας. Επιπρόσθετα, σημειώνονται τα υψηλότερα επίπεδα οξυγόνου στο πριονίδι και στην αγκινάρα, με ποσοστά 39.5% και 32.5% αντίστοιχα. Σε σύγκριση με τα αρχικά δείγματα, τα εξανθρακώματα διαθέτουν υψηλότερες τιμές σε άνθρακα και χαμηλότερες σε υδρογόνο και οξυγόνο. Συνεπώς, τα εξανθρακώματα έχουν υψηλότερες τιμές θερμογόνου δύναμης σε σχέση με τα αρχικά δείγματα.

**Πίνακας 4.3** Στοιχειακή ανάλυση και θερμογόνος δύναμη (% επί ξηρού)

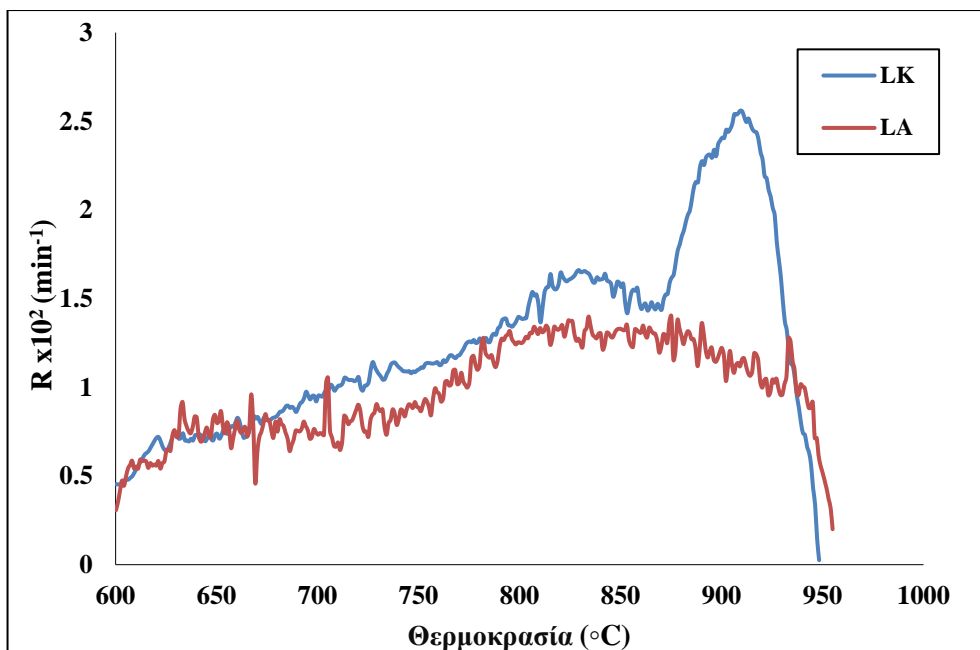
Δείγμα	C	H	N	S	O	HHV* (MJ/kg)
LK	41.4	1.2	1.1	0.2	4.7	30.2
LA	38.6	1.2	0.6	1.3	5.5	29.0
AK	79.9	1.7	1.0	-	8.3	30.6
ΑΓΚ	45.1	1.5	1.4	-	32.5	16.0
ΑΡ	71.4	2.1	0.5	0.02	19.5	25.4
ΠΡ	56.3	2.0	-	-	39.5	16.1
MSW	38.3	0.8	1.0	0.1	8.9	25.3

\*Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη, επί ξηρού άνευ τέφρας

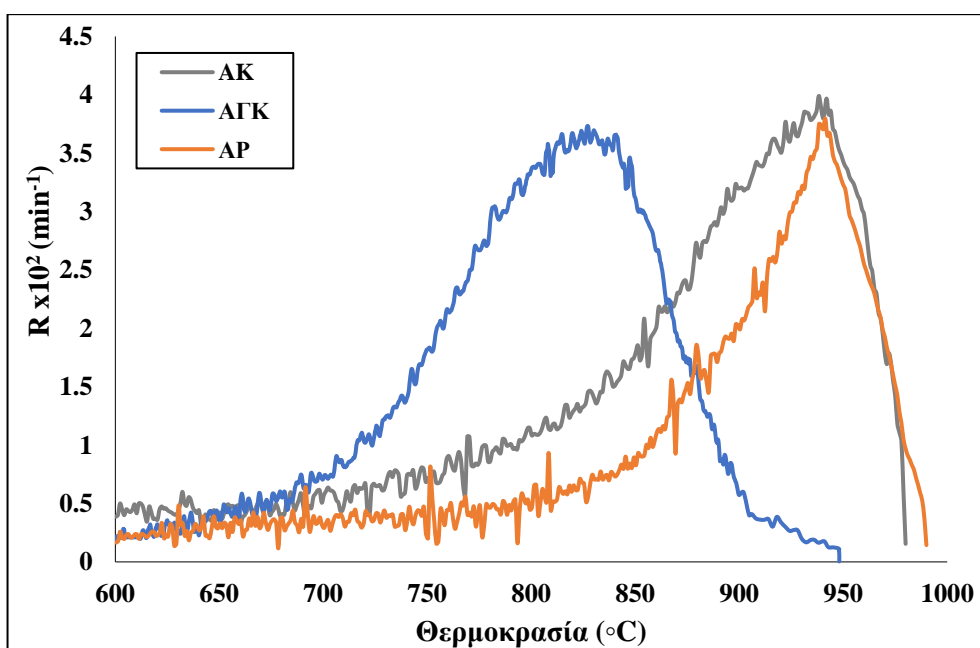
## 4.3 Αεριοποίηση Λιγνιτών, Βιομάζας και Μιγμάτων

### 4.3.1 Θερμοδιαγράμματα λιγνιτών και βιομάζας – Χαρακτηριστικές παράμετροι

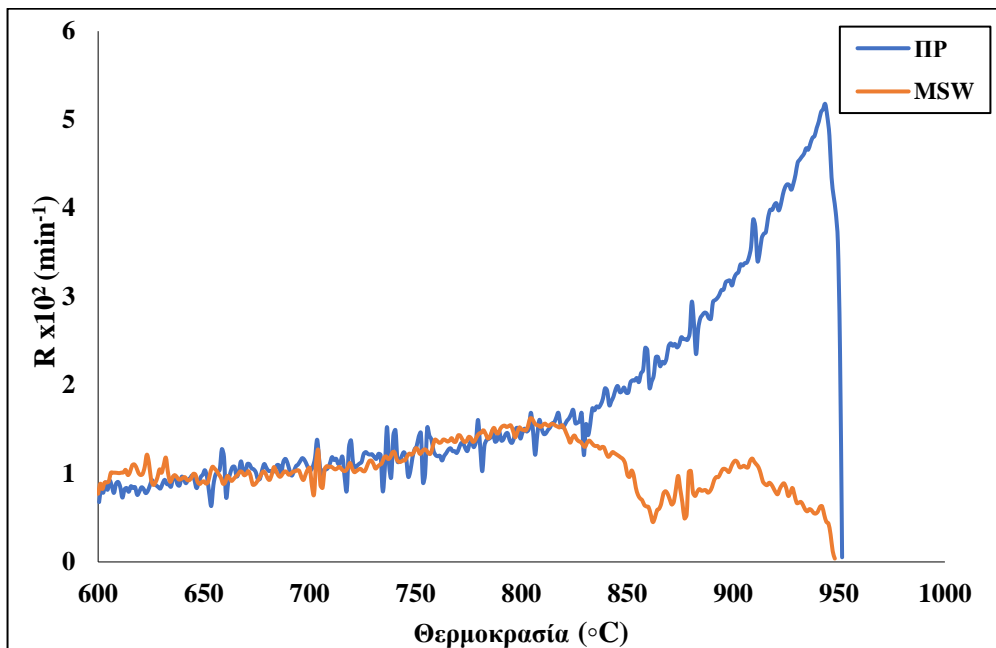
Στα Σχήματα 4.2, 4.3 και 4.4 παρουσιάζονται τα διαγράμματα DTG της αεριοποίησης για τα δείγματα των λιγνιτών Καρδιάς και Αχλάδας, και των βιομαζικών υλικών αντίστοιχα.



**Σχήμα 4.2** Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης των δειγμάτων του λιγνίτη Καρδιάς και λιγνίτη Αχλάδας



**Σχήμα 4.3** Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης των δειγμάτων της ακακίας, της αγκινάρας και του αραβόσιτου



**Σχήμα 4.4** Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης των δειγμάτων του πριονιδιού και των δημοτικών στερεών αποβλήτων MSW

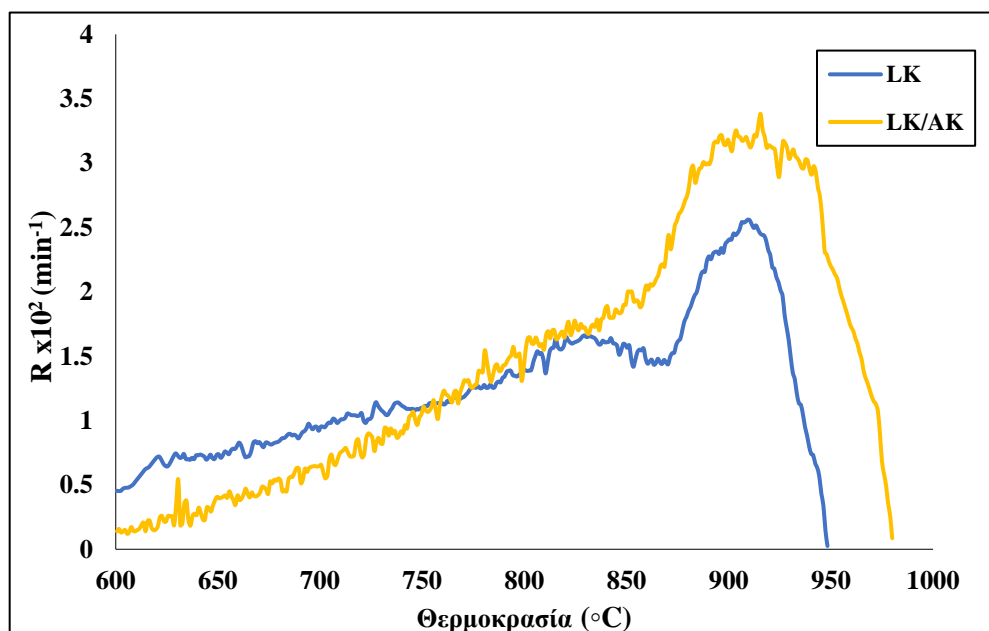
Στον Πίνακα 4.4 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της διεργασίας της αεριοποίησης των αρχικών δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι η αεριοποίηση του αραβόσιτου ξεκίνησε μετά τους 750°C, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα δείγματα των οποίων η αεριοποίηση πραγματοποιήθηκε μεταξύ 600-670°C. Παράλληλα, ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης αντιστοιχεί στο πριονίδι, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα, γεγονός το οποίο συνάδει και με την υψηλότερη αντιδραστικότητα. Στην σειρά αντιδραστικότητας ακολουθούν η ακακία, η αγριοαγκινάρα και ο αραβόσιτος, ενώ χαμηλότερη αντιδραστικότητα αντιστοιχεί στους λιγνίτες και στα δημοτικά στερεά απόβλητα. Παράλληλα, μέγιστη απόδοση σε αέριο έχει το πριονίδι (100%), έπονται η ακακία και οι κώνοι αραβόσιτου (86-96%), ενώ χαμηλότερες αποδόσεις έχουν οι λιγνίτες, η αγριοαγκινάρα και τα δημοτικά στερεά απόβλητα (43-65%).

**Πίνακας 4.4** Χαρακτηριστικές παράμετροι αεριοποίησης αρχικών δειγμάτων λιγνιτών και βιομάζας

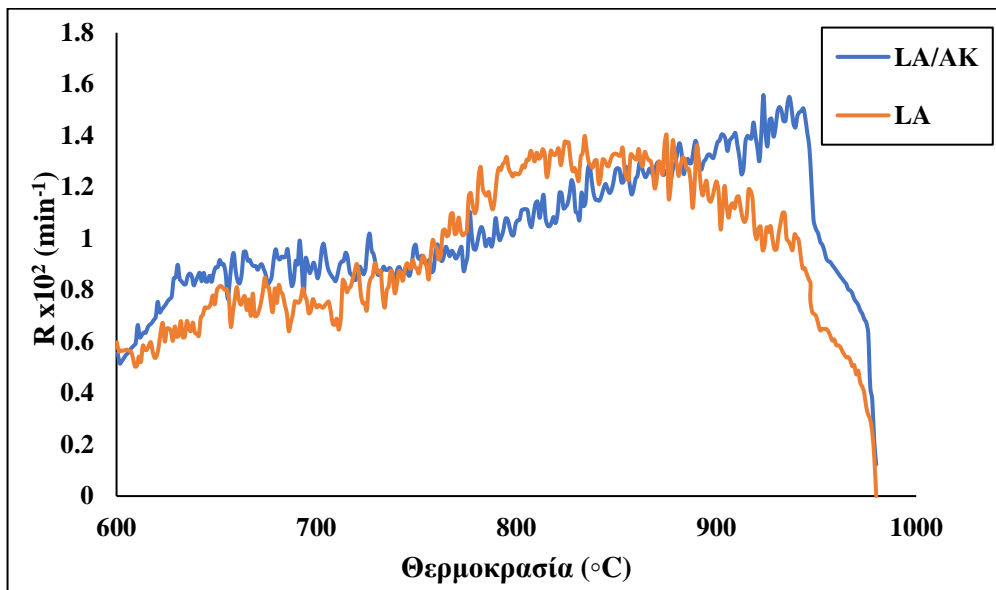
Δείγμα	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	R <sub>max</sub> x10 <sup>2</sup> (min <sup>-1</sup> )	R <sub>f</sub> x10 <sup>4</sup> (1/min °C)	Απόδοση (%)
ΛΚ	650	913	2.62	0.29	51.6
ΛΑ	600	859	1.40	0.16	43.4
ΑΚ	670	939	4.46	0.47	96.4
ΑΓΚ	600	827	3.79	0.46	64.7
ΑΡ	750	945	4.22	0.45	85.8
ΠΡ	600	948	5.83	0.61	100.0
MSW	600	805	1.62	0.21	50.1

#### 4.3.2 Θερμοδιαγράμματα μινμάτων – Χαρακτηριστικές παράμετροι

Στα Σχήματα 4.5 και 4.6 παρουσιάζονται τα διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των μινμάτων των λιγνιτών Καρδιάς και Αχλάδας με δείγμα ακακίας έκαστο, σε αναλογία 50:50, σε σύγκριση με τα αρχικά δείγματα των λιγνιτών. Τα διαγράμματα των υπόλοιπων μινμάτων των λιγνιτών με τα βιομαζικά υλικά παρουσιάζονται στο Παράρτημα.



**Σχήμα 4.5** Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του λιγνίτη Καρδιάς και του μίγμάτός του με το δείγμα της ακακίας



**Σχήμα 4.6** Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του λιγνίτη Αχλάδας και του μίγματός του με το δείγμα της ακακίας

Στον Πίνακα 4.5 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της αεριοποίησης των μιγμάτων των λιγνιτών Καρδιάς και Αχλάδας, με όλα τα βιομαζικά υλικά αντιστοιχώς, σε αναλογία 50:50. Σχετικά με τα μίγματα με τον λιγνίτη Καρδιάς, παρατηρείται ότι ο υψηλότερος ρυθμός αντίδρασης αντιστοιχεί στο μίγμα λιγνίτη-ακακίας, ενώ παράλληλα φαίνεται ότι όλα τα μίγματα υπόκεινται σε αεριοποίηση μετά τους 600°C. Σε σχέση με το αρχικό δείγμα του λιγνίτη Καρδιάς, παρατηρείται ότι η μέγιστη θερμοκρασία της αντίδρασης μετατοπίστηκε σε αρκετά χαμηλότερες τιμές για τα μίγματα με αγριοαγκινάρα, πριονίδι και MSW. Μέγιστη αντιδραστικότητα έχει το μείγμα του λιγνίτη Καρδιάς με την ακακία και ύστερα το μείγμα με τα δημοτικά στερεά απόβλητα. Παράλληλα, υψηλότερη απόδοση έχει το μείγμα λιγνίτη Καρδιάς με το πριονίδι (~73%) και ακολουθεί το μείγμα με τον αραβόσιτο. Όσον αφορά τα μίγματα με τον λιγνίτη Αχλάδας, παρατηρείται ότι ο υψηλότερος ρυθμός αντίδρασης αντιστοιχεί στο μίγμα λιγνίτη-αγκινάρας, και οι θερμοκρασίες αεριοποίησης ξεκινούν μετά τους 600-650°C. Σε γενικές γραμμές, οι τιμές των αποδόσεων είναι υψηλότερες στα μίγματα του λιγνίτη Καρδιάς σε σύγκριση με τα αντίστοιχα με τον λιγνίτη Αχλάδας (49-58%). Να σημειωθεί ότι η αναλογία που χρησιμοποιήθηκε για το μείγμα λιγνίτη Καρδιάς – MSW ήταν 70:30.

**Πίνακας 4.5** Χαρακτηριστικές παράμετροι αεριοποίησης μινμάτων

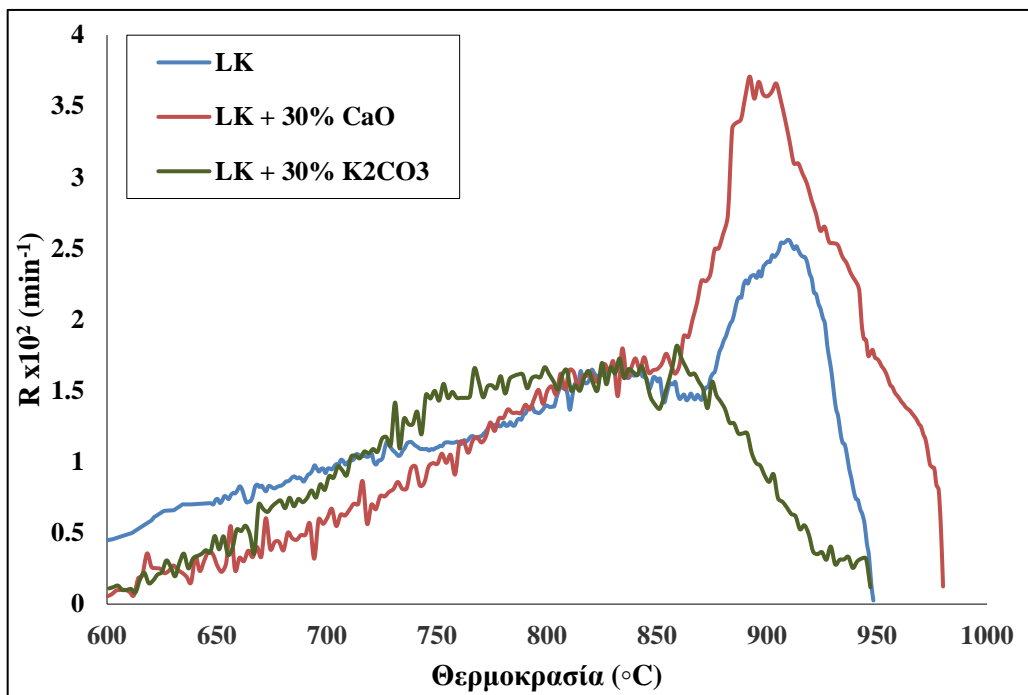
Δείγμα	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	R <sub>max</sub> x10 <sup>2</sup> (min <sup>-1</sup> )	R <sub>f</sub> x10 <sup>4</sup> (1/min °C)	Απόδοση (%)
LK	650	913	2.62	0.29	51.6
LK/AK	650	914	3.56	0.39	64.7
LK/ΑΓΚ	600	873	2.83	0.32	58.6
LK/AP	600	925	2.96	0.32	69.1
LK/ΠΡ	600	897	2.22	0.24	72.5
LK/MSW	600	892	3.39	0.38	55.3
LA	600	859	1.40	0.16	43.4
LA/AK	650	938	1.56	0.17	57.1
LA/ΑΓΚ	600	908	2.17	0.24	54.4
LA/AP	646	899	1.85	0.21	57.8
LA/ΠΡ	658	899	1.85	0.21	48.9

#### 4.4 Αεριοποίηση Λιγνιτών και Βιομάζας παρουσία Καταλυτών

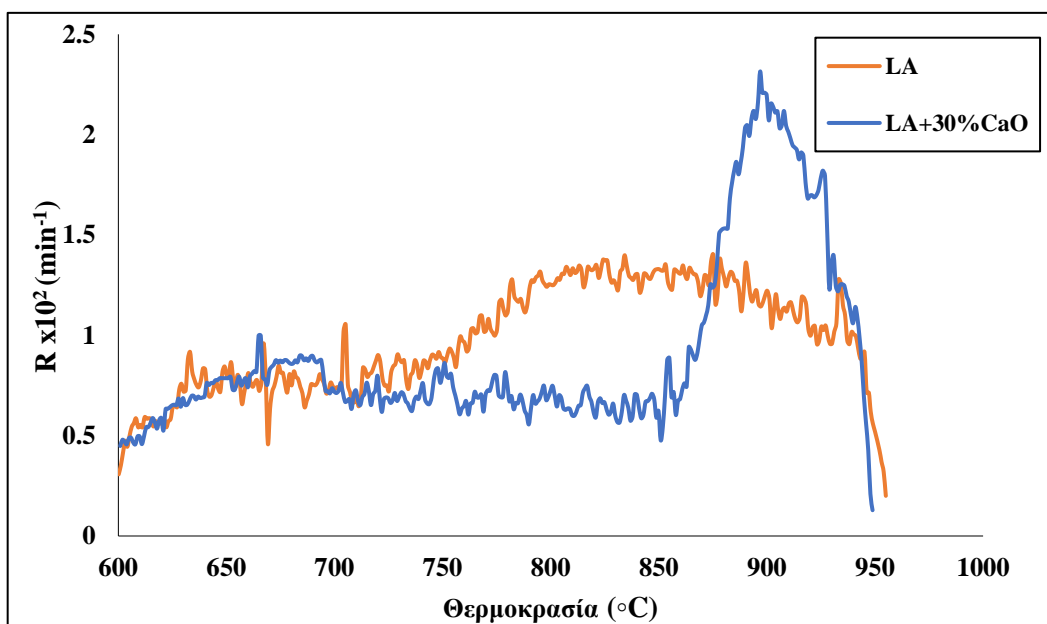
##### 4.4.1 Θερμοδιαγράμματα λιγνιτών – Χαρακτηριστικές παράμετροι

Στα Σχήματα 4.7 και 4.8 παρατηρούνται τα διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των λιγνιτών Καρδιάς και Αχλάδας αντίστοιχα, παρουσία των καταλυτών.





**Σχήμα 4.7** Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων του λιγνίτη Καρδιάς παρουσία των καταλυτών CaO και K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, σε αναλογία 70:30, συγκρινόμενα με το μεμονωμένο δείγμα



**Σχήμα 4.8** Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του μίγματος του λιγνίτη Αχλάδας παρουσία του καταλύτη CaO, σε αναλογία 70:30, συγκρινόμενα με το μεμονωμένο δείγμα

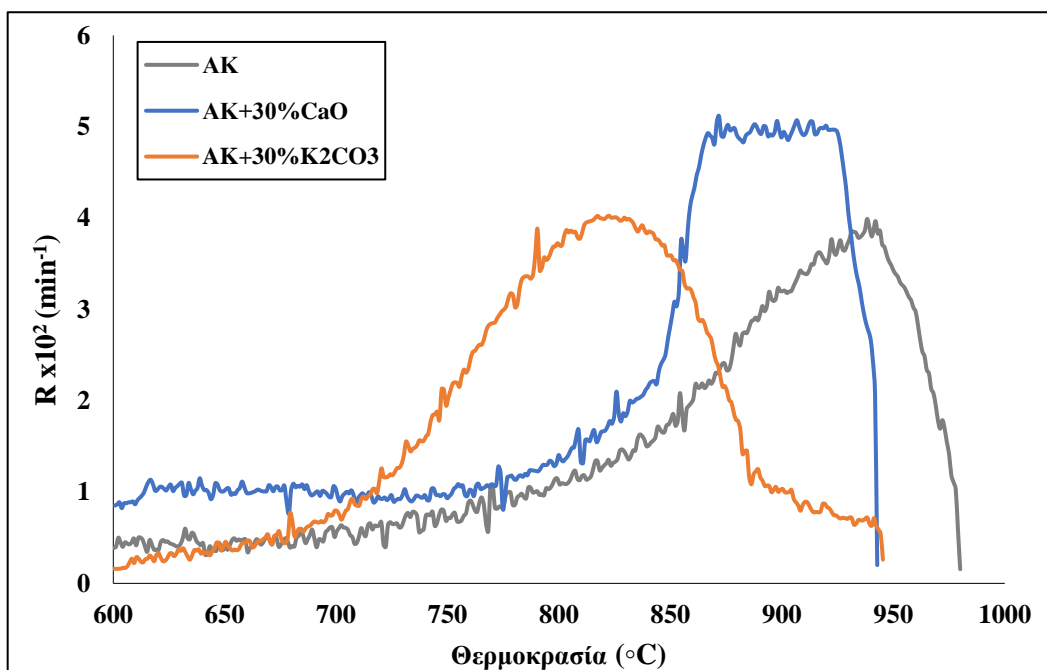
Στον Πίνακα 4.6 παρατίθεται η επίδραση των καταλυτών CaO και K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> στα δείγματα των λιγνιτών. Πιο συγκεκριμένα, στον λιγνίτη Καρδιάς προστέθηκαν οι καταλύτες CaO και K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ο ρυθμός της αντίδρασης και η αντιδραστικότητα σχεδόν διπλασιάστηκαν παρουσία του CaO. Στον λιγνίτη Αχλάδας προστέθηκε μόνο CaO λόγω της χαμηλής αντιδραστικότητάς του, και της υψηλότερης απόδοσης του CaO σε σχέση με το K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Και στους δύο λιγνίτες με την προσθήκη CaO παρατηρείται αύξηση της απόδοσης έως και 38%, ενώ με την προσθήκη K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> στον λιγνίτη Καρδιάς παρατηρείται σημαντική μείωση της μέγιστης θερμοκρασίας της αντίδρασης. Η επίδραση αυτή είναι σημαντική για βιομηχανικές εφαρμογές, καθώς μειώνει τα φαινόμενα επικαθίσεων/επισκωρώσεων, αλλά και το κόστος επεξεργασίας [26].

**Πίνακας 4.6** Χαρακτηριστικές παράμετροι αεριοποίησης λιγνιτών παρουσία καταλυτών (30%)

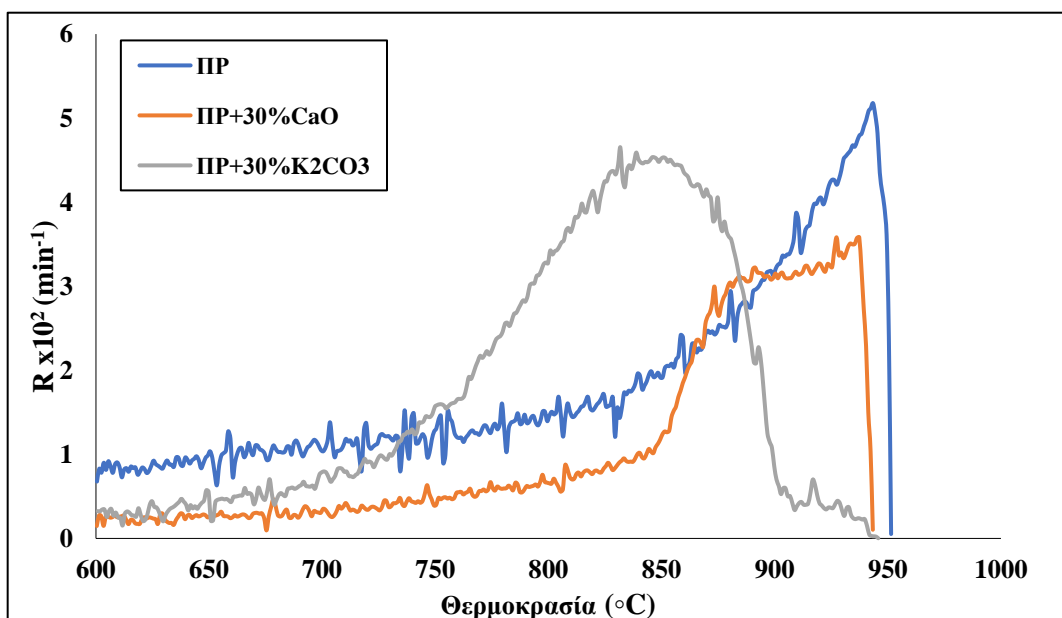
Δείγμα	Καταλύτης	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	R <sub>max</sub> x10 <sup>2</sup> (min <sup>-1</sup> )	R <sub>f</sub> x10 <sup>4</sup> (1/min °C)	Απόδοση (%)
LK	Άνευ	650	913	2.62	0.29	51.6
LK	CaO	648	894	4.01	0.44	72.0
LK	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	600	858	1.93	0.22	63.5
LA	Άνευ	600	859	1.40	0.16	43.4
LA	CaO	600	898	2.37	0.26	58.4

#### 4.4.2 Θερμοδιαγράμματα βιομάζας – Χαρακτηριστικές παράμετροι

Στα Σχήματα 4.9 και 4.10 παρουσιάζονται τα διαγράμματα DTG της αεριοποίησης της ακακίας και του πριονιδιού αντίστοιχα, παρουσία CaO και K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Στο Παράρτημα παρουσιάζονται τα διαγράμματα DTG της αεριοποίησης της ακακίας με τα υπόλοιπα ποσοστά CaO και K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Σχήματα 4.9.1 και 4.9.2), και των υπόλοιπων βιομαζικών υλικών.



Σχήμα 4.9 Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων της ακακίας παρουσία των καταλυτών  $\text{CaO}$  και  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , συγκρινόμενα με το μεμονωμένο δείγμα



Σχήμα 4.10 Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων του πριονιδιού παρουσία των καταλυτών  $\text{CaO}$  και  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , συγκρινόμενα με το μεμονωμένο δείγμα

Στον Πίνακα 4.7 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι της αεριοποίησης των βιομαζικών υλικών παρουσία των καταλυτών CaO και K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, συγκρινόμενα με τα αρχικά δείγματα. Σε γενικές γραμμές παρατηρείται ότι το CaO αυξάνει τον ρυθμό της αντίδρασης στα δείγματα της ακακίας, του αραβόσιτου και του MSW, καθώς και την αντιδραστικότητα. Επίσης, η μέγιστη θερμοκρασία της αντίδρασης μειώθηκε για τα δείγματα της ακακίας και του αραβόσιτου. Η απόδοση γενικά αυξήθηκε και έφθασε το 100% στην περίπτωση της ακακίας παρουσία CaO. Παράλληλα, το K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> προκαλεί μικρές αλλαγές του ρυθμού της αντίδρασης σε όλα τα βιομαζικά δείγματα και μεγάλη μείωση της μέγιστης θερμοκρασίας (κατά 65-120°C). Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι στα δείγματα της ακακίας και του αραβόσιτου παρουσία K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> η απόδοση φτάνει το 100%. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα της αγριοαγκινάρας, η απόδοση της οποίας δε βελτιώθηκε παρουσία των καταλυτών.

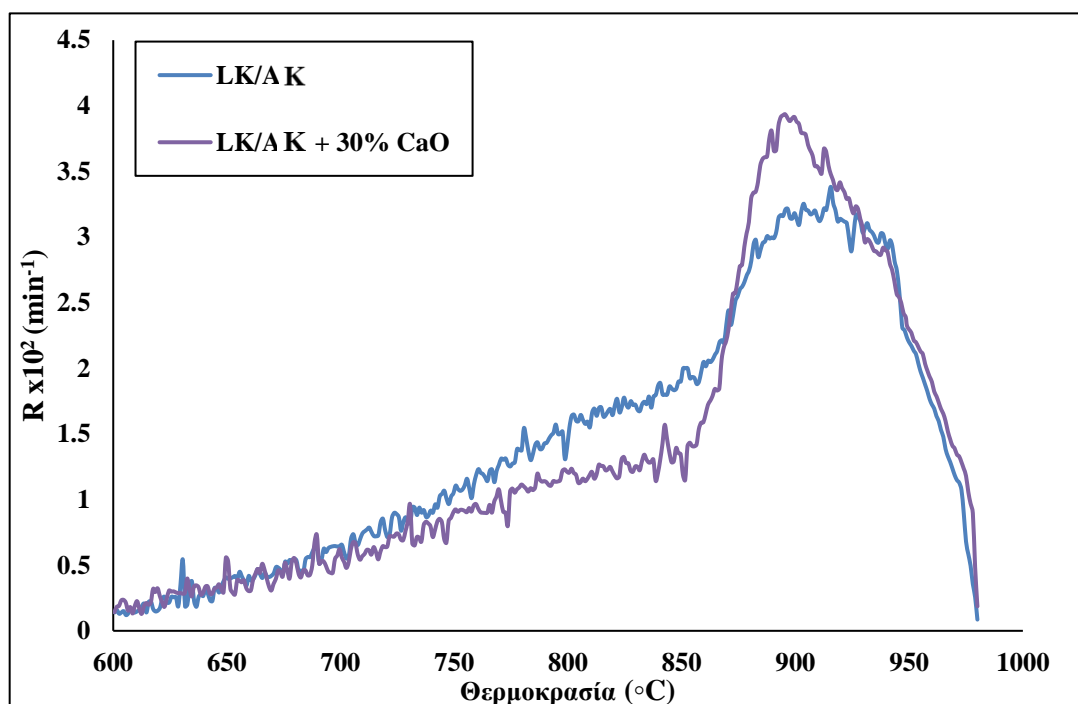
**Πίνακας 4.7** Χαρακτηριστικές παράμετροι αεριοποίησης βιομάζας παρουσία καταλυτών (30%)

Δείγμα	Καταλύτης	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	R <sub>max</sub> x10 <sup>2</sup> (min <sup>-1</sup> )	R <sub>f</sub> x10 <sup>4</sup> (1/min °C)	Απόδοση (%)
AK	Άνευ	670	939	4.46	0.47	96.4
	CaO	700	898	5.18	0.57	100.0
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	600	821	4.06	0.49	100.0
ΑΓΚ	Άνευ	600	827	3.79	0.46	65.0
	CaO	600	881	2.51	0.28	54.9
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	655	762	1.56	0.2	50.1
AP	Άνευ	750	945	4.22	0.45	86.0
	CaO	760	940	5.27	0.56	86.9
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	665	828	4.02	0.48	100.0
ΠΡ	Άνευ	600	948	5.83	0.61	100.0
	CaO	-	-	-	-	-
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-
MSW	Άνευ	600	805	1.62	0.2	50.0
	CaO	600	877	2.65	0.3	51.5
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	600	795	2.34	0.29	51.6

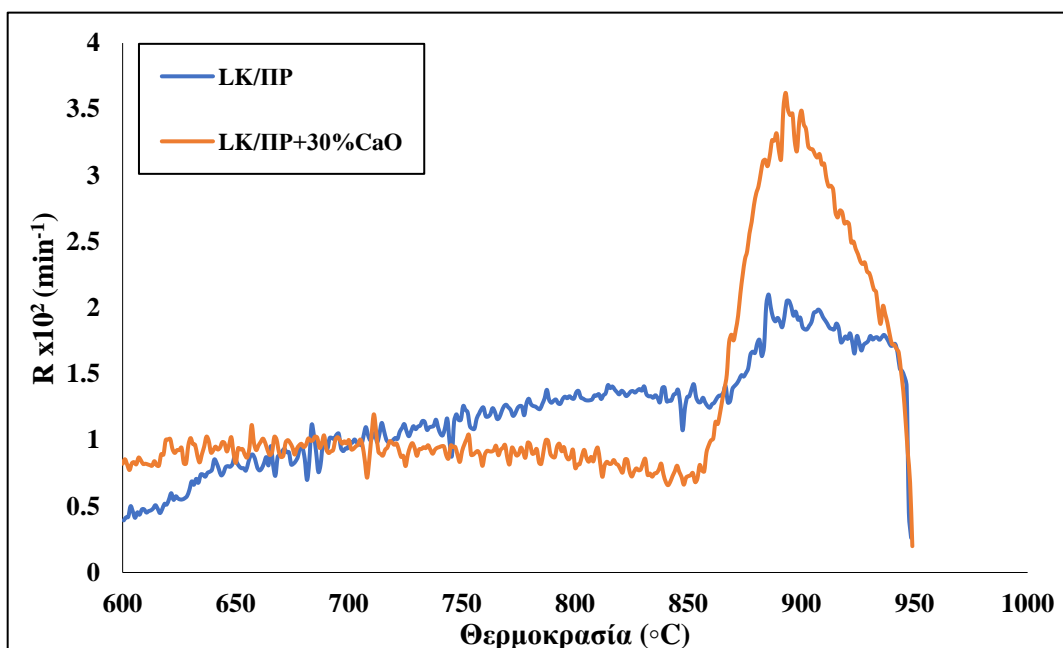
## 4.5 Αεριοποίηση Μιγμάτων παρουσία Καταλυτών

### 4.5.1 Θερμοδιαγράμματα λιγνίτη Καρδιάς – Χαρακτηριστικές παράμετροι

Στα Σχήματα 4.11 και 4.12 παριστάνονται τα διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων του λιγνίτη Καρδιάς με ακακία και πριονίδι αντίστοιχα, παρουσία του καταλύτη CaO, σε σχέση με τα αρχικά μίγματα. Παρατηρείται εμφανώς η αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης των καταλυτικών μιγμάτων σε σύγκριση με τα σκέτα, και στις δυο περιπτώσεις. Στο Παράρτημα παρουσιάζονται τα διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων του λιγνίτη Καρδιάς με ακακία με τα υπόλοιπα ποσοστά CaO (Σχήματα 4.11.1 και 4.11.2), και με τα υπόλοιπα βιομαζικά υλικά.



**Σχήμα 4.11** Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του μίγματος του λιγνίτη Καρδιάς-ακακίας, παρουσία του καταλύτη CaO, συγκρινόμενο με το μεμονωμένο δείγμα



**Σχήμα 4.12** Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του μίγματος του λιγνίτη Καρδιάς-πριονιδιού, παρουσία του καταλύτη CaO, συγκρινόμενο με το μεμονωμένο δείγμα

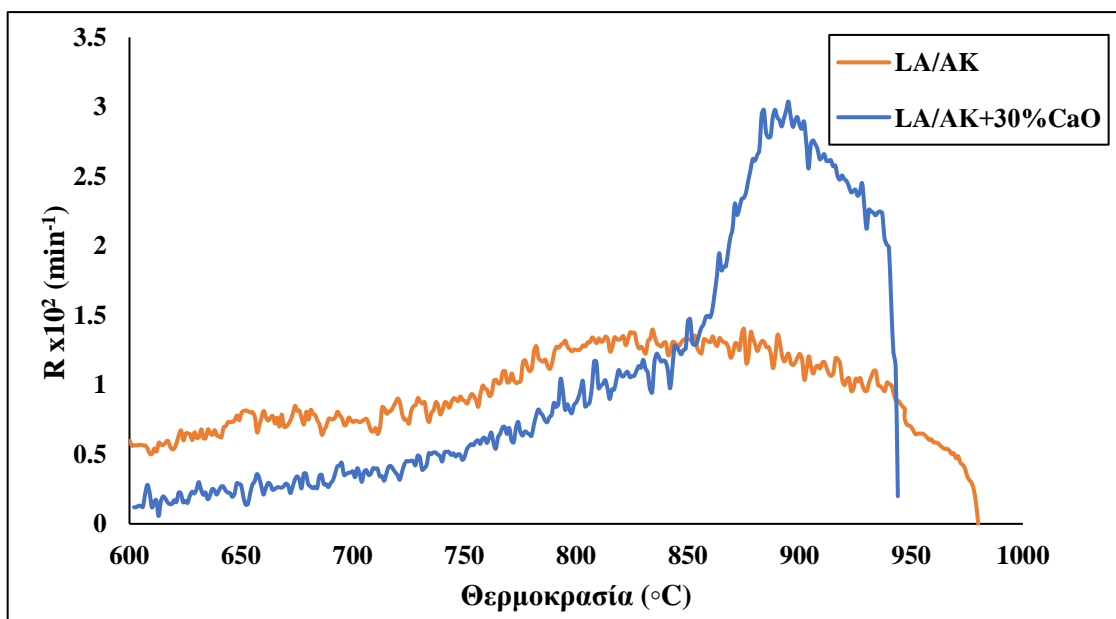
Στον Πίνακα 4.8 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι της αεριοποίησης των μιγμάτων του λιγνίτη Καρδιάς με τα βιομαζικά υλικά παρουσία του καταλύτη CaO, σε αντιπαράθεση με τα αρχικά μίγματα. Πρωταρχικά, παρατηρείται ότι η θερμοκρασία έναρξης της αντίδρασης είναι σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις μεγαλύτερη από 600°C, ενώ η μέγιστη θερμοκρασία παρουσία CaO παρουσιάζει μείωση. Η αντιδραστικότητα και η απόδοση αυξάνονται παρουσία CaO σε σχέση με τα αρχικά δείγματα. Ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης της διεργασίας αντιστοιχεί στο μίγμα του λιγνίτη με την ακακία, παρουσία CaO, το οποίο εμφανίζει και την υψηλότερη απόδοση (90%). Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα λιγνίτη – αγριοαγκινάρας, το οποίο δεν παρουσιάζει αξιοσημείωτες αλλαγές.

**Πίνακας 4.8** Χαρακτηριστικές παράμετροι αεριοποίησης μιγμάτων 50:50 λιγνίτη Καρδιάς - βιομάζας παρουσία καταλύτη CaO (30%)

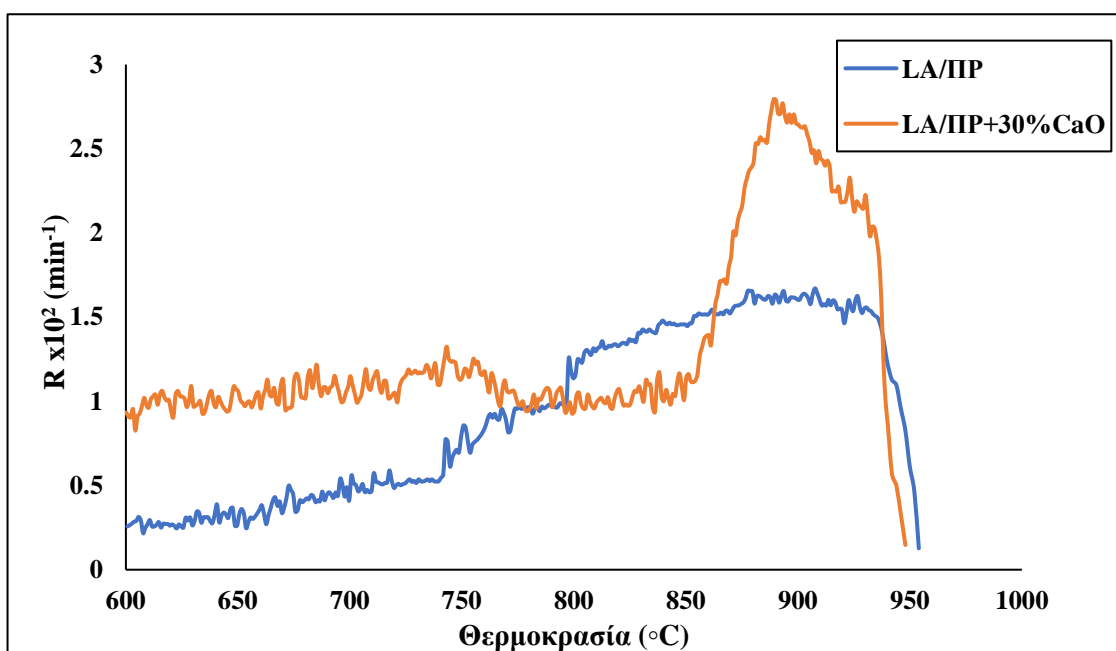
Δείγμα	Καταλύτης	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	R <sub>max</sub> x10 <sup>2</sup> (min <sup>-1</sup> )	R <sub>f</sub> x10 <sup>4</sup> (1/min °C)	Απόδοση (%)
ΔΚ/ΑΚ	CaO	600	900	4.03	0.45	89.6
	Άνευ	650	914	3.56	0.39	64.7
ΔΚ/ΑΓΚ	CaO	600	859	2.63	0.22	47.4
	Άνευ	600	873	2.83	0.32	59.0
ΔΚ/ΑΡ	CaO	614	890	3.72	0.42	76.9
	Άνευ	600	925	2.96	0.32	69.0
ΔΚ/ΠΡ	CaO	600	895	3.80	0.42	75.5
	Άνευ	600	897	2.22	0.25	72.0
ΔΚ/MSW	CaO	625	874	3.85	0.44	56.3
	Άνευ	600	892	3.39	0.38	55.0

#### 4.5.2 Θερμοδιαγράμματα λιγνίτη Αχλάδας – Χαρακτηριστικές παράμετροι

Στα Σχήματα 4.13 και 4.14 παριστάνονται τα διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων του λιγνίτη Αχλάδας με ακακία και πριονίδι αντίστοιχα, παρουσία του καταλύτη CaO, σε σχέση με τα αρχικά μίγματα. Στο Παράρτημα παρουσιάζονται τα διαγράμματα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων του λιγνίτη Αχλάδας με τα υπόλοιπα βιομαζικά υλικά, παρουσία CaO.



Σχήμα 4.13 Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του μίγματος του λιγνίτη Αχλάδας-ακακίας, παρουσία του καταλύτη CaO, συγκρινόμενο με το μεμονωμένο δείγμα



Σχήμα 4.14 Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του μίγματος του λιγνίτη Αχλάδας-πριονιδιού, παρουσία του καταλύτη CaO, συγκρινόμενο με το μεμονωμένο δείγμα



Στον Πίνακα 4.9 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι της αεριοποίησης των μιγμάτων του λιγνίτη Αχλάδας με τα βιομαζικά υλικά παρουσία του καταλύτη CaO, σε σύγκριση με τα αρχικά μίγματα. Παρατηρείται ότι οι μέγιστες θερμοκρασίες έχουν μειωθεί αρκετά στο μείγμα παρουσία του καταλύτη, σε σχέση με το αρχικό μείγμα, σε όλες τις περιπτώσεις. Παράλληλα, οι ρυθμοί της αντίδρασης για όλα τα μίγματα παρουσία CaO έχουν αυξηθεί. Το δείγμα λιγνίτη Αχλάδας- ακακία διαθέτει την υψηλότερη απόδοση της αντίδρασης, γεγονός που επαληθεύεται από τις τιμές της αντιδραστικότητας. Σε γενικές γραμμές, παρατηρείται ότι οι αποδόσεις είναι χαμηλότερες, από αυτές των μιγμάτων με λιγνίτη Καρδιάς.

**Πίνακας 4.9** Χαρακτηριστικές παράμετροι αεριοποίησης μιγμάτων λιγνίτη Αχλάδας - βιομάζας παρουσία καταλύτη (30%)

Δείγμα	Καταλύτης	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	R <sub>max</sub> x10 <sup>2</sup> (min <sup>-1</sup> )	R <sub>f</sub> x10 <sup>4</sup> (1/min °C)	Απόδοση (%)
ΛΑ/ΑΚ	CaO	600	894	3.12	0.44	71.7
	Άνευ	650	938	1.56	0.39	57.1
ΛΑ/ΑΓΚ	CaO	600	861	3.18	0.37	50.4
	Άνευ	600	908	2.17	0.24	54.0
ΛΑ/ΑΡ	CaO	649	889	2.91	0.33	46.3
	Άνευ	646	899	1.85	0.21	38.0
ΛΑ/ΠΡ	CaO	620	896	2.99	0.33	50.1
	Άνευ	658	899	1.85	0.21	49.0

## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup> - Συμπεράσματα

Τα βιομαζικά δείγματα της παρούσας μελέτης χαρακτηρίζονται από υψηλά ποσοστά πτητικών συστατικών (65-85%), ενώ οι λιγνίτες εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές (36-44%). Το εύρος της θερμογόνου δύναμης στα αρχικά δείγματα κυμαίνεται μεταξύ 11-20 MJ/kg, ενώ στα εξανθρακώματα μεταξύ 16-31MJ/kg.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την θερμική ανάλυση των αρχικών δειγμάτων, ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης και η μέγιστη απόδοση (100%) σε αέριο αντιστοιχεί στο πριονίδι. Η σειρά αντιδραστικότητας ήταν η ακόλουθη: πριονίδι > ακακία > αγριοαγκινάρα > αραβόσιτος > λιγνίτης Καρδιάς > MSW > λιγνίτης Αχλάδας. Η απόδοση των λιγνιτών κυμάνθηκε από 43 έως 52%, ενώ των βιομαζικών υλικών από 50 έως 100%.

Από την μελέτη των μιγμάτων των βιομαζικών υλικών με τον λιγνίτη Καρδιάς προκύπτει ότι ο υψηλότερος ρυθμός αντίδρασης αντιστοιχεί στο μίγμα λιγνίτη – ακακίας, και η υψηλότερη απόδοση στο μίγμα λιγνίτη – πριονιδιού (73%). Η μέγιστη θερμοκρασία της αντίδρασης γενικά μετατοπίστηκε σε αρκετά χαμηλότερες τιμές από αυτές του λιγνίτη. Όσον αφορά τα μίγματα με τον λιγνίτη Αχλάδας, παρατηρείται ότι οι τιμές των αποδόσεων (49-58%) ήταν χαμηλότερες σε σχέση με τα μίγματα του λιγνίτη Καρδιάς.

Η θερμική ανάλυση της αεριοποίησης των λιγνιτών παρουσία των καταλυτών σε ποσοστά 30% κ.β. έδειξε ότι το CaO αυξάνει την απόδοση έως και 38% και στους δύο λιγνίτες. Επίσης, η αντιδραστικότητα και ο ρυθμός της αντίδρασης του λιγνίτη Καρδιάς σχεδόν διπλασιάστηκαν. Με την προσθήκη K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> στον λιγνίτη Καρδιάς παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της μέγιστης θερμοκρασίας της αντίδρασης.

Μελετώντας τις παραμέτρους της αεριοποίησης των βιομαζικών υλικών με την προσθήκη των καταλυτών CaO και K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> παρατηρείται ότι η απόδοση έφθασε το 100% στην περίπτωση της ακακίας και του αραβόσιτου παρουσία K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Παρουσία CaO αυξήθηκε ο ρυθμός της αντίδρασης και η αντιδραστικότητα, με εξαίρεση το δείγμα της αγριοαγκινάρας, ενώ η προσθήκη K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> μείωσε σημαντικά την μέγιστη θερμοκρασία κατά 65-120°C.

Όσον αφορά την αεριοποίηση των μιγμάτων του λιγνίτη Καρδιάς και των βιομαζικών υλικών, παρουσία του CaO, παρατηρήθηκε εμφανής αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, της αντιδραστικότητας και της απόδοσης σε σύγκριση με τα σκέτα μίγματα. Στο μίγμα με την ακακία η απόδοση αυξήθηκε από 65% σε 90%. Σχετικά με τα αντίστοιχα μίγματα του λιγνίτη Αχλάδας με τα βιομαζικά υλικά παρουσία CaO, παρατηρήθηκε ότι οι αποδόσεις ήταν χαμηλότερες, από αυτές των μιγμάτων με λιγνίτη Καρδιάς. Η απόδοση αυξήθηκε από 57% σε 72% στο μίγμα λιγνίτη Αχλάδας με την ακακία.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Βάμβουκα, Δέσποινα. *Βιομάζα, Βιοενέργεια & Περιβάλλον, Εκδόσεις Τζιόλα, 2009*
2. Δέσποινα, Βάμβουκα. *Αντιρυπογόνος Χρήσις Γαιανθράκων*. s.l. : Εκδόσεις Ιων, 2002.
3. Adnan Midilli, Haydar Kucuk, Muhammed Emin Topal, Ugur Akbulut, Ibrahim Dincer. A comprehensive review on hydrogen production from coal gasification: Challenges and Opportunities, International Journal of Hydrogen Energy Volume 46, Issue 50, 21 July 2021, Pages 25385-25412
4. International Energy Agency IEA . [Ηλεκτρονικό] <https://www.iea.org/fuels-and-technologies>.
5. Tao Xu, Jie Chen, Yongping Wu, Xicai Gao, Sankar Bhattacharya. Syngas production from two-step CO<sub>2</sub> gasification of low rank coal in an entrained flow reactor, Journal of the Energy Institute, Volume 103, August 2022, Pages 169-176
6. Roose Lee, Jung Min Sohn. A study on the effect of the CO<sub>2</sub>/steam mixtures and the addition of natural minerals on the reactivity of Adaro coal gasification, International Journal of Hydrogen Energy Volume 47, Issue 74, 29 August 2022, Pages 31852-31863
7. Yi Heng Chan, Syarifah Nor Faizah Syed Abdul Rahman, Hazratul Mumtaz Lahuri, Alia Khalid. Recent progress on CO-rich syngas production via CO<sub>2</sub> gasification of various wastes: A critical review on efficiency, challenges and outlook, Environmental Pollution Volume 278, 1 June 2021, 116843
8. Oleg Bazaluk, Vasyl Lozynskyi, Volodymyr Falshtynskyi, Pavlo Saik, Roman Dychkovskyi, Edgar Cabana. Experimental Studies of the Effect of Design and Technological Solutions on the Intensification of an Underground Coal Gasification Process. *Energies*. 2021.
9. Xiangyi Long, Nicolas Spiegl, Cesar Berrueco, Nigel Paterson, Marcos Millan. Fluidised bed oxy-fuel gasification of coal: Interactions between volatiles and char at varying pressures and fuel feed rates, Chemical Engineering Science: X Volume 8, November 2020, 100068
10. J. Qiu, X. He, T. Sun, Z. Zhao, Y. Zhou, S. Guo, J. Zhang and T. Ma. Coal gasification in steam and air medium under plasma conditions: a preliminary study, Fuel Processing Technology Volume 85, Issues 8–10, 15 July 2004, Pages 969-982
11. A. Smoliński, N. Howaniec and K. Stańczyk. A comparative experimental study of biomass, lignite and hard coal steam gasification, Renewable Energy Volume 36, Issue 6, June 2011, Pages 1836-1842

12. Hakduck Kim, Boosang Kim, Heechang Lim, Juhun Song. Effect of liquid carbon dioxide on coal pyrolysis and gasification behavior at subcritical pressure conditions, Chemical Engineering Science Volume 231, 15 February 2021, 116292
13. AGROENERGY. [Ηλεκτρονικό] <http://www.agroenergy.gr/>
14. Teresa M.Mata, António A.Martins, Nidia. S.Caetanob. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews Volume 14, Issue 1, January 2010, Pages 217-232
15. H. Fukuda, A. Kondo and H. Noda. Biodiesel fuel production by transesterification of oils, Journal of Bioscience and Bioengineering Volume 92, Issue 5, 2001, Pages 405-416
16. Gunaseelan, V.N. Anaerobic digestion of biomass for methane production: a review, Biomass and Bioenergy Volume 13, Issues 1–2, 1997, Pages 83-114
17. Z. Liu, A. Quek and R. Balasubramanian. Preparation and characterization of fuel pellets from woody biomass, agro-residues and their corresponding hydrochars, Applied Energy Volume 113, January 2014, Pages 1315-1322
18. J.A. Ruiz, M.C. Juarez, M.P. Morales, P. Munoz and M.A. Mendivil. Biomass gasification for electricity generation : review of current technology barriers, Renewable and Sustainable Energy Reviews Volume 18, February 2013, Pages 174-183
19. Waanders, J.R. Bunt and F.B. Identification of the reaction zones occurring in a commercial-scale Sasol-Lurgi FBDB gasifier, Fuel Volume 87, Issues 10–11, August 2008, Pages 1814-1823
20. W. Huo, Z. Zhou, X. Chen, Z. Dai and G. Yu. Study on CO<sub>2</sub> gasification reactivity and physical characteristics of biomass, petroleum coke and coal chars, Bioresource Technology Volume 159, May 2014, Pages 143-149
21. L. Ding, Y. Zhang, Z. Wang, J. Huang and Y. Fang. Interaction and its induced inhibiting or synergistic effects during co-gasification of coal char and biomass char, Bioresource Technology Volume 173, December 2014, Pages 11-20
22. Weissrermel K., Arpe H-J. *Industrial organic chemistry*. 2008.
23. S., Ergun. Kinetics of the reaction of carbon with carbon dioxide. 1956.
24. Yan Zhang, Yan Zheng, Mingjun Yang, Yongchen Song. Effect of fuel origin on synergy during co-gasification of biomass and coal in CO<sub>2</sub>, Bioresource Technology Volume 200, January 2016, Pages 789-794
25. J.J. Hernandez, G. Aranda-Almansa and C. Serrano. Co-gasification of biomass wastes and coal-coke blends in an entrained flow gasifier: an experimental study. 2010.

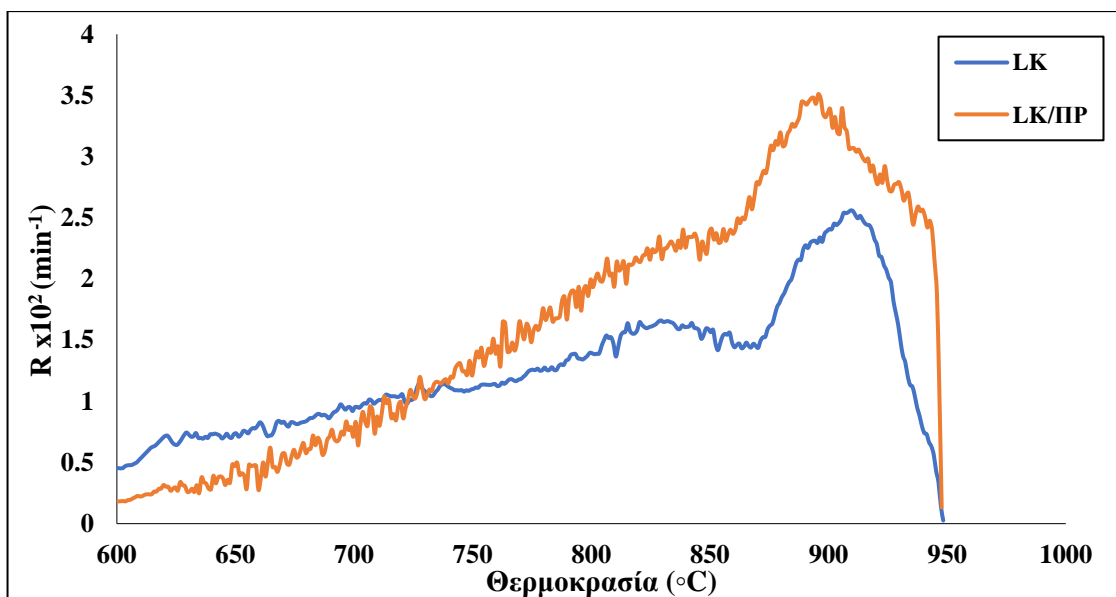
26. Despina Vamvuka, Christia Loulashi. Catalytic Co-gasification of Lignites with a Forest Residue under a Carbon Dioxide Stream, *Catalysis Research* 2022; 2(3): 031; doi:10.21926/cr.2203031. 2022.
27. Pang, W.L. Saw and S.S. Co-gasification of blended lignite and wood pellets in a 100 kW dual fluidised bed steam gasifier: the influence of lignite ratio on producer gas composition and tar content, *Fuel* Volume 112, October 2013, Pages 117-124
28. Huang Y., Yin X., Wu C., Wang C., Xie J., Zhou Z. et al. Effects of metal catalysts on CO<sub>2</sub> gasification reactivity of biomass char, *Biotechnology Advances* Volume 27, Issue 5, September–October 2009, Pages 568-572
29. H. Iwaki, S. Ye, H. Katagiri, K. Kitagawa. Wastepaper gasification with CO<sub>2</sub> or steam using catalysts of molten carbonates, *Applied Catalysis A: General* Volume 270, Issues 1–2, 30 August 2004, Pages 237-243
30. G. Jin, H. Iwaki, N. Arai, K. Kitagawa. Study on the gasification of wastepaper/carbon dioxide catalyzed by molten carbonate salts, *Energy*, Volume 30, Issue 7, June 2005, Pages 1192-1203
31. Kpteijn F., and Moulijn, J. Kinetics of the potassium carbonate-catalyzed CO<sub>2</sub> gasification of activated carbon, *Fuel* Volume 62, Issue 2, February 1983, Pages 221-225
32. McKee, D.W., and Chatterji, D. The catalytic behavior of alkali metal carbonates and oxides in graphite oxidation reactions, *Carbon* Volume 13, Issue 5, 1975, Pages 381-390
33. D. Vamvuka, E. Karouki, S. Sfakiotakis, P. Salatino. Gasification of Waste Biomass Chars by Carbon Dioxide via Thermogravimetry-Effect of Catalysts, *Fuel* Volume 90, Issue 3, March 2011, Pages 1120-1127
34. MF, Demirbas. Microalgae as a feedstock for biodiesel, *Bioresource Technology Reports* Volume 15, September 2021, 100771
35. D.G.Roberts, D.J.Harris. Char gasification in mixtures of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O: Competition and inhibition, *Fuel* Volume 86, Issues 17–18, December 2007, Pages 2672-2678
36. C.Guizani, F.J.Escudero Sanz, S.Salvador. The gasification reactivity of high-heating-rate chars in single and mixed atmospheres of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>, *Fuel* Volume 108, June 2013, Pages 812-823
37. Y. Bai, Y. Wang, S. Zhu, L. Yan, F. Li and K. Xie. Synergistic effect between CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on reactivity during coal chars gasification, *Fuel* Volume 126, 15 June 2014, Pages 1-7

38. D. Vamvuka, A. Teftiki, S. Sfakiotakis. Increasing the reactivity of waste biochars during their co-gasification with carbon dioxide using catalysts and bio-oils, *Thermochimica Acta* Volume 704, October 2021, 179015
39. D. Vamvuka, E. Loukakou, S. Sfakiotakis, E. Petrakis. The impact of a combined pre-treatment on the combustion performance of various biomass wastes and their blends with lignite, *Thermochimica Acta* Volume 688, June 2020, 178599
40. K. Im-orb, L. Simasatitkul and A. Arpornwichanop. Analysis of synthesis gas production with a flexible H<sub>2</sub>/CO ratio from rice straw gasification, *Fuel* Volume 164, 15 January 2016, Pages 361-373
41. M Jeremias et al., Gasification of biomass with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O mixtures in a catalytic fluidised bed, *Fuel* Volume 210, 15 December 2017, Pages 605-610
42. Karamarkovic, R. Karamarkovic and V. Energy and exergy analysis of biomass gasification at different temperatures, *Energy* Volume 35, Issue 2, February 2010, Pages 537-549
43. Linwei Wang, Ainul N. Izaharuddin, Nader Karimi, Manosh C. Paul. A numerical investigation of CO<sub>2</sub> gasification of biomass particles-analysis of energy, exergy and entropy generation, *Energy* Volume 228, 1 August 2021, 120615

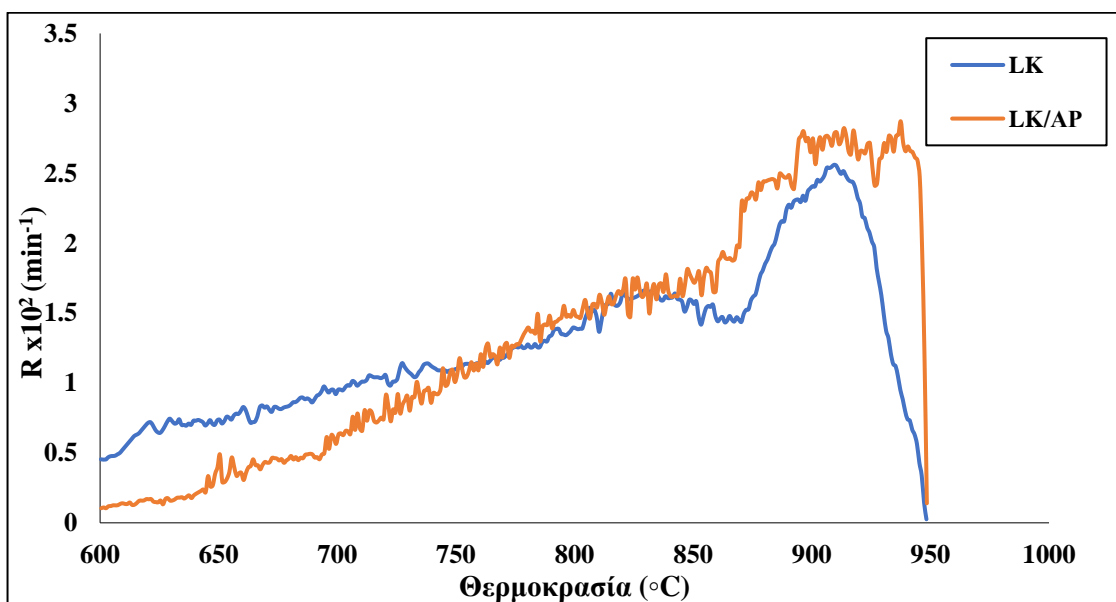
## **ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ**

**Despina Vamvuka, Christia Loulashi** Catalytic Co-gasification of Lignites with a Forest Residue under a Carbon Dioxide Stream, *Catalysis Research* 2022; 2(3): 031; doi:10.21926/cr.2203031. 2022.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

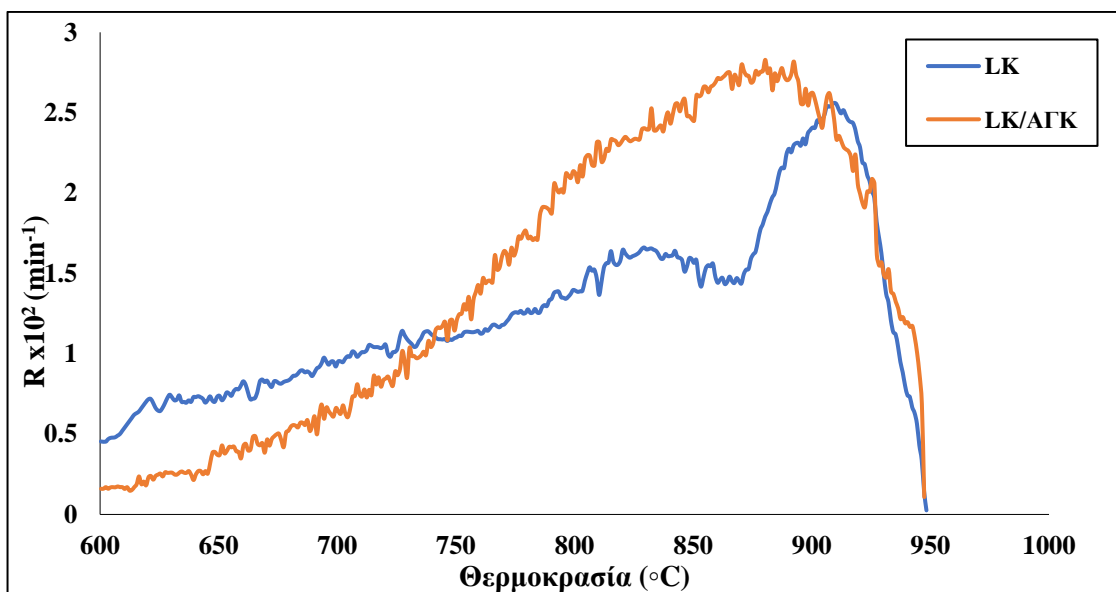


*Σχήμα 4.5.1 Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του λιγνίτη Καρδιάς και του μίγματός του με το δείγμα του πριονιδιού*

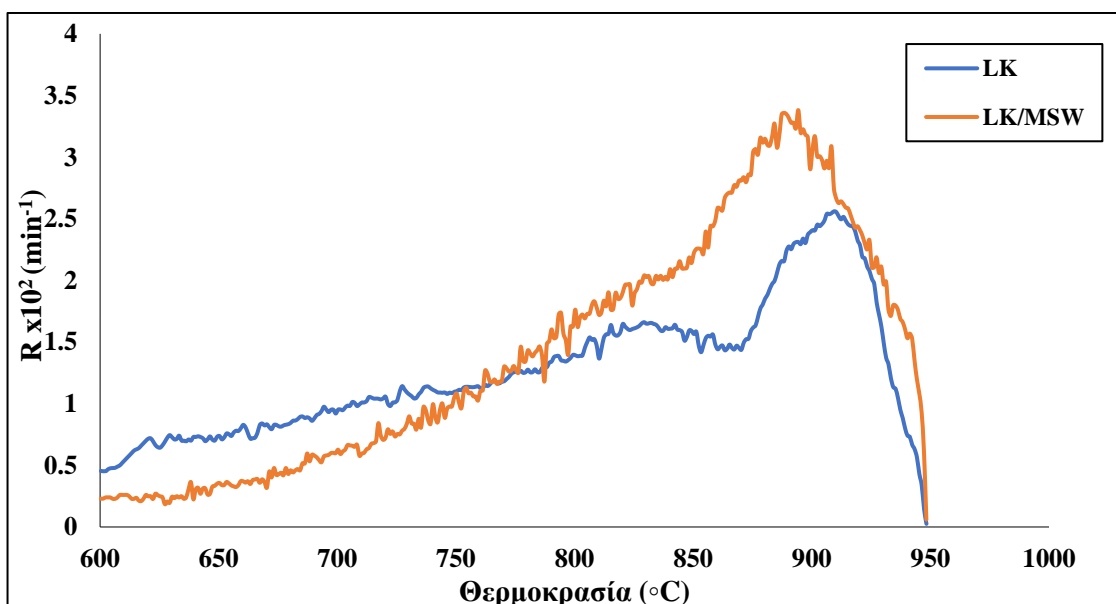


*Σχήμα 4.5.2 Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του λιγνίτη Καρδιάς και του μίγματός του με το δείγμα του αραβόσιτου*

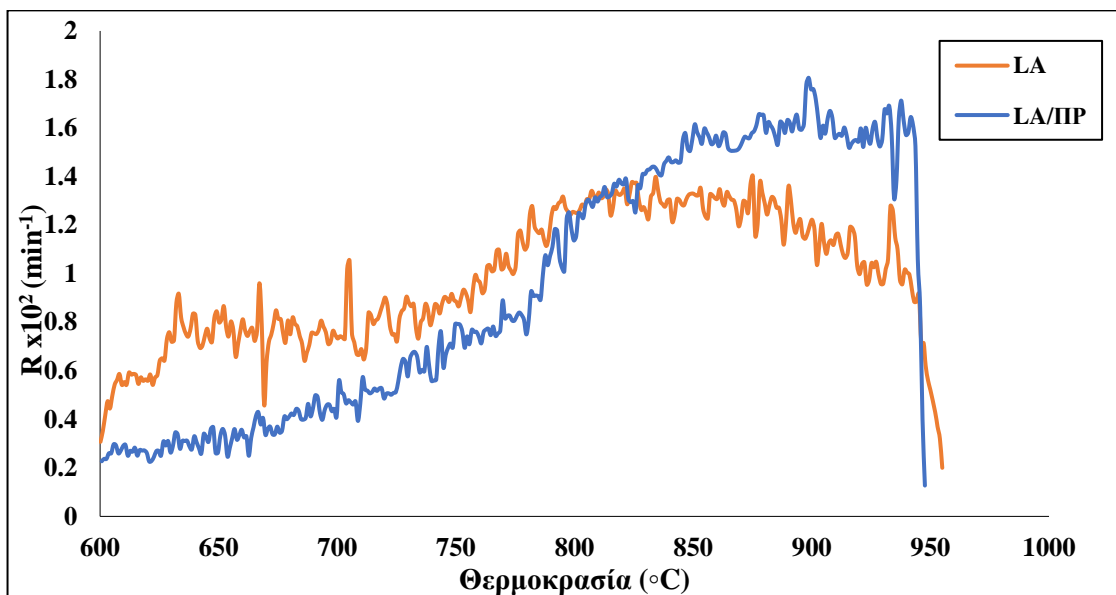




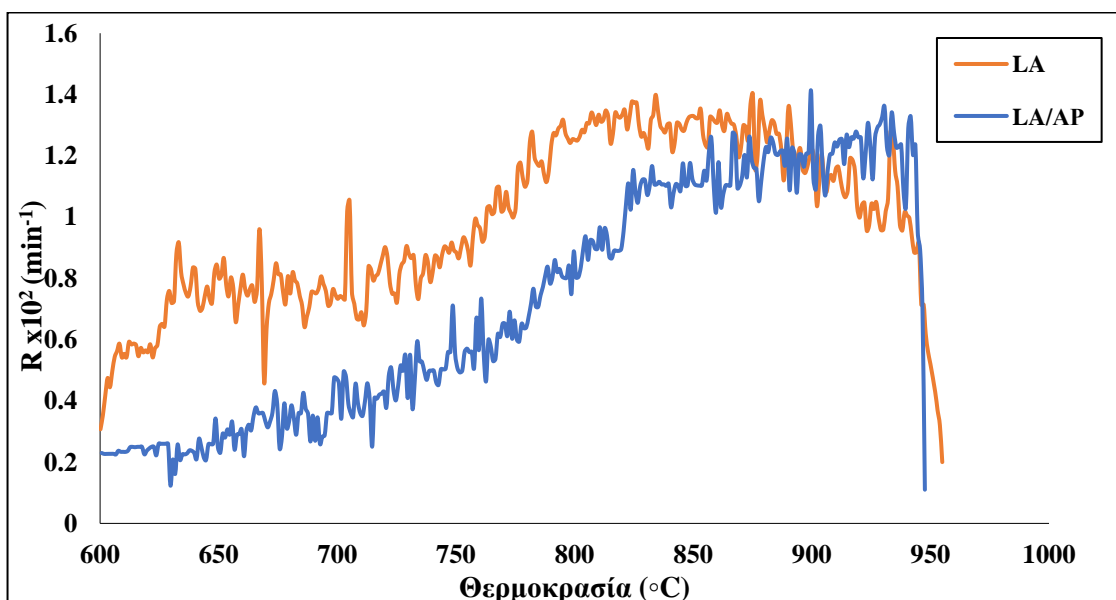
*Σχήμα 4.5.3* Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του λιγνίτη Καρδιάς και του μίγματός του με το δείγμα της αγριοαγκινάρας



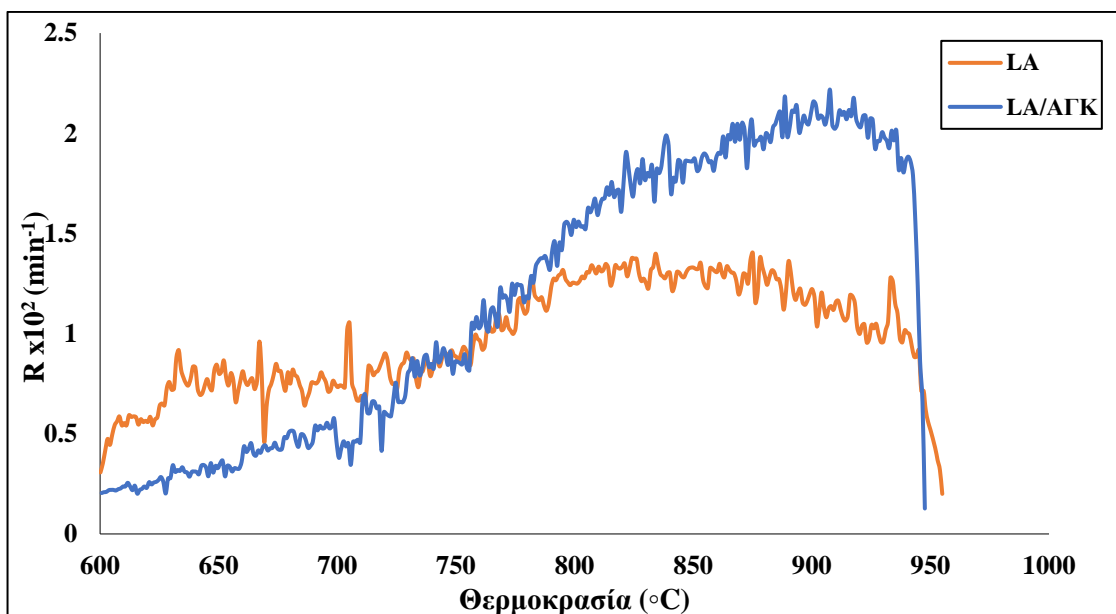
*Σχήμα 4.5.4* Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του λιγνίτη Καρδιάς και του μίγματός του με το δείγμα των δημοτικών στερεών αποβλήτων



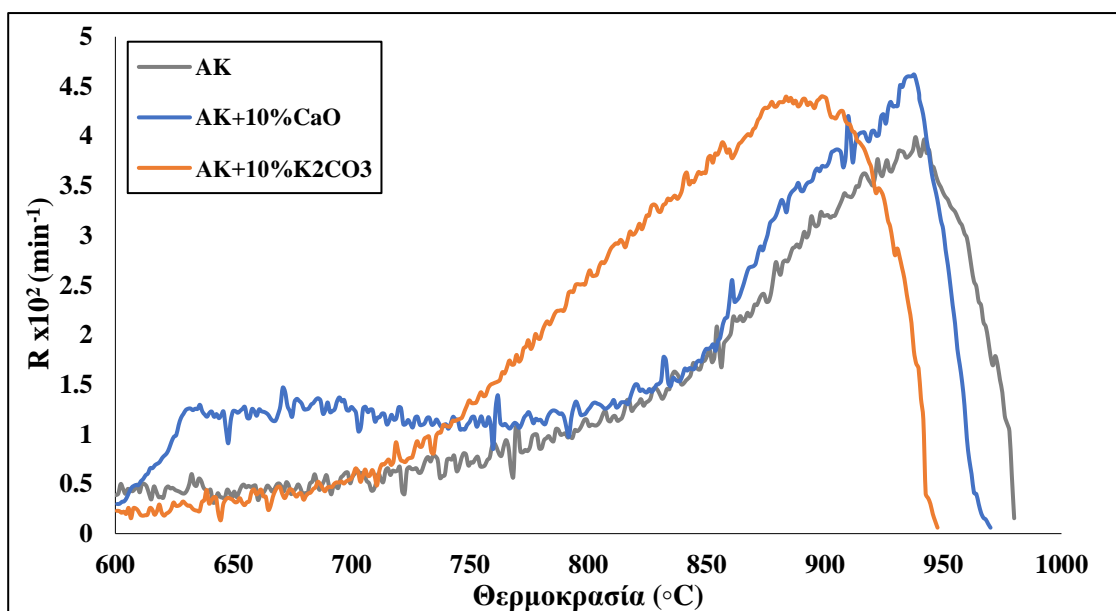
**Σχήμα 4.6.1** Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του λιγνίτη Αχλάδας και του μίγματός του με το δείγμα του πριονιδιού



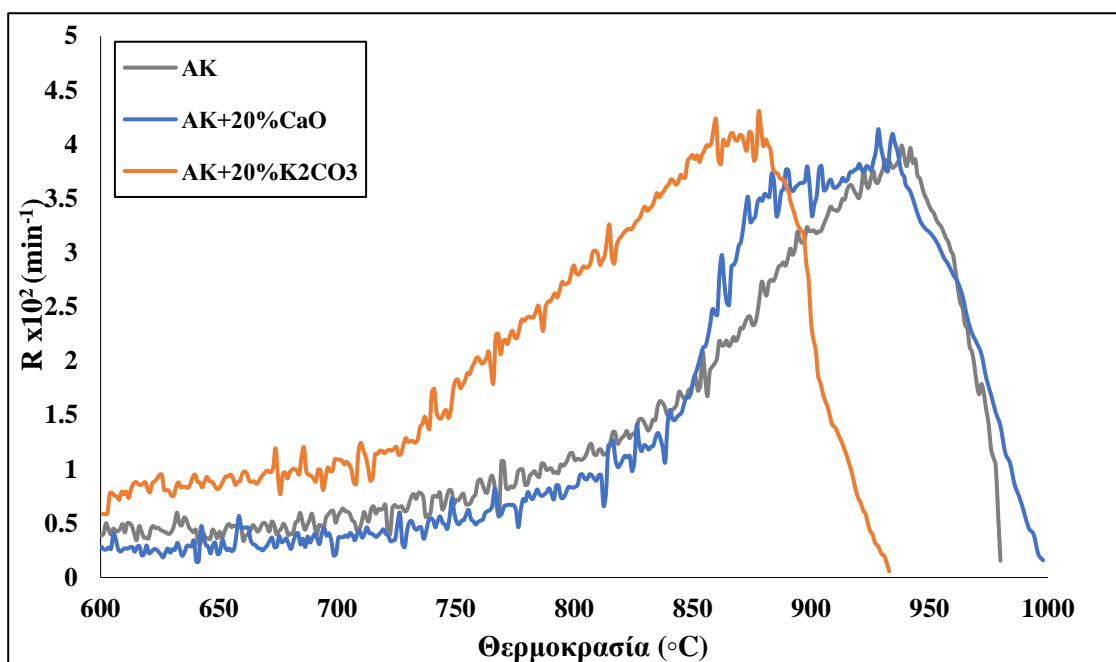
**Σχήμα 4.6.2** Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του λιγνίτη Αχλάδας και του μίγματός του με το δείγμα του αραβόσιτου



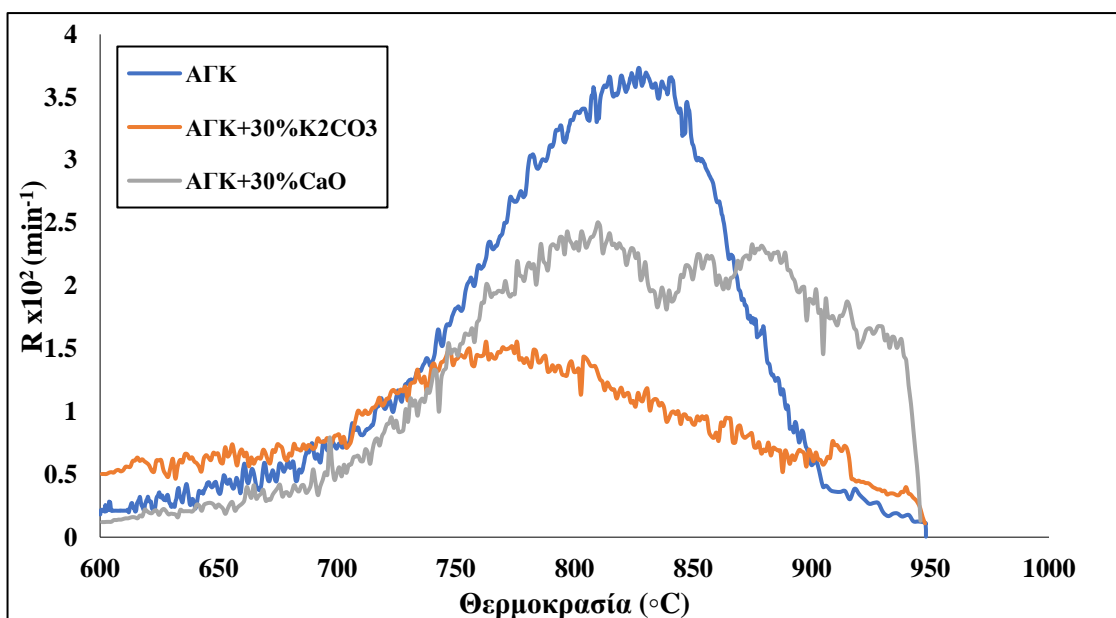
Σχήμα 4.6.3 Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του λιγνίτη Αχλάδας και του μίγματός του με το δείγμα της αγριοαγκινάρας



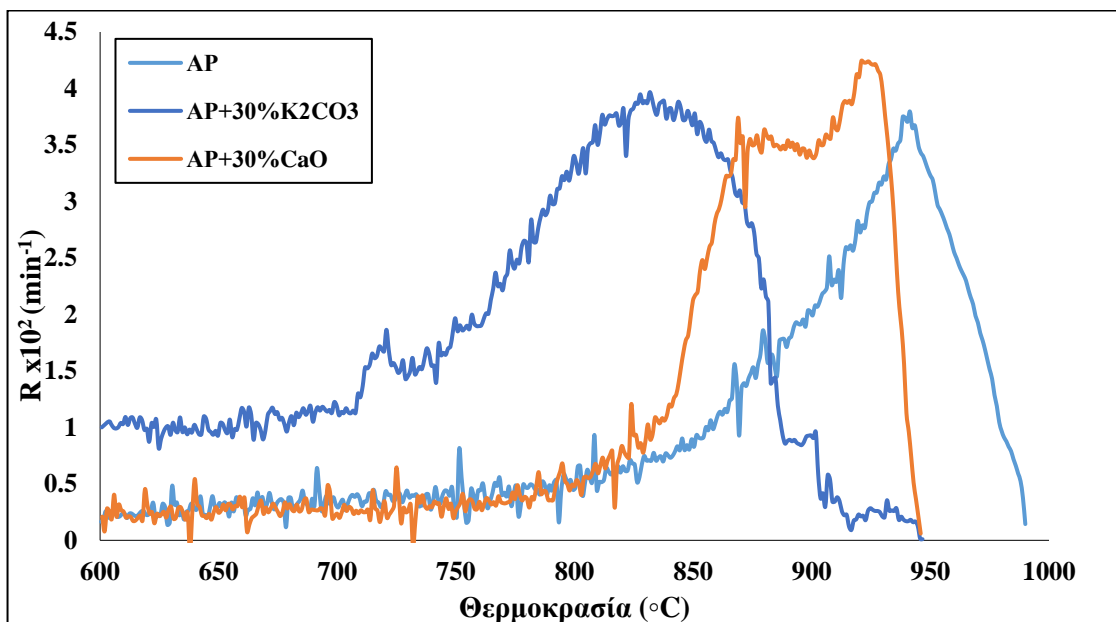
Σχήμα 4.9.1 Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων της ακακίας παρουσία των καταλυτών CaO και  $K_2CO_3$ , συγκρινόμενα με το μεμονωμένο δείγμα



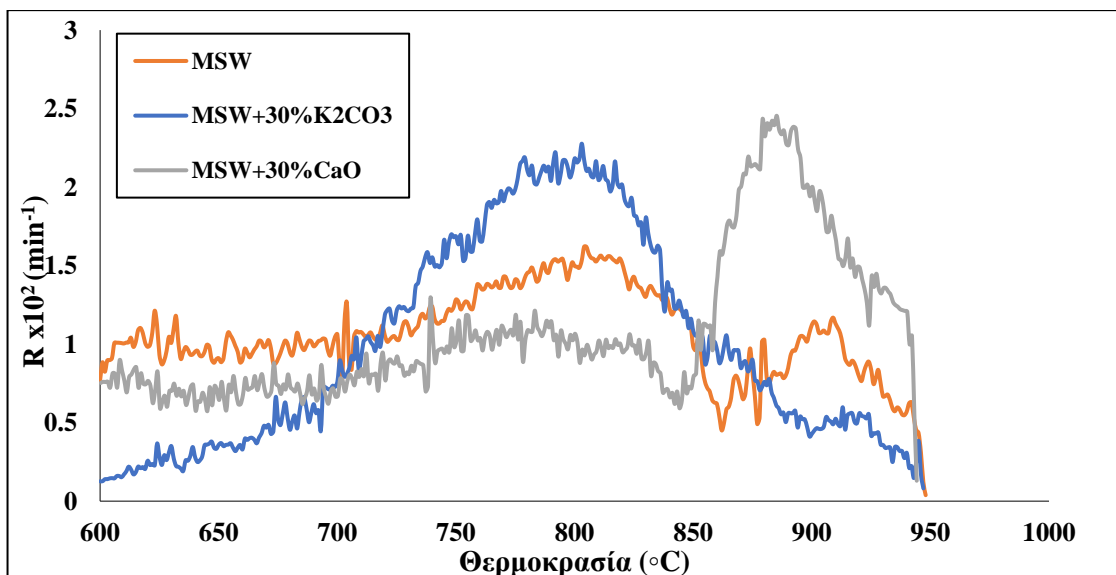
*Σχήμα 4.9.2 Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων της ακακίας παρουσία των καταλυτών CaO και K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, συγκρινόμενα με το μεμονωμένο δείγμα*



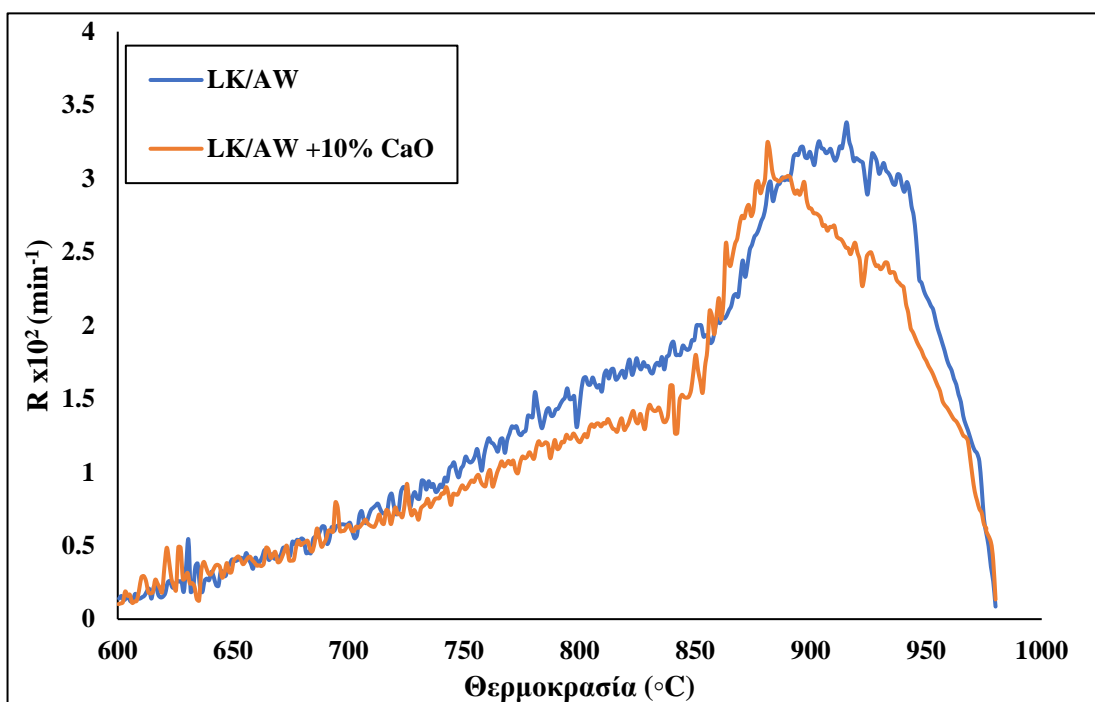
*Σχήμα 4.9.3 Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων της αγριοαγκινάρας παρουσία των καταλυτών CaO και K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, συγκρινόμενα με το μεμονωμένο δείγμα*



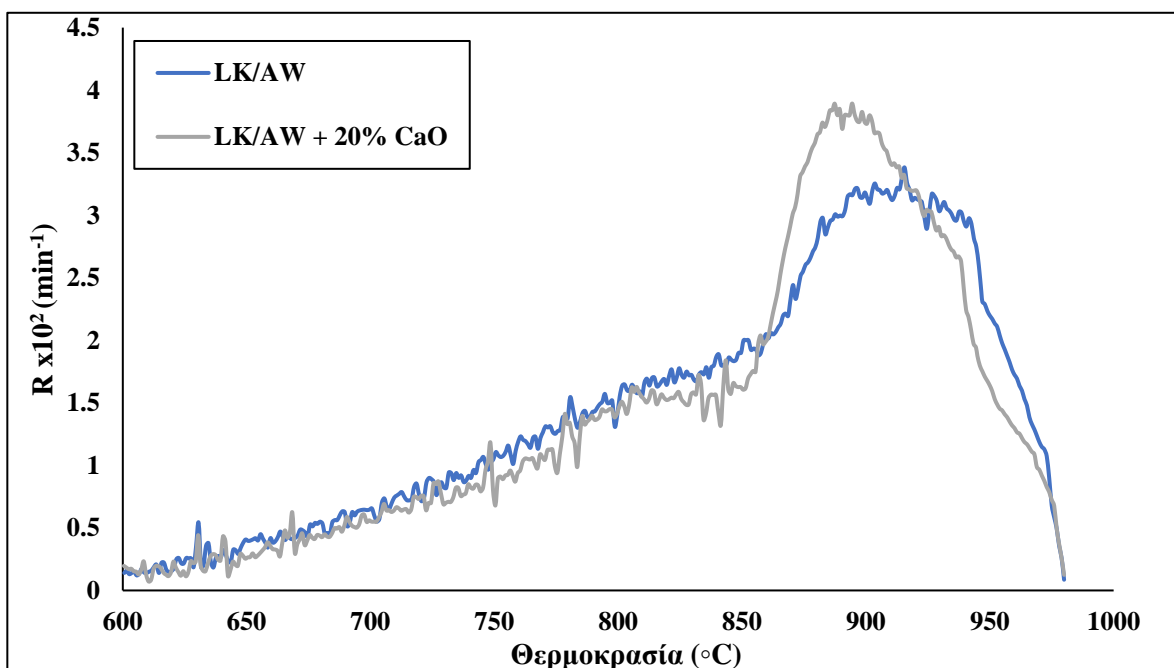
*Σχήμα 4.9.4 Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων του αραβόσιτου παρουσία των καταλυτών  $\text{CaO}$  και  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , συγκρινόμενα με το μεμονωμένο δείγμα*



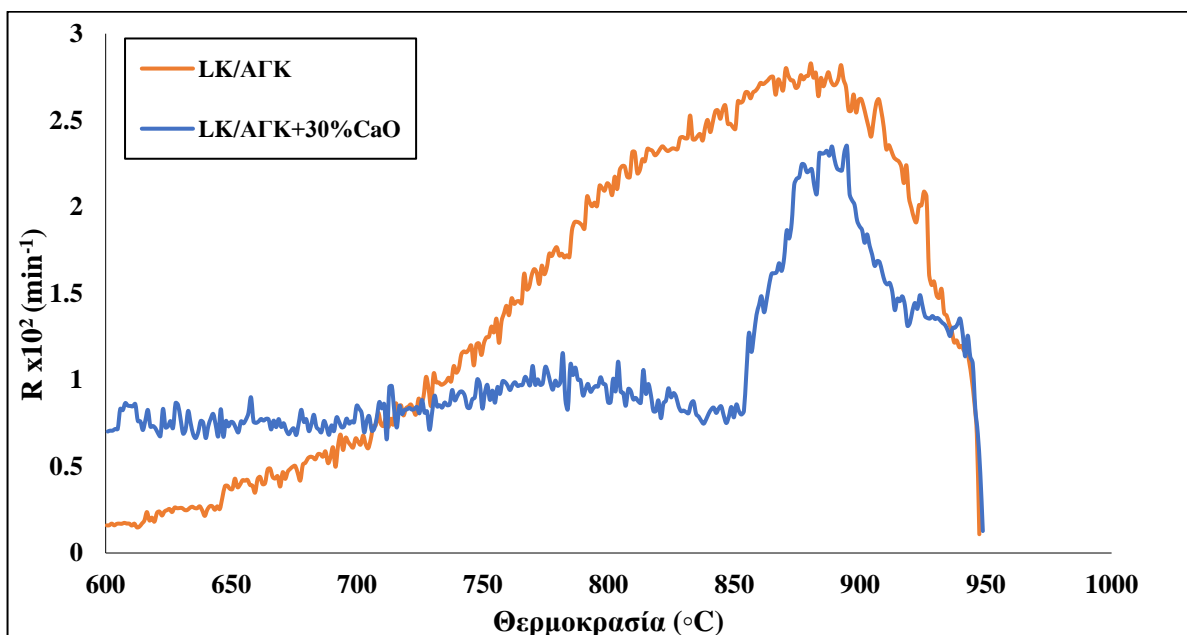
*Σχήμα 4.9.5 Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης των μιγμάτων των δημοτικών στερεών αποβλήτων παρουσία των καταλυτών  $\text{CaO}$  και  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , συγκρινόμενα με το μεμονωμένο δείγμα*



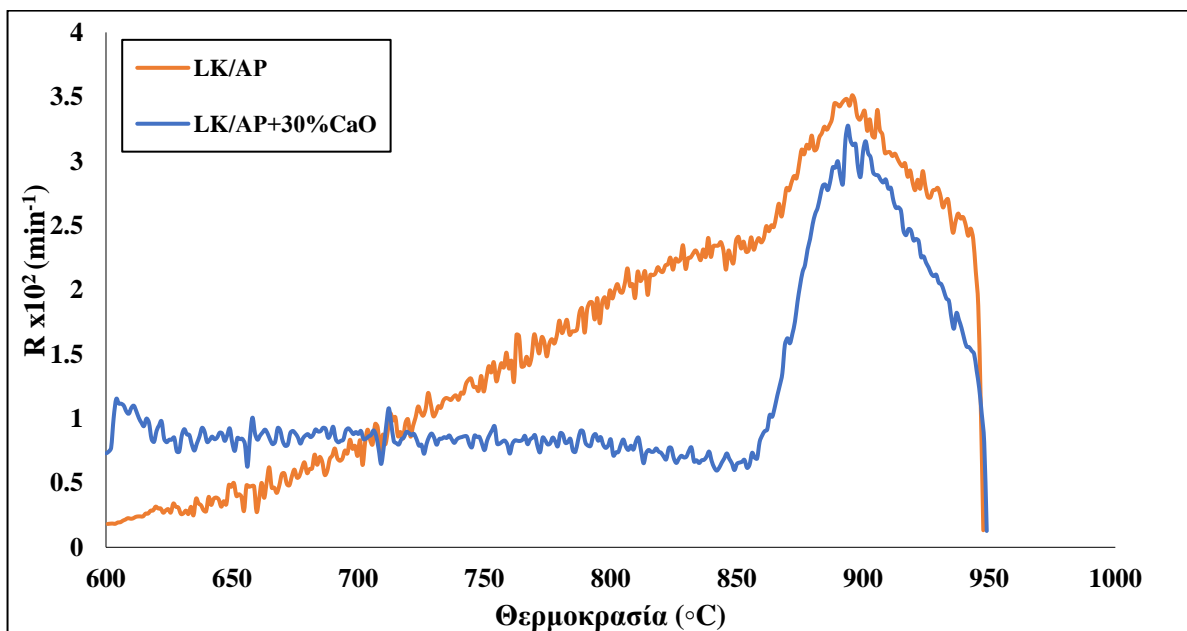
*Σχήμα 4.11.1* Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του μίγματος του λιγνίτη Καρδιάς-ακακίας, παρουσία του καταλύτη CaO, συγκρινόμενο με το μεμονωμένο δείγμα



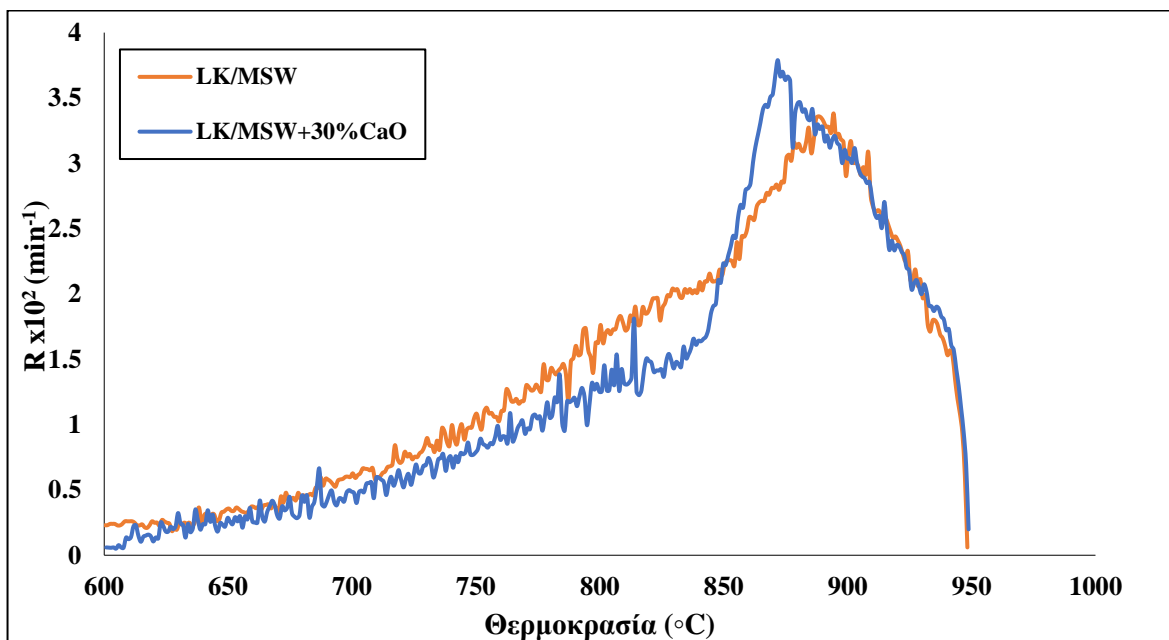
*Σχήμα 4.11.2* Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του μίγματος του λιγνίτη Καρδιάς-ακακίας, παρουσία του καταλύτη CaO, συγκρινόμενο με το μεμονωμένο δείγμα



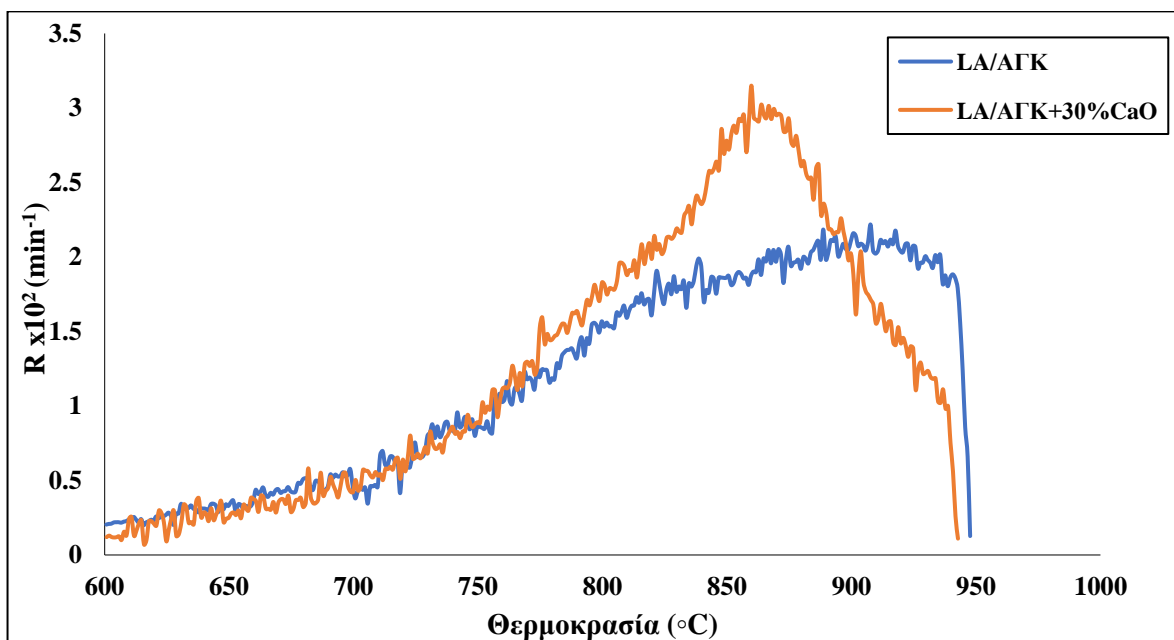
**Σχήμα 4.11.3** Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του μίγματος του λιγνίτη Καρδιάς-αγριοαγκινάρας, παρουσία του καταλύτη CaO, συγκρινόμενο με το μεμονωμένο δείγμα



**Σχήμα 4.11.4** Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του μίγματος του λιγνίτη Καρδιάς-αραβόσιτου, παρουσία του καταλύτη CaO, συγκρινόμενο με το μεμονωμένο δείγμα

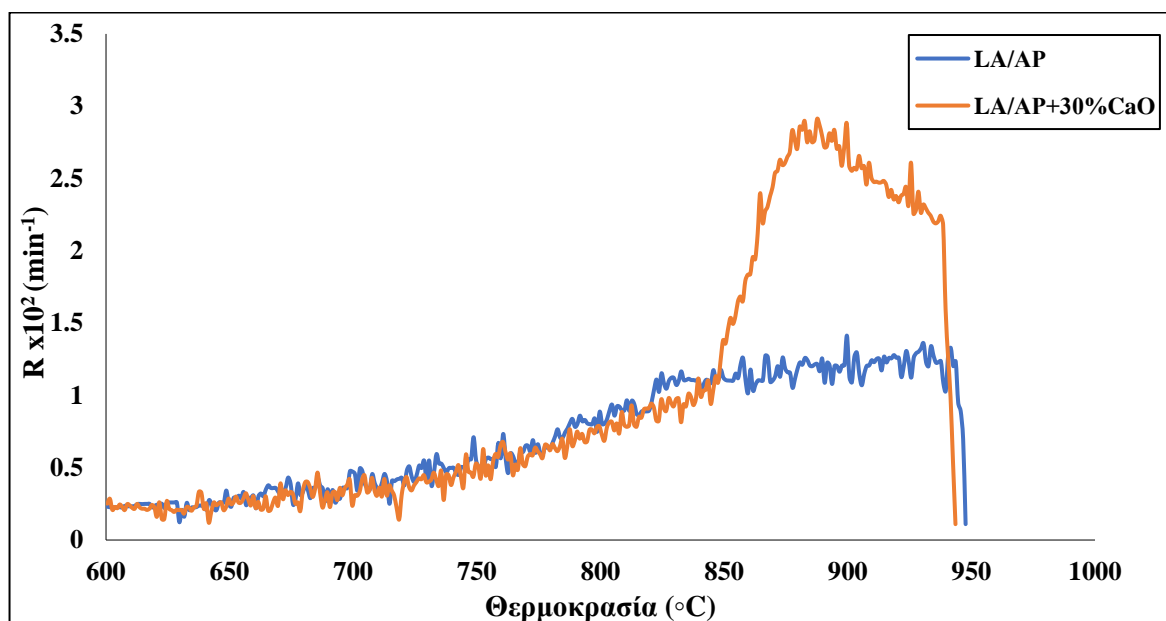


Σχήμα 4.11.5 Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του μίγματος του λιγνίτη Καρδιάς-δημοτικών στερεών αποβλήτων, παρουσία του καταλύτη CaO, συγκρινόμενο με το μεμονωμένο δείγμα



Σχήμα 4.13.1 Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του μίγματος του λιγνίτη Αχλάδας-αγριοαγκινάρας, παρουσία του καταλύτη CaO, συγκρινόμενο με το μεμονωμένο δείγμα





**Σχήμα 4.13.2** Διάγραμμα DTG της αεριοποίησης του μίγματος του λιγνίτη Αχλάδας-αραβόσιτου, παρουσία του καταλύτη CaO, συγκρινόμενο με το μεμονωμένο δείγμα