ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Μ.Π.Σ. ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

‘ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΛΥΜΑΤΩΝ’

ΚΑΡΟΥΚΗ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ-ΕΛΕΝΗ

Μηχανικός Περιβάλλοντος

Εξεταστική επιτροπή:

κ. Δ. Βάμβουκα (επιβλέπουσα)

κ. Γκέκας Βασίλειος

κ. Γιδαράκος Ευάγγελος

ΧΑΝΙΑ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2009

ΕΥΧΑΡΙΣΤΗΡΙΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Αναπληρώτρια καθηγήτρια του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων κ. Δ. Βάμβουκα-Καλουμένου για την ανάθεση του θέματος της μεταπτυχιακής διατριβής μου και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μου πρόσφερε καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος κ. Γκέκα Βασίλη για τη στήριξή του, αλλά και τον εργαστηριακό βοηθό του 'Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων' του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων κ. Σφακιωτάκη που με βοήθησε σημαντικά στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Ευχαριστίες αποδίδω ακόμα στους καθηγητές κ. Σταμπολιάδη, κ. Περδικάτση, κ. Πεντάρη και κ. Γιδαράκο για τη διάθεση συσκευών και μηχανημάτων των εργαστηρίων τους, καθώς και το προσωπικό των παραπάνω εργαστηρίων για τη βοήθεια που μου προσέφεραν.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εξετάστηκε η δυνατότητα αεριοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα οργανικών αστικών απορριμμάτων, χαρτιού και λυματολάσπης, ως εναλλακτικός τρόπος διαχείρισης αποβλήτων και ταυτόχρονης παραγωγής ενέργειας. Ζητούμενο ήταν η επίτευξη της αντίδρασης $C+CO_2 \leftrightarrow 2CO$ (αντίδραση Boudouard) η οποία λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό που κάνει τη συγκεκριμένη αντίδραση ενδιαφέρουσα είναι ότι μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το CO_2 από απόβλητα αέρια, ουσιαστικά ανακυκλώνοντάς το, πρόκειται δηλαδή για μια διαδικασία πολλά υποσχόμενη και ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την περιβαλλοντική προστασία.

Τα τρία αυτά δείγματα, αφού υπέστησαν ξήρανση και τεμαχισμό μέχρι τη κοκκομετρία των -250μm και αναλύθηκαν χημικά, χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα αεριοποίησης σε σύστημα θερμοζυγού. Η διεργασία μελετήθηκε για διάφορες πειραματικές συνθήκες όπως θερμοκρασία, ρυθμό θέρμανσης και είδος καταλύτη με σκοπό την αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης. Καθώς πρόκειται για μία πολύ αργή και ενδόθερμη αντίδραση, η χρήση καταλυτών κρίνεται απαραίτητη. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι το Li_2CO_3, το Na_2CO_3, το K_2CO_3, το Cs_2CO_3, το $CaCO_3$ και το $CaSO_4$ καθώς και μίγματα αυτών.

Διαπιστώθηκε ότι η ανώτερη θερμογόνος δύναμη των δειγμάτων αυτών μπορεί να συγκριθεί με τις αντίστοιχες τιμές γαιανθράκων χαμηλής τάξης. Από τα χαρακτηριστικά θερμικής ανάλυσης φάνηκε ότι το δείγμα του χαρτιού παρουσίασε τον υψηλότερο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης και έκλυσης CO, υποδηλώνοντας ότι είναι πιο αντιδραστικό. Παρατηρήθηκε -αυξανομένου του ρυθμού θέρμανσης- αύξηση της αρχικής θερμοκρασίας της αντίδρασης, αύξηση του μέγιστου ρυθμού της αντίδρασης και μικρή μείωση της θερμοκρασίας του. Προκειμένου να λάβει χώρα η προσδοκώμενη αντίδραση, απαιτήθηκε πολύ υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία όμως μειώθηκε με τη χρήση καταλύτη. Παρουσία καταλύτη, μειώθηκε επίσης η αρχική θερμοκρασία της αντίδρασης, ενώ ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης για το δείγμα της λυματολάσπης αυξήθηκε και στα ίδια επίπεδα παρέμεινε για τα οργανικά ΑΣΑ και το χαρτί. Η θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού αντίδρασης γενικά μειώθηκε σε όλα τα δείγματα και για όλους τους συνδυασμούς με τη χρήση καταλύτη και η μείωση έφτασε έως και τους 140^oC. Η δραστικότητα των μονών καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στην αεριοποίηση των οργανικών ΑΣΑ φαίνεται να ακολουθεί την κατάταξη: $Na_2CO_3 > K_2CO_3 > Li_2CO_3 > Cs_2CO_3 > CaCO_3 > CaSO_4$, στην αεριοποίηση της λυματολάσπης την κατάταξη: $CaCO_3 > Li_2CO_3 > Na_2CO_3 > CaSO_4 > Cs_2CO_3 > K_2CO_3$, και στην αεριοποίηση του χαρτιού την κατάταξη: $Li_2CO_3 > CaCO_3 > K_2CO_3 > CaSO_4 > Na_2CO_3 > Cs_2CO_3$

ABSTRACT

The gasification of organic municipal solid waste, sewage sludge and wastepaper with CO_2 was examined in this master thesis, in order to evaluate it as an alternative practice in the area of waste management for energy production (waste-to-energy-WTE). Subject of the research was the attainment of the reaction Boudouard ($C+CO_2 \leftrightarrow 2CO$), a reaction that takes places in high temperatures. What makes the above reaction so interesting is that CO_2 can be recycled as it may be coming from exhaust fumes. This process seems really promising and a useful tool for the environmental protection.

Those three types of waste, which were first dried, chopped and grained until -250μm and chemically analyzed, were used in the gasification experiments at a thermogravimental system. The process was studied for different experimental conditions, such as temperature, heating rate and catalyst, intending to raise the performance of the reaction. As the Boudouard reaction is a very slow and endothermic reaction, the use of catalysts is necessary. The catalysts used are Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, Cs_2CO_3, $CaCO_3$ and $CaSO_4$ and even their mixtures.

Conclusively, it can be said that CO_2 gasification of those types of waste can have satisfactory results, if catalysts are used.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1 – Εισαγωγή ……. 1

Κεφάλαιο 2 – Θεωρητικό μέρος

2.1 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας …….….4

2.2 Η Βιομάζα ως πηγή ενέργειας ……..…….6

2.2.1 Χρήσεις βιομάζας ……7

2.2.2 Σχέδιο Δράσης για τη βιομάζα ……..8

2.3 Υπολειμματική βιομάζα …….…....8

2.3.1 Στερεά και υγρά δημοτικά απορρίμματα ……10

2.4 Αεριοποίηση βιομάζας …….…….15

2.4.1 Βασικές αρχές αεριοποίησης ……..15

2.4.2 Αέριο σύνθεσης ……...…16

2.4.3 Αεριοποίηση και αποτέφρωση ……...17

2.4.4 Αντιδράσεις αεριοποίησης …….20

2.4.5 Αεριοποίηση βιομάζας με διοξείδιο του άνθρακα …….…22

Κεφάλαιο 3 – Πειραματικό μέρος

3.1 Προέλευση και χαρακτηρισμός αρχικών δειγμάτων …….…...29

3.1.1 Προέλευση και προετοιμασία των δειγμάτων ……29

3.1.2 Προσεγγιστική ανάλυση ……30

3.1.3 Στοιχειακή ανάλυση ……..…….....31

3.1.4 Χημική ανάλυση τέφρας ……34

3.1.5 Προσδιορισμός πορώδους και ειδικής επιφάνειας …….35

3.2 Θερμοβαρυτική ανάλυση …….…37

3.2.1 Περιγραφή εξοπλισμού ……..37

3.2.2 Πειραματική διαδικασία …….…39

3.2.3 Μεθοδολογία ……..40

Κεφάλαιο 4 – Κινητική ανάλυση

4.1 Μαθηματικό μοντέλο……..…..42

4.2 Υπολογισμός κινητικών παραμέτρων …….....43

Κεφάλαιο 5 – Αποτελέσματα και σχόλια

5.1 Χαρακτηρισμός αρχικών δειγμάτων……...45

5.2 Χαρακτηριστικά θερμικής ανάλυσης των μεμονωμένων δειγμάτων….. 49

5.2.1 Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης των δειγμάτων……...49

5.2.2 Κινητικές παράμετροι……...……...53

5.3 Χαρακτηριστικά θερμικής ανάλυσης των δειγμάτων με χρήση καταλυτών…….…...57

5.3.1 Επίδραση της ποσότητας καταλύτη στο μίγμα……...57

5.3.2 Επίδραση καταλυτών στην αντιδραστικότητα των δειγμάτων……...57

5.3.3 Επίδραση καταλυτών στις κινητικές παραμέτρους…….……....65

Κεφάλαιο 6 – Συμπεράσματα …….……..77

Βιβλιογραφία …….79

Παράρτημα I (Multi-Point BET διαγράμματα δειγμάτων)……85

Παράρτημα II (TG/DTG διαγράμματα αεριοποίησης καταλυτών)……...90

Παράρτημα III (TG/DTG διαγράμματα αεριοποίησης δειγμάτων με καταλύτες)…96

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Η διαχείριση των απορριμμάτων αποτελεί ένα φλέγον ζήτημα των σύγχρονων κοινωνιών και ιδιαίτερα των μεγάλων αστικών κέντρων. Σήμερα, ο κύριος όγκος των παραγόμενων απορριμμάτων καταλήγει σε χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ) ή ακόμα και σε ανεξέλεγκτες χωματερές, καθώς αυτό αποτελεί μια φθηνή και εύκολη λύση με δραματικές όμως συνέπειες για το περιβάλλον. Η Ελλάδα υστερεί συγκρινόμενη με τις υπόλοιπες ευρωπαϊκές χώρες στα θέματα επεξεργασίας απορριμμάτων. Το ποσοστό χρήσης της υγειονομικής ταφής είναι πάνω από 90%, ενώ στις υπόλοιπες χώρες της ΕΕ δεν υπερβαίνει το 80%. Στη χώρα μας, τέσσερα εκατομμύρια τόνοι αστικών στερεών απορριμμάτων (ΑΣΑ) οδηγούνται προς εδαφική διάθεση, αριθμός που αντιστοιχεί σε απαίτηση τουλάχιστον 400 στρεμμάτων ετησίως. Υπάρχουν επίσης περίπου 3.000 χώροι ανεξέλεγκτης διάθεσης απορριμμάτων (ΧΑΔΑ), ενώ περί τους 1.500 παραμένουν ακόμα ενεργοί. (ΙΣΤΑΜΕ; 2007). Η ανακύκλωση στην Ελλάδα κυμαίνεται σε ποσοστό 8%, ενώ οι μέθοδοι της θερμικής επεξεργασίας και της κομποστοποίησης χρησιμοποιούνται μόνο σε πειραματικό στάδιο, κυρίως από ερευνητικά κέντρα και φορείς.

Δεδομένου όμως ότι αυξάνονται τα τέλη για την απόρριψη απορριμμάτων στους ΧΥΤΑ και λόγω των αποδεδειγμένων περιβαλλοντικών προβλημάτων που μπορεί να επιφέρει αυτός ο τρόπος διαχείρισής τους (Denison, 1996; Miranda, 1999), γίνεται επιτακτική η στροφή στην κατεύθυνση της ορθολογικής διαχείρισης. Σε μια προσπάθεια μείωσης του όγκου των απορριμμάτων που προορίζεται για ταφή, η ευρωπαϊκή νομοθεσία (Κοινοτική Οδηγία 99/31) επιβάλλει πλέον το σταδιακό κλείσιμο των ΧΥΤΑ και τη δημιουργία χώρων υγειονομικής ταφής υπολειμμάτων (ΧΥΤΥ).

Όσο για την διαχείριση της παραγόμενης ιλύος, η επικρατέστερη μέθοδος επεξεργασίας της παραμένει η ταφή, έναντι της θερμικής επεξεργασίας και της επαναχρησιμοποίησης. Η διαχείριση της ιλύος αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στην Ελλάδα, παρόλο που τα γραμμάρια ιλύος που αντιστοιχούν ανά κάτοικο είναι πολύ λίγα (περίπου 15γρ/κάτοικο) σε σύγκριση με άλλες ευρωπαϊκές χώρες (στην πλειονότητα ξεπερνούν τα 65 γρ/κάτοικο). Εντούτοις, η επεξεργασία και η αξιοποίησή της αποτελεί εφικτή λύση.

Μια εναλλακτική μέθοδο στη διαχείριση των ΑΣΑ αποτελεί η ανάκτηση ενέργειας από αυτά με τη βοήθεια υψηλών θερμοκρασιών, γνωστή και ως waste-to-energy (WTE). Με τον τρόπο αυτό, μειώνονται οι ποσότητες των υλικών που προορίζονται για ταφή, βελτιώνονται οι δείκτες ανακύκλωσης, αποφεύγεται η μόλυνση του αέρα και του νερού και μειώνεται η εξάρτησή μας από τα ορυκτά καύσιμα για την παραγωγή ενέργειας. Οι δύο πιο εμπορικά βιώσιμοι τρόποι μεγάλης κλίμακας WTE είναι η καύση και η αεριοποίηση. Ενώ η καύση αποτελεί μια καθιερωμένη μέθοδο ενεργειακής αξιοποίησης των απορριμμάτων, η αεριοποίηση βρίσκεται ακόμα στα πρώτα στάδια της καθιέρωσής της ως μια μεγάλης κλίμακας βιομηχανία. Παρόλα αυτά, η αεριοποίηση φαίνεται να υπερτερεί της καύσης (βλ. υποκεφ. 2.4.2), για λόγους που σχετίζονται κυρίως με τα καυσαέρια της καθεμιάς διαδικασίας.

Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η παραγωγή αστικών απορριμμάτων (στερεών και υγρών) είναι επακόλουθο σχεδόν όλων των εκφάνσεων της ανθρώπινης δραστηριότητας και έχει σημαντική μάλιστα ετήσια αύξηση, καθώς επίσης και το ότι πρόκειται για υλικά υψηλής θερμικής αξίας, αποδεικνύεται ότι η ενεργειακή τους

ανάκτηση δεν μπορεί παρά να είναι βιώσιμη και ωφέλιμη. Το ζητούμενο είναι η χρησιμοποίηση των απορριμμάτων ως 'αστικά ορυκτά', ώστε να μην καταλήξουν σε ΧΥΤΑ ή να υποστούν επιφανειακή επεξεργασία, αλλά να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας για θερμότητα, παραγωγή ατμού και ηλεκτρική ενέργεια.

Η ενέργεια είναι άμεσα συνυφασμένη με τον τρόπο ζωής του ανθρώπου και αποτελεί παράγοντα εξέχουσας σημασίας για την ανθρώπινη ανάπτυξη. Ωστόσο, το ενεργειακό ζήτημα προκύπτει από την ημερήσια απαίτηση του βιομηχανοποιημένου κόσμου για τεράστια ποσά ενέργειας. Καθώς λοιπόν η παγκόσμια ζήτηση ενέργειας παρουσιάζει μια συνεχώς αυξανόμενη τάση (βλ. Διάγραμμα 1.1), γίνεται επιτακτική η ανάγκη εύρεσης καινούριων καυσίμων. Η αύξηση στην παγκόσμια ζήτησης ενέργειας οφείλεται στην αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, στην αυξημένη παραγωγή καταναλωτικών αγαθών και γενικότερα στον 'ενεργειακά σπάταλο' τρόπο ζωής.

Δεν θα ήταν υπερβολή να ειπωθεί ότι πρόκειται για μια κατάσταση κρίσης διεθνώς όσο αναφορά τις πηγές ενέργειας. Κι αυτό γιατί η παραγωγή ενέργειας σήμερα στηρίζεται, ως επί των πλείστων, στα εξαντλήσιμα ορυκτά καύσιμα. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και ο γαιάνθρακας καλύπτουν το 80% περίπου των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών (βλ. Διάγραμμα 1.2). Λόγω της υπερεκμετάλλευσης των συγκεκριμένων πόρων, τα βεβαιωμένα αποθέματά τους έχουν μειωθεί δραστικά. Είναι απαραίτητο λοιπόν να αποσυνδεθεί η παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας από τα ορυκτά καύσιμα και να στραφεί σε Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ).

Η αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων των ήδη ανεπτυγμένων κρατών και η επιθυμία των αναπτυσσόμενων χωρών για γρήγορη και με χαμηλό κόστος ανάπτυξη οδήγησε σε ταχεία αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων εις βάρος όμως του περιβάλλοντος.

Η υποβάθμιση του περιβάλλοντος αποτελεί πλέον ένα ζήτημα μείζονος σημασίας για τον πλανήτη μας. Η κλιματική αλλαγή είναι πια ένα γεγονός αδιαμφισβήτητο και ίσως απειλητικό για τη συνέχιση της ζωής του ανθρώπου στη Γη όπως την ξέρουμε σήμερα. Οφείλεται στις ενεργειακές δραστηριότητες και στην αύξηση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων του CO_2 κι άλλων αέριων ρύπων (CH_4, CFCs, N_2O, O_3 κ.ά.). Η μείωση των αερίων αυτών στην ατμόσφαιρα κρίνεται από πολλούς επιστήμονες επιτακτική και λόγω αυτού, στα πλαίσια του Πρωτοκόλλου του Κιότο [δικτυακή πηγή 3], έχουν υιοθετηθεί μέτρα περιορισμού των εκπομπών για τα αέρια που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου σε διεθνές επίπεδο.

Τόσο σε ευρωπαϊκό όσο και σε διεθνές επίπεδο, έχουν υπογραφεί συμβάσεις για τη καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής. Η πρώτη σύμβαση-πλαίσιο και το Πρωτόκολλό της (Πρωτόκολλο Κιότο) υιοθετήθηκε το Μάιο του 1992 και τέθηκε σε εφαρμογή το Μάρτιο του 1994. Δέσμευε τις χώρες που το προσυπέγραψαν για τουλάχιστον 5% μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Το 1996, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή υιοθετεί μία Πράσινη Βίβλο, που σαν σκοπό έχει το διπλασιασμό της συμμετοχής των ΑΠΕ στη συνολική παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας (12% μέχρι το 2010). Το 2005 ακολουθεί μια άλλη Πράσινη Βίβλος για την Ενεργειακή Αποδοτικότητα, θέτοντας ως στόχο τη μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης σε ποσοστό 20% μέχρι το 2020 (European Commission (b); 2005). Η Λευκή Βίβλος (European Commission (c); 1997) υιοθετήθηκε ουσιαστικά

στοχεύοντας στην υλοποίηση των στόχων της Πράσινης Βίβλου.

Οι νέες ενεργειακές πολιτικές προσβλέπουν τόσο σε πιο δραστική αύξηση της συμμετοχής των ΑΠΕ στο ενεργειακό μείγμα (20% μέχρι το 2020 συμπεριλαμβανομένου και του στόχου του 10% για τα βιοκαύσιμα), όσο και σε δραστική μείωση των εκπομπών των αερίων θερμοκηπίου κατά 20% μέχρι το 2020 σε σύγκριση με τα επίπεδα του 1990, η οποία δεν αποκλείεται να φτάσει και το 30%. Σημαντικότατο στοιχείο που διαφοροποιεί αυτό το πλαίσιο από προγενέστερα είναι το ότι οι στόχοι για τις ΑΠΕ (20% διείσδυση το 2020) και τα υγρά βιοκαύσιμα (10%) είναι δεσμευτικού χαρακτήρα. Χαρακτηριστικό είναι ότι οι μειώσεις αφορούν την κατανάλωση ενέργειας και τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου, καθώς σύμφωνα με πορίσματα ερευνών, ο τομέας της ενέργειας ευθύνεται για περισσότερο από το 80% όλων των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου στην ΕΕ.

Ο κύριος στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής είναι να συμβάλλει στις ερευνητικές προσπάθειες που λαμβάνουν χώρα τα τελευταία χρόνια στη θεματική ενότητα της ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας και ιδιαίτερα της υπολειμματικής βιομάζας. Άλλωστε, η ενότητα αυτή προσελκύει το έντονο ενδιαφέρον της διεθνούς κοινότητας καθώς κινείται στην κατεύθυνση της χρήσης εναλλακτικών (και ανανεώσιμων) πηγών ενέργειας. Σημαντικά είναι τα πορίσματα ερευνών όπου αποδεικνύεται ότι στη χώρα μας η ενέργεια που περιέχεται στην αναξιοποίητη βιομάζα είναι πολύ περισσότερη από την ενέργεια που καταναλώνεται κάθε χρόνο για θέρμανση χώρων και παραγωγή ζεστού νερού χρήσης.

Στη συγκεκριμένη διατριβή μελετάται η αεριοποίηση με CO_2 δημοτικών απορριμμάτων, μια μορφή υπολειμματικής βιομάζας, με σκοπό την ενεργειακή τους ανάκτηση. Πιο συγκεκριμένα, τα απορρίμματα που μελετήθηκαν ήταν οργανικά στερεά δημοτικά υπολείμματα, λυματολάσπη και χαρτί. Το ενδιαφέρον δεν εστιάστηκε τυχαία σε αυτά τα είδη δημοτικών αποβλήτων, καθώς δυστυχώς τυγχάνουν ελλιπούς διαχείρισης στη χώρα μας. Η αεριοποίηση αποτελεί μια ελκυστική λύση τόσο στη διάθεση των απορριμμάτων όσο και στο ενεργειακό πρόβλημα. Παλιότερα, η αεριοποίηση έβρισκε ευρεία εφαρμογή στην παραγωγή αερίων από κάρβουνο και βιομάζα, σήμερα ωστόσο, η αεριοποίηση απορριμμάτων προκαλεί το αυξημένο ενδιαφέρον πολλών οργανισμών και ερευνητών. Ακόμα, η αεριοποίηση με αντιδρόν αέριο το CO_2 μπορεί να συμβάλλει στις προσπάθειες περιορισμού του φαινομένου του θερμοκηπίου, αφού μπορεί να θεωρηθεί ως μια τεχνική ανακύκλωσής του και μετατροπής του σε CO. Το δε CO αποτελεί το κύριο συστατικό του αερίου σύνθεσης, ενός αερίου που ανάλογα με τη διαμόρφωση του συστήματος αεριοποίησης, τις συνθήκες λειτουργίας και το οξειδωτικό μέσο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αέριο καύσιμο ή και να υποκαταστήσει το φυσικό αέριο.

Κεφάλαιο 2

Θεωρητικό μέρος

2.1 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Τα τελευταία χρόνια, η περιβαλλοντική υποβάθμιση του πλανήτη γίνεται όλο και περισσότερο εμφανής, ενώ μια συστάδα προβλημάτων οφείλεται στην καύση ορυκτών καυσίμων. Η περιβαλλοντική επιβάρυνση σε τοπικό, περιφερειακό και παγκόσμιο επίπεδο, καθώς και η εξάρτησή μας από τα ορυκτά καύσιμα αποτελούν δυσεπίλυτα προβλήματα. Παρόλα αυτά, υπάρχουν τρόποι για να περιοριστούν τα προβλήματα αυτά όπως (Βάμβουκα; 2009):

1. Η περισσότερο αποτελεσματική μετατροπή των ορυκτών καυσίμων (αύξηση της απόδοσης της καύσης τους)
2. Η χρησιμοποίηση ορυκτών καυσίμων με μειωμένα επίπεδα άνθρακα και η μείωση των εκπομπών
3. Η μείωση του άνθρακα στα καύσιμα και στα απαέρια και η δέσμευση του CO_2
4. Η αύξηση της χρήσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας

Ο συνδυασμός της συνεχούς αύξησης στη ζήτηση ενέργειας και η γενικευμένη μείωση των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων (μαζί με τα περιβαλλοντικά προβλήματα που επιφέρει η καύση τους), καθιστά τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας ως μια από τις πιο αποδοτικές και αποτελεσματικές λύσεις. Άλλωστε, η ανάπτυξη και η χρήση τους μπορεί να βελτιώσει την ποικιλία προσφοράς στις αγορές ενέργειας και να προσφέρει εμπορικά ελκυστικές επιλογές για την αντιμετώπιση ειδικών αναγκών παροχής ενέργειας.

Παρά το τεράστιο δυναμικό τους, σήμερα οι ΑΠΕ συνεισφέρουν σε μικρό βαθμό στην παγκόσμια ενεργειακή προσφορά. Εκτιμάται ότι παρέχουν το 17% της παγκόσμιας πρωτογενούς ενέργειας, κυρίως όμως από μεγάλες υδροηλεκτρικές εγκαταστάσεις και τη χρήση παραδοσιακών τύπων βιομάζας και αγροτικών υπολειμμάτων στις αναπτυσσόμενες χώρες. Τα τελευταία 30 χρόνια, η μέση αύξηση της χρήσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι περίπου 2% ετησίως (IEA; 2004). Όμως, εκτιμάται ότι η αύξηση αυτή θα φθάσει στα επίπεδα του 10.4% ετησίως περίπου μέχρι το 2010 (Omer; 2008), ενώ η συμμετοχή των ανανεώσιμων πηγών στη συνολική ενεργειακή παραγωγή αναμένεται να αυξηθεί σημαντικά, σε επίπεδα 30-80% μέχρι το 2100 (Demirbaş; 2005).

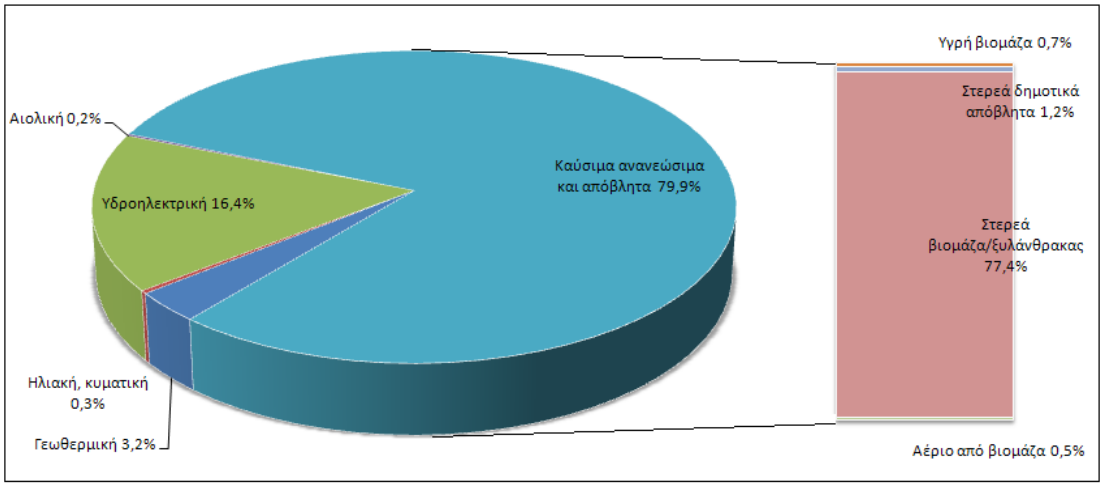
Η εκμετάλλευση των ΑΠΕ και των σχετικών με αυτές τεχνολογιών αποτελεί κύριο παράγοντα για τη βιώσιμη ανάπτυξη, για τους παρακάτω λόγους (OECD; 1995):

(α) έχουν πολύ μικρότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε σύγκριση με άλλες πηγές ενέργειας

(β) διατίθενται σε αφθονία, δεν εξαντλούνται και είναι ευρέως διαθέσιμες, σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα και το ουράνιο. Αν χρησιμοποιηθούν έξυπνα, σε κατάλληλες και αποδοτικές εφαρμογές, μπορούν να παρέχουν μία αξιόπιστη και βιώσιμη παροχή ενέργειας σχεδόν επ' αόριστον.

(γ) ευνοούν την αποκέντρωση του συστήματος παραγωγής ισχύος και επιτρέπουν την εφαρμογή τοπικών λύσεων (αύξηση ευελιξίας συστήματος), καταργώντας την ανάγκη για τεράστιες μονάδες παραγωγής ενέργειας αλλά και για μεταφορά της ενέργειας σε μεγάλες αποστάσεις.

Η Εικόνα 2.1 δείχνει τη συμμετοχή των διαφόρων ανανεώσιμων πηγών στην παγκόσμια αγορά ενέργειας, όπου η βιομάζα είναι με μεγάλη διαφορά η σημαντικότερη πηγή. Στη χώρα μας, η συνεισφορά των ΑΠΕ στην ακαθάριστη εγχώρια κατανάλωση ενέργειας είναι σταθερή και κυμαίνεται σε ποσοστό της τάξεως του 5,5-6,5% [δικτυακή πηγή 7].



Εικόνα 2.1: Συμμετοχή της κάθε πηγής στην παγκόσμια παροχή ανανεώσιμης ενέργειας (IEA; 2003)

Η υδροηλεκτρική ενέργεια παραμένει η περισσότερο ανεπτυγμένη μεταξύ των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας παγκοσμίως. Όμως, η ανάπτυξή της περιορίζεται λόγω κοινωνικών, οικονομικών και περιβαλλοντικών προβλημάτων. Η ισχύς των ανέμων σε παγκόσμια κλίμακα εκτιμάται ότι υπερβαίνει κατά τρεις με τέσσερις φορές τη συνολική παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας, ενώ σε διάστημα μικρότερο από μία εβδομάδα η Γη συγκεντρώνει μία ποσότητα ηλιακής ενέργειας, η οποία αντιστοιχεί στα συνολικά παγκόσμια αποθέματα ορυκτών καυσίμων (Hedley; 1986). Για το λόγο αυτό, η δυναμικότητα παραγωγής ενέργειας από τον άνεμο αυξάνεται με ταχείς ρυθμούς, ιδιαίτερα στην Ευρώπη, ενώ η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών διαθέτει τεράστια δυναμική για μακροπρόθεσμη μείωση του κόστους, με την ανάπτυξη της αγοράς και την εφαρμογή καινοτομιών κατά τα επόμενα 10-20 χρόνια (Gross; 2003). Η χρήση γεωθερμικής ενέργειας για παραγωγή ηλεκτρισμού έχει αυξηθεί ταχέως τις τελευταίες τρεις δεκαετίες, όμως η υψηλή ενεργειακή της συγκέντρωση περιορίζεται σε λίγες χώρες, όπου βρίσκονται ηφαίστεια και παράγεται ενέργεια της τάξης των 50 TWh ετησίως (Observer; 1999).

Συνολικά, οι ανανεώσιμες τεχνολογίες είναι διαφορετικές μεταξύ τους, τόσο όσον αφορά την τεχνολογική όσο και την εμπορική τους ωριμότητα. Μερικές είναι έτοιμες να ανταγωνισθούν τα ορυκτά καύσιμα και, αν ληφθούν υπόψη και περιβαλλοντικές συνιστώσες, ίσως είναι οικονομικότερες, ενώ άλλες απέχουν ακόμη αρκετά από την οικονομική βιωσιμότητα, καθώς αποτελούν επενδύσεις υψηλού ρίσκου. Χρειάζονται κατάλληλες πολιτικές, που να επιτρέπουν σε επιλογές και εφαρμογές που βρίσκονται κοντά στην εμπορική βιωσιμότητα, να ευδοκιμήσουν (Παπασταματίου; 2002).

2.2 Η Βιομάζα ως πηγή ενέργειας

Ο όρος βιομάζα καλύπτει ένα μεγάλο σύνολο προϊόντων που προέρχονται από ζωντανούς οργανισμούς, και πιο συγκεκριμένα από τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Η ενέργεια από βιομάζα είναι δευτερογενής ηλιακή ενέργεια και για το λόγο αυτό ονομάζεται πράσινη ενέργεια. Ο ορισμός της βιομάζας (ΦΕΚ Α' 129/27.06.2006 και δικτυακή πηγή 1) είναι ο εξής: 'Βιομάζα είναι το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων που προέρχονται από τις γεωργικές, συμπεριλαμβανομένων φυτικών και ζωικών ουσιών, τις δασοκομικές και τις συναφείς βιομηχανικές δραστηριότητες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών αποβλήτων και αστικών λυμάτων και απορριμμάτων.' Πρακτικά, υπάρχουν δύο τύποι βιομάζας. Πρώτον, η βιομάζα η οποία παράγεται από ενεργειακές καλλιέργειες και δεύτερον, οι υπολειμματικές μορφές (τα κάθε είδους φυτικά υπολείμματα, ζωικά απόβλητα και τα απορρίμματα) (Βάμβουκα; 2009). Μια άλλη κατηγοριοποίηση μπορεί να γίνει βάσει του ενεργειακού περιεχομένου της, οπότε και διαχωρίζεται σε πρωτογενή (φυτική βιομάζα, φυτικά υπολείμματα) και σε δευτερογενή, η οποία συμπεριλαμβάνει τα προϊόντα επεξεργασία της πρωτογενούς βιομάζας (ζωική βιομάζα, υπολείμματα επεξεργασίας φυτικής βιομάζας) (Γραμμέλης; 2003).

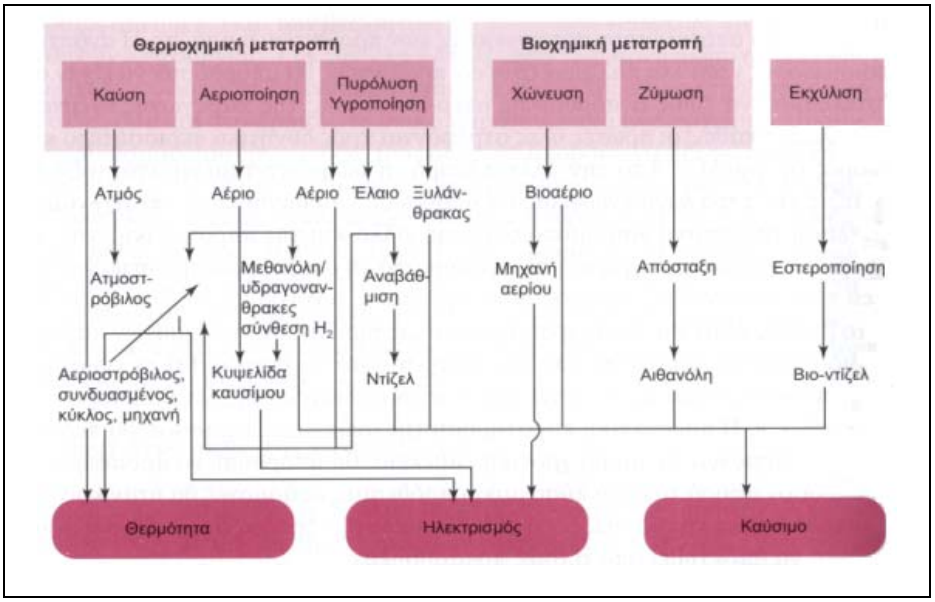
Η βιομάζα, συμπεριλαμβανομένων των αγροτικών και δασικών υπολειμμάτων, των αερίων των χωματερών, των στερεών δημοτικών απορριμμάτων και των ενεργειακών καλλιεργειών, αποτελεί τη μεγαλύτερη πηγή ενέργειας από τις ΑΠΕ. Καθώς οι ετήσιες παραγόμενες ποσότητες της βιομάζας παγκοσμίως ανέρχονται περίπου σε 200 δις. τόνους ξηρού υλικού, το ενεργειακό περιεχόμενό τους ισοδυναμεί με το σημαντικό ποσό των 4.500 EJ. Η ενέργεια αυτή είναι περίπου δεκαπλάσια από την ενέργεια που καταναλώνεται σε ολόκληρο τον κόσμο και ίση με τα διαπιστωμένα αποθέματα ορυκτής προέλευσης (CRES; 2002). Ωστόσο, το τεράστιο ενεργειακό δυναμικό της παραμένει ανεκμετάλλευτο καθώς μόλις 270 EJ μπορούν να θεωρηθούν διαθέσιμα σε συστηματική βάση και σε ανταγωνιστικές τιμές. Η χώρα μας διαθέτει αξιοσημείωτες ποσότητες βιομάζας που ανέρχονται σε 500.000 TJ, ποσότητα που ισοδυναμεί με το 50% της σημερινής ακαθάριστης εγχώριας κατανάλωσης.

Το σημαντικότερο πρόβλημα δε συνίσταται στη διαθεσιμότητα των διαφόρων ειδών βιομάζας, αλλά στην αποτελεσματική διαχείριση και διάθεση της βιοενέργειας. Σήμερα η ενέργεια από βιομάζα αποτελεί το 14% της συνολικής παγκόσμιας τελικής κατανάλωσης ενέργειας. Η βιομάζα είναι η κύρια πηγή ενέργειας για πολλές αναπτυσσόμενες χώρες και το μεγαλύτερο μέρος της χρησιμοποιείται έξω από τις καθιερωμένες εμπορικές διαδικασίες. Συχνά αντιπροσωπεύει περισσότερο από το 90% των συνολικών πηγών ενέργειας σε αγροτικές περιοχές, στις χώρες αυτές. Η ενεργειακή διάσταση της χρήσης της βιομάζας σχετίζεται σημαντικά με την πιθανή αύξηση της χρήσης της, σαν κρίσιμη επιλογή για την αντιμετώπιση του προβλήματος της θέρμανσης του πλανήτη. Η βιομάζα γενικά θεωρείται μία πηγή ενέργειας, η οποία είναι παντελώς ουδέτερη στο ισοζύγιο του CO_2, εφόσον χρησιμοποιείται κατά βιώσιμο τρόπο. Επίσης, καθώς είναι ευρέως κατανεμημένη, αποτελεί μία καλή επιλογή για την παροχή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στις αγροτικές περιοχές. Η πρόκληση έγκειται στην επίτευξη βιώσιμης διαχείρισης, μετατροπής και διανομής στην αγορά, υπό τη μορφή σύγχρονων και ανταγωνιστικών ενεργειακών υπηρεσιών.

Τα καύσιμα βιομάζας αεριοποιούνται γενικά ευκολότερα από τους γαιάνθρακες και η ανάπτυξη αποτελεσματικών συστημάτων IGCC (Ολοκληρωμένης Αεριοποίησης Συνδυασμένου Κύκλου), πλησιάζει πλέον το επίπεδο βιομηχανικής εφαρμογής. Το συνολικό κόστος της χρήσης αυτής αναμένεται να μειωθεί στο κοντινό μέλλον (Fronzo; 2000, Berndes; 2007).

2.2.1 Χρήσεις της βιομάζας

Η βιομάζα μπορεί να προσφέρει ενέργεια για μία σειρά εφαρμογών, οι οποίες συμπεριλαμβάνουν την παραγωγή θερμότητας για οικιακή και βιομηχανική χρήση, ηλεκτρισμό και καύσιμα για τις μεταφορές. Η παραγωγή θερμότητας, ισχύος ή η συνδυασμένη παραγωγή θερμότητας και ισχύος, καθώς και η παραγωγή καυσίμων για τις μεταφορές είναι δυνατή με διάφορες επιλογές, όπως δείχνει η Εικόνα 2.2:



Εικόνα 2.2: Βασικές επιλογές μετατροπής βιομάζας σε φορείς ενέργειας (Faaij; 2006)

Πιο αναλυτικά, οι κύριες εφαρμογές στις οποίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη χώρα μας η βιομάζα ως καύσιμο είναι οι εξής [δικτυακή πηγή 2]:

1. Θέρμανση θερμοκηπίων: σε περιοχές της χώρας όπου υπάρχουν μεγάλες ποσότητες διαθέσιμης βιομάζας, χρησιμοποιείται ως καύσιμο σε κατάλληλους λέβητες.
2. Θέρμανση κτιρίων με καύση βιομάζας σε ατομικούς/κεντρικούς λέβητες: ήδη σε μερικές περιοχές της Ελλάδας χρησιμοποιούνται λέβητες πυρηνόξυλου. Ένας κεντρικός λέβητας/σταθμός παραγωγής ενέργειας μπορεί να τροφοδοτεί ένα σύνολο κτιρίων, έναν οικισμό, ένα χωριό ή μια πόλη με θερμό νερό χρήσης και για θέρμανση χώρων (τηλεθέρμανση).
3. Παραγωγή ενέργειας σε γεωργικές βιομηχανίες: εκκοκκιστήρια, πυρηνελαιουργεία, βιομηχανίες ρυζιού καθώς και βιοτεχνίες κονσερβοποίησης καίνε τα υπολείμματά τους (υπολείμματα εκκοκκισμού, πυρηνόξυλο, φλοιούς και κουκούτσια αντίστοιχα) για την κάλυψη των θερμικών τους αναγκών ή/και μέρος των αναγκών τους σε ηλεκτρική ενέργεια.

4. Παραγωγή ενέργειας σε βιομηχανίες ξύλου: τα υπολείμματα βιομηχανιών επεξεργασίας ξύλου (πριονίδι, πούδρα, ξακρίδια κτλ) χρησιμοποιούνται για την κάλυψη των θερμικών αναγκών της διεργασίας καθώς και για τη θέρμανση των κτιρίων.
5. Παραγωγή ενέργειας σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού και Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ): το βιοαέριο που παράγεται από την αναερόβια χώνευση των υγρών αποβλήτων σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού και των απορριμμάτων σε ΧΥΤΑ, καίγεται σε μηχανές εσωτερικής καύσης για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Παράλληλα, χρησιμοποιείται η θερμική ενέργεια των καυσαερίων και του ψυκτικού μέσου των μηχανών για να καλυφθούν ανάγκες της διεργασίας ή/και άλλες ανάγκες θέρμανσης.

2.2.2 Σχέδιο Δράσης για τη βιομάζα

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή, στην έκθεσή της το 2004 σχετικά με τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, δεσμεύθηκε να παρουσιάσει ένα Σχέδιο Δράσης για τη Βιομάζα. Το κύριο συμπέρασμα ήταν ότι η Ευρωπαϊκή Επιτροπή θα έπρεπε να πιέσει ενεργητικά προς όλες τις κατευθύνσεις, τόσο σε επίπεδο Ένωσης, όσο και σε Εθνικό επίπεδο, για να ξεπεράσει τα μη τεχνικά εμπόδια, τα οποία αντιμετωπίζει η χρησιμοποίηση της βιομάζας. Το Σχέδιο Δράσης, που τέθηκε σε εφαρμογή το 2005, έθεσε μέτρα για την αύξηση της ανάπτυξης ενέργειας από ξύλο, απόβλητα και αγροτικές καλλιέργειες (Fagernäs; 2006), European Commission; 2005). Περιλαμβάνει μέτρα για την προώθηση της βιομάζας στη θέρμανση, στην παραγωγή ηλεκτρισμού και στις μεταφορές, που συνοδεύονται από οριζόντια μέτρα, τα οποία αφορούν την προσφορά βιομάζας, τη χρηματοδότησή της και την έρευνα σχετικά με αυτήν. Παρά το γεγονός ότι βρίσκονται σε εξέλιξη πολλές πρωτοβουλίες στον τομέα της βιοενέργειας στην Ευρώπη, δεν έχουν ακόμα επιτευχθεί οι στόχοι που έχουν τεθεί. Εφόσον η βιοενέργεια θεωρείται ως η πλέον σημαντική πηγή ανανεώσιμου καυσίμου στην ΕΕ, πρέπει να αναληφθούν περαιτέρω πρωτοβουλίες στον τομέα της βιοενέργειας, οι οποίες θα επιτρέψουν στην Ευρωπαϊκή Ένωση να επιτύχει τους στόχους της. Στις Σκανδιναβικές χώρες παρατηρείται ταχεία αύξηση της χρήσης βιοενέργειας.

2.3 Υπολειμματική Βιομάζα

Ως υπολειμματικές μορφές βιομάζας ορίζονται τα υλικά που προέρχονται κυρίως από παρθένα βιομάζα, περιέχουν ενέργεια αλλά τελικά απορρίπτονται. Οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας παράγονται από ανθρώπινες δραστηριότητες και από ορισμένα φυσικά γεγονότα. Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται (α) τα αγροτικά υπολείμματα (π.χ. κοπριά ζώων, υπολείμματα από συγκομιδή σοδειών σε αγροτικές και συναφείς διεργασίες), (β) τα δασικά υπολείμματα, δηλαδή οι υπολειμματικές μορφές ξύλου στα δάση από δασοκομικές δραστηριότητες, (γ) τα βιομηχανικά απόβλητα, δηλαδή τα απόβλητα της αγροτικής και της σχετικής με δάση βιομηχανίας όπως η βιομηχανία πολτού και χάρτου και η βιομηχανία παραγωγής τροφών και (δ) τα στερεά δημοτικά απόβλητα. Δυστυχώς όμως, αντιμετωπίζονται σε μεγάλο βαθμό ως υποπροϊόντα διαφόρων δραστηριοτήτων προς απόρριψη και όχι ως υλικά υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Αγροτικά υπολείμματα

Τα αγροτικά υπολείμματα, τα οποία παράγονται στον αγρό, χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: (α) στα υπολείμματα που παραμένουν στον αγρό μετά την ετήσια συγκομιδή της σοδειάς (π.χ. φύλλα, στελέχη, καρποί κλπ) και (β) στα υπολείμματα από πολυετή φυτά μετά το κλάδεμα δέντρων και αμπελιών (π.χ. κλαδοδέματα ελιάς, πορτοκαλιάς, αμυγδαλιάς, ροδακινιάς, αμπέλου κλπ.) (CRES; 2002).

Η βιομάζας ζωικής προέλευσης, η οποία έχει ένα σημαντικό διαθέσιμο δυναμικό, προέρχεται κυρίως από απόβλητα εντατικής κτηνοτροφίας (πτηνοτροφείων, χοιροστασίων, βουστασίων και σφαγείων). Κύριο παράγοντα για την αξιοποίηση αυτού του είδους βιομάζας αποτελεί η ύπαρξη μεγάλων και τοπικά συγκεντρωμένων ποσοτήτων περιττωμάτων από ζώα όπως τα πρόβατα, τα ερίφια, οι αγελάδες, τα μοσχάρια, οι χοίροι και τα πουλερικά.

Δασικά υπολείμματα

Η αξιοποιήσιμη για ενεργειακούς σκοπούς βιομάζα δασικής προέλευσης συνίσταται στα καυσόξυλα, τα υπολείμματα υλοτομίας -υπό τη μορφή φλοιών, κορυφών δένδρων, κλαδιών, φύλλων και βελονών κωνοφόρων-, στα υπολείμματα από αραιώσεις νεαρών δένδρων και σε υλικό προερχόμενο από την απομάκρυνση της υπο-ορόφου βλάστησης για προστασία ενάντια στις δασικές πυρκαγιές (Easterly; 1996).

Οι υπολειμματικές μορφές ξύλου, οι οποίες λαμβάνονται από την ορθή διαχείριση του δάσους, δεν έχουν αρνητική επίδραση στη δασική πρώτη ύλη. Με τη χρήση συντηρήσιμων πρακτικών, είτε ξαναφυτεύονται τα δένδρα, είτε η δασική πηγή υπόκειται σε διαχείριση με στόχο την αναγέννηση, για τη βελτίωση της υγείας της και της μελλοντικής παραγωγικότητάς της.

Βιομηχανικά απόβλητα

Τα βασικά αγροβιομηχανικά υπολείμματα υπό μορφή φλοιών, κελυφών, πυρήνων κλπ., προέρχονται από γεωργικές βιομηχανίες, όπως αλευροβιομηχανίες, βιομηχανίες ρυζιού, βιομηχανίες αραβόσιτου, εκκοκκιστήρια βάμβακος, βιομηχανίες επεξεργασίας φρούτων, οινοποιεία, σπορελαιουργεία, βιομηχανίες παραγωγής ελαιόλαδου και πυρηνελαιουργεία.

Η βιομηχανία προϊόντων ξύλου, η οποία περιλαμβάνει τις μονάδες παραγωγής χάρτου, τα πριονιστήρια και τις μονάδες κατασκευής επίπλων, παράγει μεγάλες ποσότητες υπολειμμάτων ξύλου. Μία άλλη πηγή είναι το απόβλητο ξύλο από αστικές κατασκευαστικές εργασίες και από κατεδαφίσεις, καθώς και από συσκευασίες ξύλου.

Στερεά δημοτικά απόβλητα

Τα δημοτικά απόβλητα είναι υλικά πλούσια σε ενέργεια, η ανάκτηση της οποίας αποτελεί έναν συνδυαστικό τρόπο επεξεργασίας των απορριμμάτων και παραγωγής ενέργειας. Περιλαμβάνουν τα δημοτικά στερεά απόβλητα (αστικά απορρίμματα) και τα βιοστερεά (λύματα, λυματολάσπη).

Τα δημοτικά απορρίμματα με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι το χαρτί και το χαρτόνι, τα πλαστικά, τα σκουπίδια από τις αυλές, το ξύλο και τα υπολείμματα

τροφών. Τα απόβλητα ύδατα από οικιακές πηγές, τη βιομηχανία, τη διήθηση των επιγείων υδάτων και την απορροή των βρόχινων υδάτων περιέχουν τα κύρια βιοστερεά (στερεά τα οποία είτε καθιζάνουν, είτε αιωρούνται) (Klass; 1998).

2.3.1 Στερεά και υγρά δημοτικά απορρίμματα

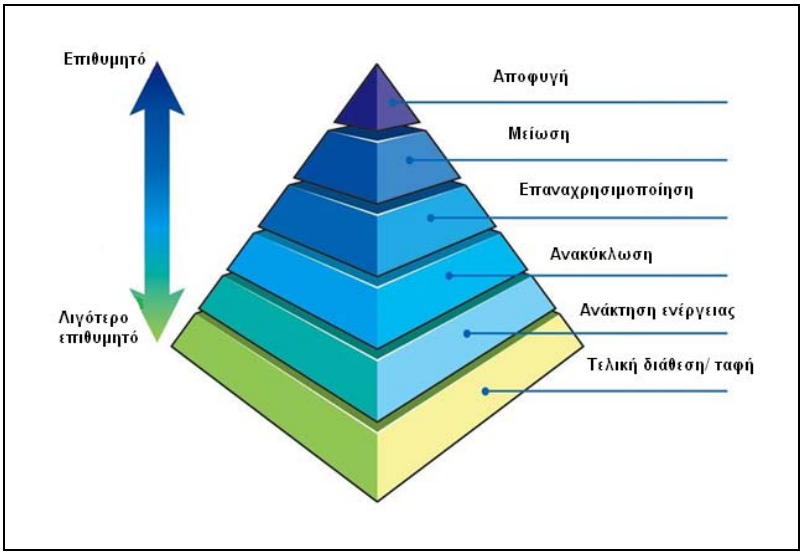
Τα στερεά απόβλητα περιλαμβάνουν τα ιδιωτικά οικιακά απορρίμματα και τα απορρίμματα από βιομηχανικές περιοχές, ενώ τα υγρά απόβλητα αποτελούνται κυρίως από λύματα από οικιστικές και βιομηχανικές περιοχές. Τα δημοτικά απορρίμματα αποτελούν ένα τύπο ενεργειακής πηγής από βιομάζα με ξεχωριστά χαρακτηριστικά, λόγω του ότι η μάζα τους δεν είναι ομογενής (αποτελούν ένα σύνολο πολλών διαφορετικών υλικών) και μπορεί να προέλθουν από ένα μεγάλο εύρος πηγών παραγωγής και δραστηριοτήτων. Η συστηματική, για λόγους υγιεινής, συλλογή στερεών δημοτικών απορριμμάτων αποτελεί δραστηριότητα των αστικών κοινοτήτων σε όλα τα ανεπτυγμένα κράτη. Άρα, η φυσική διαθεσιμότητα και αφθονία αυτού του τύπου υπολειμματικής βιομάζας είναι δεδομένη. Το ζητούμενο είναι η χρησιμοποίησή τους ως 'αστικά ορυκτά', ώστε να μην καταλήξουν σε ΧΥΤΑ ή να υποστούν επιφανειακή επεξεργασία, αλλά να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας για θερμότητα, παραγωγή ατμού και ηλεκτρική ενέργεια. Δεδομένη είναι επίσης και η φυσική διαθεσιμότητα των βιοστερεών, τα οποία συλλέγονται σε συστήματα συλλογής απόβλητων υδάτων. Η παραγωγή αυτών των τύπων υπολειμματικής βιομάζας είναι επακόλουθο σχεδόν όλων των εκφάνσεων της ανθρώπινης δραστηριότητας και έχει σημαντική μάλιστα ετήσια αύξηση.

<u>Βασικές αρχές διαχείρισης</u>

Οι βασικές αρχές [δικτυακή πηγή 12] στις οποίες βασίζεται πλέον η νομοθεσία της ΕΕ σχετικά με τα απόβλητα είναι:

- *Η μείωση αποβλήτων*, παράγοντας-κλειδί σε κάθε στρατηγική διαχείρισή τους. Η βελτίωση των μεθόδων κατασκευής καθώς και η στροφή των καταναλωτών στην αγορά βιολογικών και μειωμένης απαίτησης συσκευασίας προϊόντων οδηγούν δραστικά στην επίτευξη της αρχής αυτής.
- *Η ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση* που λαμβάνει χώρα όταν η παραγωγή αποβλήτων δεν μπορεί να αποφευχθεί. Η ανακύκλωση αφορά υλικά συσκευασίας, μπαταρίες καθώς και ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά απόβλητα. Πολλές χώρες της ΕΕ έχουν ήδη καταφέρει να ανακυκλώνουν πάνω από το 50% των υλικών συσκευασίας.
- *Η κομποστοποίηση* υπολειμμάτων κουζίνας και κήπου.
- *Η θερμική επεξεργασία* με ανάκτηση ενέργειας και ως τελευταία λύση η *υγειονομική ταφή* που πρέπει να υφίστανται τα απόβλητα που δεν μπορούν να ανακυκλωθούν ούτε να επαναχρησιμοποιηθούν. Και οι δύο μέθοδοι απαιτούν συνεχή έλεγχο και βελτίωση λόγω της πιθανότητας να προκαλέσουν σοβαρή περιβαλλοντική καταστροφή. Επακόλουθο αυτού ήταν η μείωση των ορίων εκπομπών από τους αποτεφρωτήρες και η απαγόρευση καύσης ορισμένων τύπων αποβλήτων.

Στην Εικόνα 2.3 απεικονίζεται η ιεραρχία των αρχών αυτών:



Εικόνα 2.3: Ιεραρχία των μεθόδων διαχείρισης αποβλήτων σύμφωνα με την ΕΕ

Ενεργειακή αξιοποίηση

Η ενεργειακή αξιοποίηση των δημοτικών απορριμμάτων θεωρείται πλέον μια παλιά πρακτική σε αρκετές χώρες, κυρίως της Ευρώπης. Η θερμική επεξεργασία των απορριμμάτων είναι γνωστή από τα μέσα του 19^{ου} αιώνα στην Αγγλία, τη Γερμανία, τις ΗΠΑ κ.α. όπου χρησιμοποιείτο για τη μείωση του όγκου των αποβλήτων και την αποφυγή επιβλαβών αποτελεσμάτων από το αποδομημένο οργανικό υλικό. Αργότερα, άρχισε να αξιοποιείται η θερμική ενέργεια από τη διαδικασία, ενώ στις μέρες μας απαγορεύεται ρητά η θερμική επεξεργασία απορριμμάτων σε εγκατάσταση χωρίς να γίνεται ανάκτηση ενέργειας.

Σήμερα, η συμμετοχή των αστικών αποβλήτων στην παραγωγή ενέργειας στην Ευρώπη φτάνει το 13%, ενώ του βιοαερίου το 4% (CRES; 2002). Στην Αγγλία, για παράδειγμα, παράγονται 29 εκ. τόνοι δημοτικών στερεών απορριμμάτων ετησίως, από τους οποίους περίπου 2,5εκ. τόνοι χρησιμοποιούνται για παραγωγή ενέργειας. Προβλέπεται ότι το 2010 το ποσό των αποβλήτων, που θα πρέπει να αποτεφρωθεί ή να ανακτηθεί, θα φθάνει τα 10εκ. τόνους. Η ποσότητα των αστικών λυμάτων ανέρχεται σε περίπου 400.000 τόνους ξηρής ύλης [δικτυακή πηγή 5]. Στη Δανία, το 26% των 14 εκατομμυρίων τόνων απορριμμάτων που παράγονται κάθε χρόνο χρησιμοποιείται για παραγωγή ενέργειας [δικτυακή πηγή 4], ενώ η παραγωγή λυματολάσπης από κατεργασία δημοτικών λυμάτων φθάνει τους 140.000 τόνους ξηρής ύλης, όμως το 65% χρησιμοποιείται για αγροτικούς σκοπούς (Jensen; 2005).

Στις ΗΠΑ, η παραγωγή στερεών δημοτικών απορριμμάτων αυξάνεται συνεχώς και είναι η πρώτη χώρα σε παραγωγή απορριμμάτων στον κόσμο (8 δις τόνοι το 2000, εκ των οποίων τα 232 εκατ. είναι ΑΣΑ) [δικτυακή πηγή 6]. Η θερμική τους επεξεργασία ξεκίνησε ήδη από το 1970, με την ενσωμάτωση συστημάτων ανάκτησης ενέργειας σε μερικές διεργασίες απόρριψης υλικών. Έτσι, μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 1990, το 15% περίπου των παραγόμενων στερεών δημοτικών απορριμμάτων (περίπου 200εκ. τόνοι) τα οποία καταστρέφονται με καύση, υπόκεινται σε διεργασίες ανάκτησης ενέργειας. Όσο αναφορά στα λύματα, η

δυναμικότητα κατεργασίας νέων πηγών αποβλήτου ύδατος αναμένεται να αυξηθεί παράλληλα με την αύξηση του πληθυσμού. Σήμερα, το 40-45% των κατεργασμένων βιοστερεών καταλήγει σε δημοτικές χωματερές, το 30% χρησιμοποιείται σε διεργασίες βελτίωσης του εδάφους ή διανέμεται και διακινείται εμπορικά σαν λίπασμα, το 20% αποτεφρώνεται και το υπόλοιπο αποτίθεται σε χωματερές αποκλειστικού προορισμού, ή γίνεται αντικείμενο επεξεργασίας με μερικές άλλες μεθόδους. Για το 2012, εκτιμάται μία ανάγκη κατεργασίας 172 δις λίτρων λυμάτων ημερησίως (Klass; 1998).

Ενεργειακό δυναμικό

Αρχικά, η διαθεσιμότητα των δημοτικών απορριμμάτων για παραγωγή ενέργειας εξαρτάται σημαντικά από την οικονομική ανάπτυξη, τις καταναλωτικές συνήθειες και το κλάσμα της βιομάζας στο σύνολο αυτών. Διάφορες μελέτες έχουν εκπονηθεί για το ενεργειακό δυναμικό της βιομάζας, οι οποίες προσέγγισαν το ζήτημα της θεωρητικής παγκόσμιας διαθεσιμότητας οργανικών αποβλήτων για παραγωγή ενέργειας. Τα σενάρια REGES (Johansson; 1993) και LESS-BI (Williams; 1995) υπέθεσαν ότι το 75% των παραγομένων οργανικών αστικών απορριμμάτων είναι διαθέσιμο για παραγωγή ενέργειας. Έγινε επίσης η υπόθεση ότι η ετήσια κατά κεφαλή παραγωγή οργανικών απορριμμάτων είναι περίπου 0.3 τόνοι, ποσότητα η οποία αποδίδει ενέργεια ύψους 3EJ ετησίως. Η μελέτη Dessus (Dessus; 1992) εκτίμησε για το δυναμικό παραγωγής ενέργειας από βιομάζα το 2030, ότι η αστική παραγωγή απορριμμάτων μπορεί να κυμανθεί μεταξύ 0.1 και 0.3 τόνους κατά κεφαλή (στις λιγότερο και στις περισσότερο ανεπτυγμένες περιοχές, αντίστοιχα), ποσότητα η οποία αποδίδει ενέργεια ύψους 1EJ ετησίως. Κατά συνέπεια, το εύρος παραγωγής ενέργειας από οργανικά απόβλητα μπορεί να κυμανθεί μεταξύ 1 και 3EJ ανά έτος (Hoogwijk; 2003).

Το συνολικό ενεργειακό δυναμικό των αποβλήτων για την ΕΕ βρέθηκε να είναι 736 PJ/έτος (18 mtoe) και για τις χώρες προσχώρησης ~110PJ/έτος (3 mtoe) (Nikolaou; 2003), ενώ για τις ΗΠΑ, το ενεργειακό δυναμικό των στερεών δημοτικών απορριμμάτων είναι στο εύρος των 2.5EJ κατ' έτος. Τέλος, για ορισμένες ασιατικές χώρες, εκτιμάται ότι το ενεργειακό δυναμικό των στερεών δημοτικών απορριμμάτων το 2010 θα κυμαίνεται στις εξής τιμές: 91 PJ για την Κίνα, 219 PJ για την Ινδία, 47 PJ για τις Φιλιππίνες, 4.8 PJ για τη Σρι Λάνκα και 21.3 PJ για την Ταϊλάνδη (Bhattacharya; 2005).

Παράμετροι προσεγγιστικής ανάλυσης

Πριν την θερμική επεξεργασία των απορριμμάτων, απαραίτητος είναι ο προσδιορισμός της υγρασίας, της τέφρας, των πτητικών συστατικών και του μόνιμου άνθρακα που περιέχουν. Οι τιμές προσεγγιστικής ανάλυσης που δίνονται στη βιβλιογραφία φαίνονται στον Πίνακα 2.1 και δείχνουν το μεγάλο εύρος ορισμένων παραμέτρων (π.χ. περιεκτικότητα σε υγρασία και τέφρα). Όσο για τα πτητικά συστατικά, το χαρτί έχει τις υψηλότερες τιμές λόγω της χημικής του σύνθεσης.

Πίνακας 2.1: Τυπικό εύρος τιμών προσεγγιστικής ανάλυσης (επί ξηρού)

Δείγμα	Υγρασία (%)	Πτητικά (% επί ξηρού)	Μόνιμος Άνθρακας (% επί ξηρού)	Τέφρα (% επί ξηρού)
ΑΣΑ	15-60	25-65	3-10	10-60
Λυματολάσπη	54-86	15-85	2-20	4-65
Χαρτί	3-13	73-90	6-26	1-20

Πηγή: Βάμβουκα; 2009

Παράμετροι στοιχειακής ανάλυσης

Προσδιορισμός άνθρακα (C), υδρογόνου (H), αζώτου (N), θείου (S) και οξυγόνου (O)

Ο προσδιορισμός της ποσοστιαίας συμμετοχής των παραπάνω στοιχείων είναι θεμελιώδους σημασίας για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων, κυρίως όμως του άνθρακα, του υδρογόνου και του οξυγόνου. Ο άνθρακας στα καύσιμα βιομάζας βρίσκεται υπό μορφή μερικής οξείδωσης, πράγμα το οποίο εξηγεί τις χαμηλότερες τιμές ανώτερης θερμογόνου δύναμης της βιομάζας σε σχέση με εκείνες των γαιανθράκων. Η βιομάζα έχει επίσης σημαντικά περισσότερο οξυγόνο από τους γαιάνθρακες, ενώ πρακτικά δεν περιέχει καθόλου θείο. Το στοιχείο αυτό είναι σημαντικό καθώς έχει δειχθεί ότι το 40-90% της συνολικής ποσότητας θείου η οποία προσλαμβάνεται από το βιοκαύσιμο καταλήγει στην τέφρα, ενώ το υπόλοιπο εκπέμπεται ως SO_2 και λιγότερο ως SO_3. Όσο για το άζωτο, έχει αποδειχθεί η ξεκάθαρη εξάρτηση του σχηματισμού NO_x κατά τις διεργασίες καύσης από την περιεκτικότητα του καυσίμου σε N (van Loo; 2002). Οι τιμές που δίνονται από τη βιβλιογραφία και αφορούν στα στερεά και υγρά δημοτικά απορρίμματα φαίνονται στον Πίνακα 2.2:

Πίνακας 2.2: Στοιχειακή ανάλυση (%) επί ξηρού

Δείγμα	C	H	N	S	O
ΑΣΑ	15-53	2.5-8.5	0.2-2	<0.1	15-35
Λυματολάσπη	23-53	3-8	1.5-7	0.5-2.5	15-30
Χαρτί	39-45	6-6.5	<0.1	<0.05	44-48

Πηγή: Βάμβουκα; 2009

Θερμογόνος δύναμη

Σημασία για την επιτυχημένη εφαρμογή της θερμικής επεξεργασίας έχει η γνώση της σύστασης των ΑΣΑ και κυρίως της θερμογόνου δύναμής τους. Χαρακτηριστικό σχεδόν όλων των διαφορετικών τύπων βιομάζας είναι το μικρό εύρος τιμών ενεργειακής περιεκτικότητας ανά μονάδα μάζας άνθρακα, παρά τις ικανοποιητικές θερμαντικές τους ικανότητες. Υπάρχει όμως ένας σχετικά καλός συσχετισμός μεταξύ της περιεκτικότητας σε άνθρακα της βιομάζας και του ενεργειακού της περιεχομένου. Η βασική πηγή της θερμογόνου δύναμης των ΑΣΑ είναι η κυτταρίνη που περιέχεται κυρίως στο χαρτί, στο χαρτόνι και στα πλαστικά.

Στον Πίνακα 2.3 φαίνεται η σύσταση και η θερμογόνος δύναμη τυπικών ΑΣΑ στη χώρα μας. Τα οργανικά υπολείμματα αποτελούν την μισή ποσότητα των συνολικών ΑΣΑ, δεν έχουν όμως υψηλή θερμογόνο δύναμη. Έτσι, τα ΑΣΑ στο σύνολό τους έχουν χαμηλή κατώτερη θερμογόνο δύναμη, ιδιαίτερα στην Ελλάδα που το ποσοστό υγρασίας τους φτάνει το 40% (Μόνιμη Επιστημονική Επιτροπή Περιβάλλοντος). Η θερμογόνος τους δύναμη κυμαίνεται περίπου στα 2500 kcal/kg, δηλαδή στο 30-40% της αντίστοιχης δύναμης του άνθρακα που χρησιμοποιείται ως καύσιμο στη βιομηχανία. Τα ΑΣΑ της Αθήνας έχουν θερμογόνο δύναμη 1750-2000 kcal/kg, δηλαδή μικρότερη κατά 20-30% της τυπικής τιμής των απορριμμάτων στις ΗΠΑ και σε πολλές χώρες της Ευρώπης (Ανδρεαδάκης). Η θερμογόνος δύναμη της λυματολάσπης, καθώς δεν ανήκει στα ΑΣΑ και ως εκ τούτου δεν περιέχεται στον Πίνακα 2.3, ισοδυναμεί με 2300-5500 kcal/kg (Βάμβουκα; 2009).

Πίνακας 2.3: Σύσταση και θερμογόνος δύναμη τυπικών ΑΣΑ στον ελλαδικό χώρο

Συστατικό	**% κ.β.**	**Θερμογόνος δύναμη (kcal/kg)**
Οργανικά υπολείμματα	52	1000
Χαρτί	20	4000
Πλαστικό	7	7000
Ξύλο	1	4000
Γυαλί	4	30
Αλουμίνιο	5	160
Σιδηρούχα μέταλλα	2	160
Μη σιδηρούχα μέταλλα	1	0
Ανόργανα	8	500

Πηγή: Ανδρεαδάκης

Το βέβαιο είναι πως η θερμογόνος δύναμη της βιομάζας (υπολειμματικής ή μη) είναι μικρότερη από εκείνη των γαιανθράκων, η καύση της όμως είναι περισσότερο φιλική για το περιβάλλον, ενώ πρέπει να προσμετρήσουμε και την ανάγκη εξέρευσης νέων πηγών καυσίμου λόγω της εξάντλησης των ορυκτών πόρων.

Χημική ανάλυση τέφρας

Η κατανομή των μετάλλων στη βιομάζα και οι συγκεντρώσεις της τέφρας είναι πολύ σημαντικά στοιχεία για την ανάπτυξη ορισμένων διεργασιών μετατροπής, επειδή αυτά μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση της διεργασίας. Οι τιμές της περιεκτικότητας κυρίων οξειδίων στις τέφρες των στερών και υγρών δημοτικών απορριμμάτων που δίνονται στη βιβλιογραφία φαίνονται στον Πίνακα 2.4. Στον Πίνακα αυτό, αξιοπρόσεκτο είναι το μεγάλο εύρος τιμών που δίνεται για τη λυματολάσπη, το οποίο δικαιολογείται από το γεγονός ότι πρόκειται για ένα ανομοιογενές υλικό με αρκετά μεταβαλλόμενη, χρονικά και τοπικά, σύσταση. Το ίδιο εικάζεται ότι ισχύει και για τα ΑΣΑ και το χαρτί αλλά, ελλείψει συγκριτικών στοιχείων, δεν μπορεί να αποδειχθεί.

Πίνακας 2.4: Κύρια οξείδια στην τέφρα

Κύρια οξείδια (%) / Δείγμα	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	P_2O_5	SO_3	K_2O	Fe_2O_3	Na_2O	MnO	MgO	CaO
ΑΣΑ	17.66	2.66	3.94	0.5	N/A	N/A	12.04	N/A	N/A	N/A	34.79
Λυματολάσπη	5-31	0.1-0.7	2-13	2-17	0.5	0.1-3	1-15	0.1-0.5	0.07	0.5-3	19-52
Χαρτί	26	0.2	14.1	0.07	0.4	0.3	0.7	0.01	0.01	5	53

Πηγή: Βάμβουκα; 2009 (για τη λυματολάσπη), Xiao et al; 2007 (για τα ΑΣΑ) και D. Vamvuka; 2009 (για το χαρτί)

2.4 Αεριοποίηση Βιομάζας

2.4.1 Βασικές αρχές αεριοποίησης

Ως αεριοποίηση ορίζεται 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, ο ατμός, το διοξείδιο του άνθρακα ή μίγμα αυτών. Αυτός ο τύπος θερμοχημικής μετατροπής λαμβάνει χώρα μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες (των 800-1100°C και 1000-1400°C), όταν χρησιμοποιούνται αντίστοιχα ο ατμός ή το οξυγόνο σαν μέσα οξείδωσης. Τότε, το οργανικό τμήμα αντιδρά με μια περιορισμένη ποσότητα του διαθέσιμου μέσου οξείδωσης, μετατρεπόμενο έτσι σε αέριο καύσιμο που περιέχει άνθρακα.

Η αεριοποίηση αποτελείται από μια σειρά θερμοχημικών φαινομένων, τα οποία λαμβάνουν χώρα σε τρία στάδια: (α) ξήρανση, (β) πυρόλυση και (γ) τελική αεριοποίηση-μερική οξείδωση. Από θερμοδυναμική σκοπιά, η αεριοποίηση είναι παρόμοια με την καύση, ενώ η πυρόλυση αποτελεί ένα στάδιο, το οποίο προηγείται τόσο της αεριοποίησης, όσο και της καύσης (Βάμβουκα; 2009).

Οι τεχνολογίες αεριοποίησης προσφέρουν τη δυνατότητα παραγωγής καθαρής και αποδοτικής ενέργειας, μέσω της παραγωγής αερίου σύνθεσης (synthetic gas ή syngas) από πρώτες ύλες χαμηλής ή αρνητικής αξίας σε άνθρακα. Τέτοιες μπορεί να είναι η βιομάζα ή υλικά που θα διατίθεντο διαφορετικά ως απόβλητα. Το αέριο μπορεί να τυποποιηθεί όσον αναφορά την ποιότητά του και να χρησιμοποιηθεί, αντί του φυσικού αερίου, για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ή ως ένα βασικό ακατέργαστο υλικό για την παραγωγή χημικών και υγρών καυσίμων. Εάν αναμιχθεί με αέρα, το αέριο σύνθεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μηχανές βενζίνης ή ντιζελομηχανές, με μικρές αλλαγές στη μηχανή.

Η αεριοποίηση είναι μια διαδικασία που χρησιμοποιεί θερμότητα, πίεση και ατμό για την μετατροπή υλικών απευθείας σε αέριο, το οποίο αποτελείται κυρίως από μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, ενώ περιέχει και διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο σε ποσοστά κατ' όγκο 20%, 15%, 10% και 2% αντίστοιχα (Ανδρεαδάκης). Σε αντίθεση με τις διαδικασίες καύσης, οι οποίες λειτουργούν με περίσσεια αέρα, οι διαδικασίες αεριοποίησης λειτουργούν σε στοιχειομετρικές συνθήκες με ελεγχόμενη παροχή οξυγόνου (συνήθως 35% της θεωρητικά απαιτούμενης ποσότητας O_2 για

πλήρη καύση ή και λιγότερο). Παρόλα αυτά, η ενεργειακή αξία του αερίου το οποίο παράγεται από την αεριοποίηση βιομάζας διαφέρει κατά περίπτωση, ανάλογα με το οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιείται. Η αεριοποίηση με αέρα παράγει ένα αέριο με μικρή θερμογόνο δύναμη. Η αεριοποίηση με οξυγόνο ή η έμμεση αεριοποίηση με αέρα, με μεταφορά θερμότητας μέσω ενός αδρανούς στερεού μέσου, παράγει ένα αέριο με μέση θερμογόνο δύναμη, ενώ η αεριοποίηση που προωθεί τη δημιουργία μεθανίου και άλλων ελαφρών υδρογονανθράκων, παράγει ένα αέριο με υψηλή θερμογόνο δύναμη, κατάλληλο σαν υποκατάστατο του φυσικού αερίου (Bridgwater; 2003, Mc Kendry; 2002).

Οι διάφορες τεχνολογίες αεριοποίησης διαφέρουν σε πολλές φάσεις, στηρίζονται όμως σε τέσσερις κύριους παράγοντες μηχανικής (Rezaiyan, Cheremisinoff; 2005):

1. Ατμόσφαιρα αντίδρασης της αεριοποίησης (επίπεδο οξυγόνου ή περιεχόμενο σε αέρα)
2. Σχεδιασμός αντιδραστήρα
3. Εσωτερική και εξωτερική θέρμανση
4. Θερμοκρασία λειτουργίας

Οι αρχές της χημείας της αεριοποίησης της βιομάζας είναι παρόμοιες με αυτές της αεριοποίησης του γαιάνθρακα, αφού και στις δύο περιπτώσεις τα στερεά υφίστανται θερμική αποσύνθεση μέσα σε ένα μέσο αεριοποίησης όπως είναι ο αέρας, το οξυγόνο ή ο ατμός, με αποτέλεσμα την παραγωγή μιγμάτων αερίων με ουσιαστικά παρόμοια σύνθεση. Όμως, η βιομάζα αντιδρά πολύ πιο εύκολα σε σχέση με τους περισσότερους γαιάνθρακες. Αυτό συμβαίνει γιατί η βιομάζα έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πτητικά υλικά, τα πυρολιτικά εξανθρακώματα αντιδρούν ευκολότερα και η αεριοποίηση διεξάγεται κάτω από πολύ ηπιότερες συνθήκες, έτσι ώστε ορισμένοι αεριοποιητές για γαιάνθρακα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για αεριοποίηση βιομάζας ή μιγμάτων βιομάζας με γαιάνθρακα.

2.4.2 Αέριο σύνθεσης

Η χημική σύσταση, η θερμογόνος δύναμη και η τελική χρήση του παραγόμενου αερίου μπορούν να επηρεαστούν από παράγοντες όπως (Rezaiyan, Cheremisinoff, 2005):

- Το μέσο οξείδωσης
- Η σύσταση της πρώτης ύλης
- Η προετοιμασία της πρώτης ύλης και το μέγεθος σωματιδίων
- Ο ρυθμός θέρμανσης του αντιδραστήρα
- Οι συνθήκες λειτουργίας του αεριοποιητή (θερμοκρασία και πίεση)
- Ο χρόνος παραμονής
- Η διαμόρφωση της εγκατάστασης όπως:
    - Η παροχή συστήματος – ξηρό ή αιώρημα
    - Το σύστημα απομάκρυνσης ανόργανης ύλης – τέφρα ή σκουριά
    - Η παραγωγή θερμότητας και το σύστημα μεταφοράς – άμεσο ή έμμεσο

- Το σύστημα καθαρισμού του αερίου σύνθεσης – χαμηλή ή υψηλή θερμοκρασία και διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση θείου, αζώτου, σωματιδίων και άλλων ουσιών που μπορεί να επηρεάσουν την καταλληλότητα του αερίου σύνθεσης για ορισμένες εφαρμογές.

Ανάλογα με τη διαμόρφωση του συστήματος αεριοποίησης, τις συνθήκες λειτουργίας και το οξειδωτικό μέσο, μπορούν να παραχθούν τέσσερις τύποι αερίου σύνθεσης (Rezaiyan, Cheremisinoff; 2005):

- Αέριο χαμηλής θερμικής αξίας (3.5-10 MJ/m^3 ή 100-270 Btu/ft^3), κατάλληλο για χρήση σε λέβητα, μηχανή ή στρόβιλο. Λόγω όμως της υψηλής περιεκτικότητας του σε άζωτο και της χαμηλής θερμικής του αξίας, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του φυσικού αερίου ή για σύνθεση χημικών. Η χρήση αερίου χαμηλής θερμικής αξίας σε εφαρμογές κυψελίδων καυσίμου επίσης αυξάνει το διαδικαστικό κόστος αναβάθμισης του αερίου, συμπεριλαμβανομένου του κόστους συμπίεσης εάν χρησιμοποιηθούν κυψελίδες καυσίμου υψηλής πίεσης.
- Αέριο μέσης θερμικής αξίας (10-20 MJ/m^3 ή 270-540 Btu/ft^3), κατάλληλο ως αέριο καύσιμο για χρήση σε λέβητα ή στρόβιλο, ως υποκατάστατο του φυσικού αερίου (SNG) σε συνδυασμό με μεθανοποίηση, για παραγωγή υδρογόνου, για σύνθεση χημικών και ως τροφοδοσία σε κυψελίδες καυσίμου.
- Αέριο υψηλής θερμικής αξίας (20-35 MJ/m^3 ή 540-940 Btu/ft^3), επίσης κατάλληλο ως αέριο καύσιμο για χρήση σε λέβητα ή στρόβιλο, ως υποκατάστατο του φυσικού αερίου, για παραγωγή υδρογόνου, για σύνθεση χημικών και ως τροφοδοσία σε κυψελίδες καυσίμου. Όμως, δεν απαιτεί μεγάλη αναβάθμιση και μεθανοποίηση για την παραγωγή SNG.
- SNG – Substitute Natural Gas (πάνω από 35 MJ/m^3 ή 940 Btu/ft^3), μπορεί εύκολα να υποκαταστήσει το φυσικό αέριο και για το λόγο αυτό είναι κατάλληλο για παραγωγή υδρογόνου και χημικών καθώς και για τροφοδοσία σε κυψελίδες καυσίμου.

2.4.3 Αεριοποίηση και αποτέφρωση

Η αεριοποίηση μετατρέπει ανθρακούχα υλικά σε καύσιμα υψηλής ενέργειας θερμαίνοντας την πρώτη ύλη υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Ενώ η αποτέφρωση μετατρέπει πλήρως την πρώτη ύλη σε ενέργεια και στάχτη, οι διαδικασίες αεριοποίησης μειώνουν σκόπιμα την μετατροπή, ώστε να μη λάβει κατευθείαν χώρα η καύση. Αντίθετα, τα υλικά μετατρέπονται σε πολύτιμα ενδιάμεσα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν περαιτέρω στην ανακύκλωση υλικών ή στην ανάκτηση ενέργειας.

Συγκεκριμένα, η αεριοποίηση προσφέρει μεγαλύτερο περιθώριο για την ανάκτηση προϊόντων από τα απόβλητα σε σχέση με την αποτέφρωση. Όταν τα απόβλητα καούν σε ένα αποτεφρωτήρα τελευταίας τεχνολογίας, το μόνο προϊόν ουσιαστικά είναι η ενέργεια, ενώ τα αέρια, έλαια και τα στερεά απανθρακώματα από την αεριοποίηση μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο ως καύσιμα όσο και ως πρώτη ύλη στην πετροχημεία και σε άλλες εφαρμογές κατόπιν εξαγνισμού. Η αεριοποίηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί μαζί με κινητήρες ή τουρμπίνες αερίων για την επίτευξη υψηλότερης απόδοσης μετατροπής σε σχέση με τη συμβατική παραγωγή ηλεκτρικής

ενέργειας από ορυκτά καύσιμα. Αντίθετα, η συμβατική αποτέφρωση που χρησιμοποιείται μαζί με λέβητες κύκλου ατμού και τουρμπίνες, πετυχαίνει μικρότερη απόδοση.

Από περιβαλλοντική σκοπιά, η αεριοποίηση προσφέρει πλήθος πλεονεκτημάτων σε σχέση με την αποτέφρωση στερεών, βαρέων ελαίων, ανθρακούχων βιομηχανικών και οικιακών αποβλήτων. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα είναι ότι με την αεριοποίηση ο σχηματισμός φουρανίων και διοξινών είναι πολύ περιορισμένος λόγω: α) των υψηλών θερμοκρασιών των διαδικασιών της, που καταστρέφουν αποτελεσματικά οποιοδήποτε πρόδρομο φουρανίου ή διοξίνης στην τροφοδοσία και β) του περιβάλλοντος μειωμένου οξυγόνου. Αντίθετα, η καύση οργανικού υλικού είναι μια σημαντική πηγή αυτών των πολύ τοξικών και καρκινογόνων ρύπων. Όσο για τη συγκέντρωση πτητικών οργανικών ουσιών (VOCs και SVOCs), και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) από τις διαδικασίες αεριοποίησης, δεν υπάρχουν πολλά δεδομένα. Τα διαθέσιμα στοιχεία αναφέρουν ότι τα VOCs, SVOCs και PAHs είτε είναι μη ανιχνεύσιμα στις ροές αερίων ή σε μερικές περιπτώσεις ανιχνεύονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (σε μονάδες ppb ή μικρότερες). Δεδομένου ότι κατά την αεριοποίηση απαιτείται μόνο ένα κλάσμα της στοιχειομετρικά απαιτούμενης ποσότητας οξυγόνου σε σχέση με αυτό που απαιτείται για την καύση, ο όγκος των απαερίων από τη διαδικασία είναι μικρός, με αποτέλεσμα την απαίτηση μικρότερου και φθηνότερου εξοπλισμού καθαρισμού απαερίων. Μικρότερος όγκος απαερίων συνεπάγεται και μεγαλύτερη μερική πίεση των μολυσματικών υλικών που περιέχονται σε αυτά, γεγονός που ευνοεί την πιο πλήρη προσρόφηση και δέσμευση σωματιδίων σύμφωνα με τη Θερμοδυναμική: $\Delta G= -RT\ln(P1/P0)$ (Klein;2002).

Σύγκριση των τεχνολογιών αεριοποίησης και αποτέφρωσης μπορεί να γίνει εύκολα με τη βοήθεια του Πίνακα 2.5:

Πίνακας 2.5: Σύγκριση των τεχνολογιών αεριοποίησης και αποτέφρωσης

Χαρακτηριστικό	Αεριοποίηση	Αποτέφρωση
Σκοπός	Δημιουργία πολύτιμων, χρήσιμων προϊόντων από απόβλητα ή υλικά χαμηλής θερμικής αξίας	Παραγωγή θερμότητας ή καταστροφή αποβλήτων
Τύπος Διαδικασίας	Θερμική και χημική μετατροπή με καθόλου ή περιορισμένο οξυγόνο	Πλήρης καύση με περίσσεια οξυγόνου (αέρα)
Σύνθεση πρωτογενούς αερίου (πριν τον καθαρισμό)	H_2, CO, H_2S, NH_3 και σωματίδια	CO_2, H_2O, SO_2, NO_x και σωματίδια
Καθαρισμός απαερίων	Καθαρισμός του αερίου σύνθεσης (syngas) σε ατμοσφαιρικές έως υψηλές πιέσεις ανάλογα με το σχεδιασμό του αεριοποιητή	Καθαρισμός των απαερίων σε ατμοσφαιρική πίεση
	Το επεξεργασμένο syngas χρησιμοποιείται για παραγωγή χημικών, καυσίμων ή ενέργειας	Τα επεξεργασμένα απαέρια απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα
	Γίνεται ανάκτηση ειδών θείου στο καύσιμο ως θείο ή θειικό οξύ	Το θείο στο καύσιμο μετατρέπεται σε SO2, το οποίο πρέπει να απομακρυνθεί χρησιμοποιώντας συστήματα καθαρισμού απαερίων, παράγοντας ένα απόβλητο που πρέπει να υποστεί υγειονομική ταφή
	Το καθαρισμένο syngas αποτελείται κυρίως από H_2 και CO	Τα καθαρισμένα απαέρια αποτελούνται κυρίως από CO_2 και H_2O
Στερεά υποπροϊόντα/προϊόντα	Εξανθράκωμα ή σκωρία	Υπολειμματική τέφρα
Μεταχείριση τέφρας/εξανθρακώματος ή σκωρίας	Διαδικασίες χαμηλής θερμοκρασίας παράγουν εξανθράκωμα που μπορεί να πωληθεί ως καύσιμο. Διαδικασίες υψηλής θερμοκρασίας παράγουν σκωρία, ένα μη-διηθητό, μη-τοξικό υλικό κατάλληλο για χρήση ως υλικό κατασκευών	Η υπολειμματική και αιωρούμενη τέφρα συλλέγεται, επεξεργάζεται και εναποτίθεται ως τοξικό απόβλητο στις περισσότερες περιπτώσεις

Πηγή: Rezaiyan, Cheremisinoff; 2005

Τελικά, τα πλεονεκτήματα της αεριοποίησης έναντι της καύσης είναι ίδια με εκείνα που χαρακτηρίζουν ένα αέριο καύσιμο σε σύγκριση με ένα συμπυκνωμένο καύσιμο, δηλαδή υψηλότεροι ρυθμοί έκλυσης θερμότητας, υψηλότερες αποδοτικότητες καύσης, μειωμένη περιβαλλοντική επιβάρυνση, λιγότερα προβλήματα σχετιζόμενα με την ύπαρξη τέφρας, άμεση καύση του αερίου σε μηχανές εσωτερικής καύσης και εφαρμογή σε συνδυασμένους κύκλους, καθώς και εύκολη διανομή του αερίου σε μικρές αποστάσεις (Βάμβουκα; 2009).

2.4.4 Αντιδράσεις αεριοποίησης

Αναλόγως με την διαδικασία αεριοποίησης, το σχεδιασμό του αντιδραστήρα και την πρώτη ύλη, οι φυσικές, χημικές και θερμικές διαδικασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα, είτε διαδοχικά είτε ταυτοχρόνως, στα συστήματα αεριοποίησης βιομάζας είναι οι παρακάτω (Rezaiyan, Cheremisinoff; 2005 και Βάμβουκα; 2009):

Ξήρανση

Καθώς θερμαίνεται η πρώτη ύλη και αυξάνεται η θερμοκρασία της, το νερό είναι η πρώτη συνιστώσα που αναπτύσσεται.

(1) Πρώτη ύλη (με υγρασία) + Θερμότητα → Ξηρή πρώτη ύλη + H_2O

Αποπτηκοποίηση

Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία της πρώτης ύλης, λαμβάνει χώρα η πυρόλυση και η πρώτη ύλη μετατρέπεται σε εξανθράκωμα.

(2) Ξηρή πρώτη ύλη + Θερμότητα → Εξανθράκωμα + Πτητικά

Ανάλογα με την προέλευση της πρώτης ύλης, τα πτητικά μπορεί να περιλαμβάνουν H_2O, H_2, N_2, O_2, CO_2, CO, CH_4, H_2S, NH_3, C_2H_6 και πολύ μικρές ποσότητες ακόρεστων υδρογονανθράκων όπως ολεφίνες, ακετυλένιο κ.ά. Το εξανθράκωμα είναι το εναπομένον στερεό και αποτελείται από οργανικά και ανόργανα υλικά. Μετά την πυρόλυση, το εξανθράκωμα έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση άνθρακα σε σχέση με την ξηρή πρώτη ύλη.

Καύση (Οξείδωση) Εξανθρακώματος

Η θερμική ενέργεια που κινεί τις αντιδράσεις αεριοποίησης πρέπει να παρέχεται είτε άμεσα, καίγοντας ορισμένο από το εξανθράκωμα ή την ξηρή πρώτη ύλη ή ακόμα, σε μερικές περιπτώσεις, τα πτητικά μέσα στον αεριοποιητή, είτε έμμεσα, καίγοντας ξεχωριστά ορισμένες ποσότητες από την πρώτη ύλη, το εξανθράκωμα ή το καθαρό αέριο σύνθεσης και μεταφέροντας την απαιτούμενη θερμότητα στον αεριοποιητή. Οι ακόλουθες χημικές και θερμικές αντιδράσεις μπορεί να λάβουν χώρα κατά την καύση του εξανθρακώματος ή της ξηρής πρώτης ύλης.

(3) $C + ½O_2 \rightarrow CO$ (ΔH= -123.0 kJ/mol)

(4) $C + O_2 \rightarrow CO_2$ (ΔH= -406.0 kJ/mol)

Αεριοποίηση Εξανθρακώματος

Η αεριοποίηση είναι το αποτέλεσμα των χημικών αντιδράσεων μεταξύ του άνθρακα στο εξανθράκωμα και στο ατμό, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο στον αεριοποιητή καθώς επίσης και των χημικών αντιδράσεων μεταξύ των παραγόμενων αερίων. Οι αντιδράσεις αεριοποίησης μπορούν να παρουσιαστούν ως εξής:

(5) $C + H_2O$ + Θερμότητα $\rightarrow CO + H_2$ (ΔH= +118.5 kJ/mol)

(6) $C + CO_2$ + Θερμότητα $\rightarrow 2CO$ (ΔH= +170.7 kJ/mol)

(7) $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$ + Θερμότητα (ΔH= -74.8 kJ/mol)

Αναλόγως με τις συνθήκες αεριοποίησης, το εναπομένον εξανθράκωμα μπορεί να έχει ή όχι μια σημαντική ποσότητα οργανικού περιεχομένου ή θερμικής αξίας.

Αντιδράσεις Αέριας Φάσης

(8) $CO + ½O_2 \rightarrow CO_2$ (ΔH= -282.0 kJ/mol)

(9) $H_2 + ½O_2 \rightarrow H_2O$ (ΔH= -241.6 kJ/mol)

(10) $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$ (μετάπτωση ύδατος-αερίου) (ΔH= -42.3 kJ/mol)

(11) $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ (μεθανοποίηση) (ΔH= -206.0 kJ/mol)

Οι αντιδράσεις μερικής οξείδωσης, όπως αναμένεται, είναι εξώθερμες, εκτός από αυτές οι οποίες διεξάγονται σε χαμηλά επίπεδα οξυγόνου, ενώ οι αντιδράσεις αεριοποίησης με ατμό είναι ενδόθερμες. Ο βαθμός ενδοθερμικότητας και εξωθερμικότητας των αντιδράσεων εξαρτάται από την κατανομή των προϊόντων. Όταν η δημιουργία μονοξειδίου του άνθρακα μειώνεται και αντίστοιχα αυξάνεται η δημιουργία μεθανίου και άνθρακα, η τάση είναι να έχουμε περισσότερο εξωθερμικές διεργασίες.

Όπως όλες οι χημικές αντιδράσεις, οι αντιδράσεις αεριοποίησης τείνουν σε κατάσταση ισορροπίας, η οποία όμως μπορεί να είναι μονόπλευρη. Αυτό σημαίνει, ότι μετά από αρκετό χρόνο αντίδρασης, ανάλογα με τη θερμοκρασία και την πίεση, υπάρχει μία σταθερή σχέση μεταξύ των ποσοτήτων των αρχικών υλικών και των τελικών προϊόντων, η οποία εκφράζεται από τις σταθερές ισορροπίας. Όμως, η πραγματική σύνθεση του αερίου προϊόντος εξαρτάται σε κρίσιμο βαθμό από το ρυθμό με τον οποίο επέρχεται ισορροπία, όπως περιγράφεται από την κινητική των αντιδράσεων.

Υπό κανονικές συνθήκες αεριοποίησης, οι αντιδράσεις κατανάλωσης οξυγόνου (3), (4), (8) και (9) προχωρούν γρήγορα προς την ολοκλήρωσή τους, ενώ οι αντιδράσεις του άνθρακα με ατμό (5) και διοξείδιο του άνθρακα (6) δε φθάνουν σε ισορροπία. Μία αύξηση της θερμοκρασίας στις αντιδράσεις αυτές ευνοεί τον σχηματισμό τελικών προϊόντων, ενώ μία αύξηση της πίεσης μετατοπίζει την ισορροπία προς τα αντιδρώντα. Για την αντίδραση μετάπτωσης ύδατος-αερίου (10) και τις αντιδράσεις μεθανοποίησης (7) και (11), η αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζει τη σύνθεση ισορροπίας προς τα αντιδρώντα. Στις αντιδράσεις μεθανοποίησης, η αύξηση της πίεσης ευνοεί το σχηματισμό τελικών προϊόντων, ενώ η αντίδραση μετάπτωσης ύδατος-αερίου είναι σχεδόν ανεξάρτητη της πίεσης. Είναι ξεκάθαρο λοιπόν, ότι ο σχηματισμός CH_4 μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης και αυξάνεται με υψηλή πίεση υδρογόνου. Αντίθετα, ότι ο σχηματισμός CO και H_2 αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και κανονικές πιέσεις. Μέγιστη συγκέντρωση CO και H_2 μπορεί να επιτευχθεί σε ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασιακό εύρος 800 έως 1000^oC (Βάμβουκα, 2002). Η συγκέντρωση CO_2 αυξάνεται με αύξηση της πίεσης και μειώνεται έντονα με αύξηση της θερμοκρασίας. Μείωση του λόγου οξυγόνο/αέρας στα αντιδρώντα αέρια επιφέρει αύξηση στο σχηματισμό H_2 και CH_4, ενώ αύξηση του λόγου οξυγόνο/ατμός επιφέρει αύξηση στο σχηματισμό CO και CO_2.

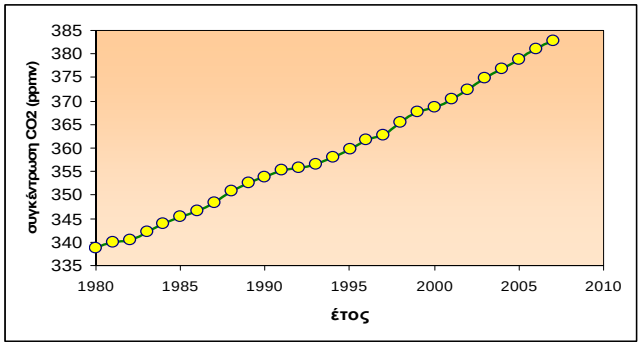
2.4.5 Αεριοποίηση βιομάζας με διοξείδιο του άνθρακα

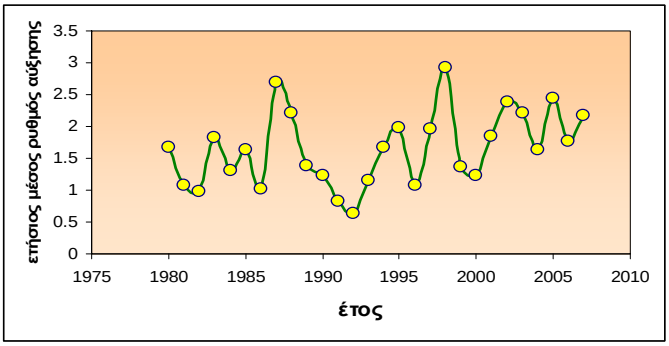
Πραγματοποιώντας την αεριοποίηση χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό μέσο το διοξείδιο του άνθρακα, λαμβάνει χώρα η παρακάτω αντίδραση, η επονομαζόμενη αντίδραση Boudouard:

$$C + CO_2 = 2CO, \quad \Delta_r H^0 = 169.2 \frac{KJ}{mol} (1150K)$$

Η αντίδραση αυτή παίζει καθοριστικό ρόλο σε πολλές βιομηχανικές διαδικασίες. Όταν γίνεται αεριοποίηση της βιομάζας με CO_2, το πρώτο βήμα είναι η αποπτηκοποίηση σχηματίζοντας απανθρακώματα και πτητικές ουσίες (κατά τη διάρκεια της θέρμανσης της βιομάζας σε υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για την αεριοποίηση με CO_2). Το βήμα αυτό ακολουθείται από την αντίδραση του απανθρακώματος με το CO_2. Η αεριοποίηση του εξανθρακώματος μπορεί να αποτελέσει μια ξεχωριστή τεχνολογική διαδικασία στο μέλλον και να είναι ένας πλεονεκτικός τρόπος στην παραγωγή ηλεκτρικής και μηχανικής ενέργειας.

Καθώς το CO_2 είναι το αντιδρόν αέριο, η ανακύκλωσή του μέσω αυτής της τεχνικής και η μετατροπή του σε CO μπορεί να δώσει πιθανή λύση στο πρόβλημα του φαινομένου του θερμοκηπίου, αφού το CO_2 είναι ένα από τα κύρια αέρια που το επιδεινώνουν, συνεισφέροντας μάλιστα κατά 55% σε σχέση με άλλα αέρια. Παρόλο που το CO_2 αποτελεί φυσικό κομμάτι της ατμόσφαιρας, η συγκέντρωσή του αυξάνει ανεξέλεγκτα λόγω διάφορων ανθρώπινων δραστηριοτήτων (καύση ορυκτών καυσίμων, αποψίλωση δασών κ.λπ.). Χαρακτηριστικό είναι ότι πριν 5 εκατομμύρια χρόνια το διοξείδιο του άνθρακα ήταν 20 φορές πιο διαδεδομένο σε σχέση με σήμερα, μειώθηκε κατά 4-5 φορές την εποχή των δεινοσαύρων και στη συνέχεια διατήρησε μια αργή πτώση μέχρι την βιομηχανική επανάσταση. Η συγκέντρωση των ατμοσφαιρικών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα έχει αυξηθεί κατά περίπου 35% από την αρχή του αιώνα της βιομηχανοποίησης. Η συνεχής αύξηση της συγκέντρωσης του CO_2 στην ατμόσφαιρα καθώς και ο ετήσιος ρυθμός αύξησής του φαίνονται χαρακτηριστικά στις Εικόνες 2.4 & 2.5:





Εικόνες 2.4 & 2.5: Ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις CO_2 και ετήσιος ρυθμός αύξησης όπως καταγράφηκαν από το Mauna Loa Observatory [δικτυακή πηγή 8]

Βάσει της στρατηγικής μείωσης του επιπέδου του CO_2 στην ατμόσφαιρα, έχουν αναπτυχθεί τεχνολογίες που μπορούν να βοηθήσουν προς αυτήν την κατεύθυνση. Τέτοιες είναι η μείωση του παραγόμενου CO_2, η δέσμευση και αποθήκευσή του και τέλος η χρήση του. Η δέσμευση μπορεί να αφορά θερμοηλεκτρικούς σταθμούς, αφού το παραγόμενο CO_2 από θερμοηλεκτρικούς σταθμούς αποτελεί περίπου το 1/3 των

συνολικών εκπομπών CO_2 στην ατμόσφαιρα. Η χρήση του CO_2 μπορεί να χωριστεί σε δυο βασικές κατηγορίες: σε εφαρμογές όπου χρησιμοποιούνται οι φυσικές ιδιότητές του (ψύξη, βιομηχανία ποτών και αναψυκτικών κ.ά.) και σε εκείνες όπου χρησιμοποιούνται οι χημικές (παραγωγή ουρίας, μεθανόλης, κυκλικών οργανικών ανθρακικών αλάτων, βιομάζας, καθαρισμός νερού, χρήση σε θερμοκήπια κ.ά.). Στις μέρες μας μόνο το 1% του παραγόμενου CO_2 χρησιμοποιείται. Οι περισσότερες αντιδράσεις του CO_2 απαιτούν αρκετή δαπάνη ενέργειας και προς το παρόν δεν εφαρμόζονται ευρέως στην πράξη. Ιδιαίτερη προσπάθεια για την προσπέλαση του παραπάνω εμποδίου γίνεται με τη χρήση καταλυτών.

Συγκρινόμενη με την αεριοποίηση με H_2O (ατμό), η οποία λαμβάνει χώρα σύμφωνα με την αντίδραση $C + H_2O = CO + H_2$, $\Delta_r H^0 = 135{,}7 \frac{kJ}{mol}$ $(1150K)$, η αεριοποίηση με CO_2 φαίνεται να πλεονεκτεί για τους παρακάτω λόγους (Rezaiyan, Cheremisinoff; 2005):

1) αέριο CO_2 μπορεί να διοχετευτεί στον αντιδραστήρα μέσω απλών σωληνώσεων,

2) μπορεί να αποθηκευτεί περισσότερη ενέργεια ανά mol άνθρακα και

3) μπορούν να μειωθούν οι εκπομπές CO_2 στην ατμόσφαιρα με την ανακύκλωσή του.

Μηχανισμοί αντίδρασης

Η αντίδραση μεταξύ του άνθρακα και του διοξειδίου του άνθρακα είναι πολύ σημαντική προκειμένου να μοντελοποιήσουμε τη διαδικασία αεριοποίησης, να προβλέψουμε την παραγωγή του αερίου σύνθεσης και να σχεδιάσουμε τους αεριοποιητές. Μέχρι και σήμερα όμως, ο μηχανισμός της αεριοποίησης εξανθρακώματος με CO_2 δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητός. Κι αυτό γιατί, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών στις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση Boudouard, είναι αδύνατη η εφαρμογή φασματοσκοπικής μεθόδου για την πλήρη κατανόηση του μηχανισμού αντίδρασης. Αποτέλεσμα είναι η εξαγωγή υποθέσεων όσον αναφορά στο μηχανισμό, και κάποιοι από αυτούς που έχουν διατυπωθεί αναφέρονται στη συνέχεια.

Στην αρχική επιστημονική έρευνα του Boudouard (1899; 1900), η αντίδραση του άνθρακα με το διοξείδιο του άνθρακα αντιπροσωπεύεται από την παγκόσμια αντιστρεπτή αντίδραση $C+CO_2 \leftrightarrow 2CO$. Οι Rhead and Wheeler (1911) έδειξαν ότι η ισορροπία αυτής της αντίδρασης θα μπορούσε να επιτευχθεί σε θερμοκρασίες πάνω από 1073K, αλλά απαιτούνται 70 ώρες για να συμβεί αυτό. Πρόκειται δηλαδή για μία πολύ αργή αντίδραση. Ο μηχανισμός της αντίδρασης αναλύθηκε αργότερα βάσει της διαδικασίας προσρόφησης. Το CO_2 προσροφάται στην επιφάνεια του άνθρακα και σπάει ο δεσμός, σχηματίζοντας CO και C(O), δηλαδή ένα άτομο οξυγόνου προσροφημένου στην επιφάνεια του άνθρακα. Το άτομο αυτό του οξυγόνου μπορεί επίσης να αντιδράσει με τον άνθρακα και να απελευθερώσει άλλο ένα CO, όπως στην επόμενη ακολουθία αντιδράσεων:

$$C_f + CO_2 \xrightarrow{ka} CO + C(O) \qquad (1.1)$$

$$CO + C(O) \xrightarrow{kb} C + CO_2 \qquad (1.2)$$

$$C(O) \xrightarrow{kc} CO \qquad (1.3)$$

Όπου k_a, k_b και k_c είναι οι συνήθεις σταθερές ρυθμού του Arrhenius, το C_f αντιπροσωπεύει μια ενεργή θέση άνθρακα και C(O) είναι ένα σύμπλοκο άνθρακα-οξυγόνου.

Άλλη ερευνητική ομάδα με επικεφαλής τον Gadsby (1948) πρότεινε ότι το CO μπορεί να προσροφηθεί στην επιφάνεια άνθρακα και να ανταγωνιστεί με τα άτομα οξυγόνου για ελεύθερες θέσεις με σκοπό να εξηγήσουν το νόημα της επιβράδυνσης του CO στους ρυθμούς αντίδρασης. Για το λόγο αυτό, οι Semechkova και Frank-Kamenetskii (1940), Reif (1952) και Blackwood και McTaggart (1959) εισηγήθηκαν ότι η επιβράδυνση του CO οφείλεται στην αντίστροφη αντίδραση. Οι Laurendeau (1978) και Kapteijn et al. (1992) παρουσίασαν κάποιους μηχανισμούς αεριοποίησης, βασισμένους στην χημιορόφηση και εκρόφηση. Το αντιδρόν αέριο CO_2 μπορεί να χημιοροφηθεί σε θέσεις ενεργού άνθρακα, τα προϊόντα που σχηματίζονται μπορεί καταλήξουν στην επιφάνεια και να εκροφηθούν από τις θέσεις επιφάνειας.

Ο πιο απλός και συχνότερα αναγνωρίσιμος μηχανισμός αντίδρασης για την αντίδραση C-CO_2 προτάθηκε από τον Ergun (1956), σύμφωνα με τον οποίο οι θέσεις ενεργού άνθρακα μπορεί να προσλάβουν ένα άτομο οξυγόνου από ένα αέριο μόριο CO_2, σχηματίζοντας ένα οξείδιο επιφάνειας και CO (αντίδραση R.1) και η εκρόφηση του οξειδίου επιφανείας μετατρέπει τον άνθρακα από τη στερεή φάση στην αέρια (αντίδραση R.2), απελευθερώνοντας ταυτόχρονα ένα ενεργό κέντρο άνθρακα (C_f).

$$CO_2 + C_f \underset{k_1r}{\overset{k_1f}{\leftrightarrow}} CO + C_f(O) \quad \text{(R.1)}$$

$$C_b + C_f(O) \xrightarrow{k2} CO + C_f \quad \text{(R.2)}$$

$$C_b + CO_2 + C(O) \xrightarrow{k_3} 2CO + C(O) \quad \text{(R.3)}$$

$$C_f + CO \underset{kAr}{\overset{k4f}{\leftrightarrow}} C(CO) \quad \text{(R.4)}$$

$$CO + C(CO) \xrightarrow{k_5} CO_2 + 2C_f \quad \text{(R.5)}$$

Η αύξηση του [CO] μειώνει το σύμπλοκο άνθρακα-οξυγόνου [C(O)] με ένα μηχανισμό ανταλλαγής οξυγόνου επιφάνειας (βλ. (R.2)) κι έτσι μειώνει το ρυθμό αεριοποίησης της (R.1). Αυτό δείχνει ότι το αργό στάδιο του CO δεν οφείλεται στην προσρόφηση του CO σε ενεργές θέσεις επιφάνειας ή στην επιβράδυνση του συσσωρευμένου προσροφημένου οξυγόνου στην αντιδραστική επιφάνεια, αλλά μόνο στην αντίστροφη αντίδραση της (R.1). Στο μηχανισμό αυτό, ο ρυθμός αεριοποίησης είναι ανάλογος της συγκέντρωσης του οξειδίου επιφάνειας, και η αναστολή του CO στο ρυθμό αεριοποίησης γίνεται μειώνοντας τη συγκέντρωση του οξειδίου επιφάνειας μέσω της αντίστροφης αντίδρασης. Ο μηχανισμός αυτός είναι εφαρμόσιμος σε πειραματικά δεδομένα για την αντίδραση C-CO_2 σε καταστάσεις όπως η περιβάλλουσα ολική πίεση και η μέτρια συγκέντρωση CO.

Ο τελικός μηχανισμός που προτάθηκε από τους Blackwood και Ingeme (1960) περιλαμβάνει και τις αντιδράσεις R.3, R.4 και R.5. Η αντίδραση (R.3) είναι η αντίδραση-κλειδί για να αντισταθμίσουμε την κακή χαμηλή εκτίμηση του ρυθμού αεριοποίησης από το μηχανισμό του Ergun σε υψηλές πιέσεις. Μέσω των αντιδράσεων (R.4) και (R.5), το προσροφημένο CO μπορεί να αφήσει την επιφάνεια

άνθρακα όχι μόνο μέσω άμεσης εκρόφησης, αλλά και μέσω της αλληλεπίδρασης με τα εισερχόμενα αέρια μόρια CO. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις CO, η αντίδραση εκρόφησης είναι αμελητέα, αλλά μπορεί να εξηγήσει τους παρατηρούμενους πολύ χαμηλότερους ρυθμούς αντίδρασης σε υψηλές συγκεντρώσεις CO σε υψηλή πίεση.
Οι Ollero et al. (2003) θεωρούν ότι η προσρόφηση του CO_2 στην επιφάνεια του εξανθρακώματος, ακολουθούμενη από εκρόφηση CO είναι τα κύρια βήματα που καθορίζουν το ρυθμό της αεριοποίησης, σύμφωνα με τις προτάσεις του Ergun (1956) και του Plante (1988).

Κατάλυση της αντίδρασης Boudouard

Από τα μέσα του 1980 άρχισε να μεγαλώνει το ενδιαφέρον σχετικά με την κατάλυση της αεριοποίησης της βιομάζας. Αν και η έρευνα για τη χρήση καταλυτών στη διαδικασία της αεριοποίησης συνήθως εκτελείται βάσει της εκάστοτε διάταξης του αεριοποιητή ή τον τύπο της τροφοδοσίας βιομάζας, τα βασικά κριτήρια για την επιλογή τους είναι, σε γενικές γραμμές, τα ίδια. Η επίδραση των καταλυτών είναι πολύ σημαντική ώστε να μπορέσουμε να μειώσουμε τη θερμοκρασία της αντίδρασης, διατηρώντας όμως τους ρυθμούς αεριοποίησης. Οι χαμηλές θερμοκρασίες ευνοούν το σχηματισμό μεθανίου, το οποίο χρησιμοποιείται σε ορισμένες εφαρμογές φυσικού αερίου, συμπεριλαμβανομένης της παραγωγής υγρών συνθετικών καυσίμων και της χρήσης σε κυψελίδες καυσίμου (Brown; 2000).

Οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες για την μετατροπή της βιομάζας μπορούν να χωριστούν σε δύο διακριτές κατηγορίες, οι οποίες εξαρτώνται από την τοποθέτηση του καταλυτικού αντιδραστηρίου στον αεριοποιητή κατά την διαδικασία αεριοποίησης (Sutton; 2001). Η πρώτη κατηγορία καταλυτών (primary catalysts) προστίθεται απευθείας στη βιομάζα πριν την αεριοποίηση, είτε με υγρό εμποτισμό (wet impregnation) είτε με στερεή ανάμιξη (dry mixing). Αυτοί οι καταλύτες εξυπηρετούν το σκοπό της μείωσης του περιεχομένου πίσσας και επιδρούν ελάχιστα στο σχηματισμό μεθανίου και C_{2-3} υδρογονανθράκων στο αέριο προϊόν. Λειτουργούν κάτω από τις ίδιες συνθήκες με τον αεριοποιητή και είναι συνήθως μη ανανεώσιμοι και αποτελούνται από φθηνό, απορριπτέο υλικό. Η δεύτερη κατηγορία καταλυτών τοποθετείται σε ένα δευτερεύον ρεύμα αντιδραστήρα από τον αεριοποιητή. Είναι ανεξάρτητοι από τον τύπο αεριοποιητή και μπορούν να λειτουργήσουν σε διαφορετικές συνθήκες από εκείνες της μονάδας αεριοποίησης. Επίσης, οι καταλύτες είναι ενεργοί στο σχηματισμό υδρογονανθράκων και μεθανίου.

Οι καταλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλές ερευνητικές εργασίες αεριοποίησης βιομάζας κατατάσσονται σε 3 κατηγορίες: κατάλυση με δολομίτη, κατάλυση με αλκαλικά και άλλα μέταλλα και κατάλυση με νικέλιο.

Οι Simell et al. (a) (1997) μελέτησαν ένα δολομιτικό καταλύτη με σχετικά υψηλό περιεχόμενο σε σίδηρο. Οι ατμόσφαιρες αερίων που μελετήθηκαν ήταν μίγματα αζώτου ως φέρον αέριο, με τολουόλιο, και H_2, H_2O, CO ή CO_2. Έδειξαν ότι η αντίδραση του τολουολίου στο δολομίτη στους 900^oC ήταν πιο γρήγορη με CO_2 απ' ότι με ατμό. Η αποσύνθεση της πίσσας αναστάλθηκε δραστικά από την παρουσία CO. Σε μια άλλη μελέτη οι Simell et al. (b) (1997) ερεύνησαν τον μηχανισμό της καταλυτικής αντίδρασης του βενζενίου στον ίδιο δολομίτη, ενώ η αναμόρφωση του βενζενίου έγινε με διοξείδιο του άνθρακα. Ανέπτυξαν μηχανιστικά μοντέλα για τον τύπο Langmuir-Hinshelwood για την αναμόρφωση του βενζενίου και ορίστηκε η

προσρόφησή του σε μία μονή θέση ως το βήμα που καθορίζει το ρυθμό της αντίδρασης.

Τα αλκαλικά μέταλλα έχουν ερευνηθεί αρκετά ως καταλύτες της αντίδρασης άνθρακα και διοξειδίου του άνθρακα, για τον περιορισμό της πίσσας και την αναβάθμιση του παραγόμενου αερίου. Έρευνες έχουν δείξει ότι τα αλκαλικά μέταλλα είναι από τους πιο ελκυστικούς υποψήφιους για την προώθηση των διάφορων αντιδράσεων αεριοποίησης (McKee; 1981). Οι καταλύτες συχνά προστίθενται απευθείας στη βιομάζα με στερεή ανάμιξη ή με εμποτισμό. Όταν προστίθεται με αυτόν τον τρόπο, ο καταλύτης είναι δύσκολο να ανακτηθεί και συνήθως αυτό δεν είναι οικονομικά αποδοτικό για τη διαδικασία της αεριοποίησης. Ακόμα, αυξάνει τα υπολείμματα τέφρας που απομένουν μετά την αεριοποίηση του εξανθρακώματος. Οι Encinar et al. (1998) μελέτησαν την αεριοποίηση καταλοίπων αποχύμωσης σταφυλιού και ελιάς χρησιμοποιώντας ως καταλύτες LiCl, NaCl, KCl, $AlCl_3.6H_2O$ και $ZnCl_2$ σε ποσοστό 5% κ.β. σε θερμοκρασία αεριοποίησης 600^oC σε ροή διοξειδίου του άνθρακα. Το πιο σημαντικό αποτέλεσμα που παρατηρήθηκε για όλα τα πρόσθετα εκτός του KCl ήταν η αύξηση του εξανθρακώματος και του αέριου κλάσματος και η μείωση των υγρών. Η κινητική της καταλυτικής αεριοποίησης της βιομάζας εξετάστηκε από τους Li et al. (1996) και DeGroot et al. (1996). Οι Li et al. μελέτησαν την αεριοποίηση τύρφης με ατμό με καταλύτες τους K_2CO_3, Na_2CO_3 και $CaCO_3$, ενώ οι DeGroot et al. μελέτησαν την αεριοποίηση ξύλου με ατμό και CO_2. Και οι δύο ερευνητές ανέφεραν ότι οι υψηλές θερμοκρασίες και ο μεγάλος χρόνος αεριοποίησης ευνόησαν υψηλές μετατροπές. Η τιμή της κατώτερης θερμογόνου δύναμης του αερίου μειώθηκε ως αποτέλεσμα της μείωσης του κλάσματος των υδρογονανθράκων. Όλοι οι καταλύτες που δοκιμάστηκαν αύξησαν την απόδοση του αερίου, ενώ δεν είχαν σημαντική επίδραση στη σύστασή του. Οι Brown et al. (2000) γνωρίζοντας τις εξαιρετικές δυνατότητες των αλκαλικών μετάλλων, και κυρίως του καλίου, στην κατάλυση της αεριοποίησης της βιομάζας, χρησιμοποίησαν ταχέως αναπτυσσόμενη βιομάζα (switchgrass) με υψηλό περιεχόμενο σε κάλιο για την αεριοποίηση υλικών πλούσιων σε άνθρακα.

Το μεγαλύτερο κομμάτι της βιβλιογραφίας που έχει δημοσιευτεί σχετικά με τον καθαρισμό των απαερίων από τις διαδικασίες αεριοποίησης βιομάζας αφορά τους καταλύτες νικελίου. Η χρήση αυτών των καταλυτών σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 740^oC γενικά επιφέρει μια αύξηση στην αναλογία υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα στα απαέρια, με εξάλειψη ή μείωση του περιεχομένου σε υδρογονάνθρακα και μεθάνιο. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, η αντίδραση μεθανοποίησης ευνοείται θερμοδυναμικά και μερικές φορές βελτιστοποιείται όταν το μεθάνιο είναι το επιθυμητό επικρατούν συστατικό των απαερίων (Mudge; 1985 και Baker;1996).

Οι G. Jin et al (2005) μελέτησαν την αεριοποίηση χαρτιού σε συνθήκες διοξειδίου του άνθρακα παρουσία λιωμένων αλκαλικών ανθρακικών οξέων (KCO_3, Na_2CO_3, Li_2CO_3 ή μιγμάτων τους) ως καταλύτες. Τα λιωμένα αλκαλικά ανθρακικά οξέα είναι ικανά να διευκολύνουν την πραγματοποίηση της προσδοκώμενης αντίδρασης, η οποία απουσία καταλύτη ήταν δύσκολα εφικτή ακόμα και στη θερμοκρασία των 973 K. Σύμφωνα όμως με τους Li et al. (1996), οι καταλύτες έχουν μικρή συνεισφορά στις αντιδράσεις με μικρή ενέργεια ενεργοποίησης. Τα αποτελέσματα των Jin et al (2005) έδειξαν ότι το μίγμα καταλυτών επιδρά

αποδοτικότερα σε σχέση με ένα μονό ανθρακικό άλας και ότι ένας γρήγορος ρυθμός θέρμανσης ευνοεί την αντίδραση.

Κινητική ανάλυση

Πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με την κινητική ανάλυση της αεριοποίησης βιομάζας με CO_2. Οι Li et al. (1996) έδειξαν ότι η κινητική συμπεριφορά της τύρφης είναι μια διαδικασία πρώτης τάξης, αποτέλεσμα που συμφωνεί με εκείνο του Anthony (1976) για αεριοποίηση γαιάνθρακα. Μια αντίθετη διατύπωση έδωσαν οι DeGroot et al. (1996), αναφέροντας ότι η καταλυτική αεριοποίηση του ξύλου είτε με ατμό είτε με CO_2 δεν είναι μια απλή πρώτης τάξης διαδικασία, αλλά η τάξη της αντίδρασης μπορεί να κυμαίνεται από μηδέν έως ένα.

Οι κινητικές παράμετροι από επιλεγμένες δημοσιεύσεις που αφορούν την αντιδραστικότητα του CO_2 σε δείγματα βιομάζας παρουσιάζουν μια ευρεία διαφορά των φαινομενικών ενεργειών ενεργοποίησης: από 99.1 kJ/mol (Plante; 1988) έως 318 kJ/mol (Blackwood; 1960). Μερικές από τις ασυμφωνίες μπορεί να οφείλονται στις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες (βάρος δείγματος, μέγεθος σωματιδίων και προετοιμασία δείγματος) ή στην εφαρμογή διαφορετικού εξοπλισμού ανάλυσης.

Όταν οι πειραματικές συνθήκες είναι ευνοϊκές, οι αντιδράσεις αεριοποίησης είναι τόσο γρήγορες ώστε η αντίδραση $C+CO_2 \leftrightarrow 2CO$ κινείται και στις δύο κατευθύνσεις (Brown et al.; 2000). Όταν επέρχεται λοιπόν χημική ισορροπία, συνήθως εφαρμόζεται η κινητική των Langmuir-Hinshelwood για τις αντιδράσεις 1.1, 1.2, 1.3 που περιγράφηκαν παραπάνω (Di Blasi; 2009, Barrio; 2001, Klose; 2005, Scott; 2005):

$$r_c = \frac{k_a * P_{CO_2}}{1 + \left(\frac{k_b}{k_c}\right) P_{CO} + \left(\frac{k_a}{k_c}\right) P_{CO_2}}$$

όπου P_{CO_2} και P_{CO} οι μερικές πιέσεις των CO_2 και CO αντίστοιχα.

Η παρουσία CO αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα, μειώνοντας τη συγκέντρωση ισορροπίας σταθερής κατάστασης του C(O) μέσω της αντίδρασης (1.3). Όταν οι συγκεντρώσεις CO είναι μικρές ή/και το ανασταλτικό αποτέλεσμα της παρουσίας CO δεν λαμβάνεται υπόψη, συνήθως υιοθετείται η απλοποιημένη εξίσωση (Di Blasi; 2009):

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO,\ r_c = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) P_{CO_2}{}^{n}$$

Όπου A: προεκθετικός παράγοντας, E_a: η ενέργεια ενεργοποίησης, R: η παγκόσμια σταθερά αερίων και n: μια εμπειρική παράμετρος.

Οι Ollero et al. (2003) υπέθεσαν ότι υπάρχουν ψευδο-σταθερές συνθήκες για το σύμπλοκο C(O) και καταλήξανε στην επόμενη κινητική εξίσωση των Langmuir-Hinshelwood (Laurendeau; 1978, Freud; 1984):

$$r_c = \frac{k_a * C_c * p_{CO_2}}{1 + \left(\frac{k_b}{k_c}\right) p_{CO} + \left(\frac{k_a}{k_c}\right) p_{CO_2}}$$

Όπου C_t = ο ολικός αριθμός των ενεργών κέντρων άνθρακα, διαθέσιμων ανά πάσα στιγμή για μια δεδομένη ποσότητα δείγματος εξανθρακώματος, P_{CO2} και P_{CO} οι μερικές πιέσεις του CO_2 και CO αντίστοιχα.

Απουσία CO, υιοθετείται η απλοποιημένη n-οστής τάξης αντίδραση (Plante; 1988, DeGroot; 1984):

$$r_c = k * C_t * p_{CO_2}^n$$

όπου n: η τάξη της αντίδρασης

Να σημειωθεί ότι οι κινητικές παράμετροι k_a, k_b, k_c και k εξαρτώνται μόνο από τη θερμοκρασία και όχι από το μέγεθος του δείγματος ούτε από τη συγκέντρωση των ενεργών ατόμων άνθρακα. Μόνο ο όρος C_t εξαρτάται από την ποσότητα του καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε και από την μετατροπή. Πολλοί μελετητές (Plante; 1988, Della Rocca; 1999, Ye; 1998) ασχολήθηκαν με τις ενεργές θέσεις άνθρακα κατά τη διάρκεια της μετατροπής του εξανθρακώματος και πολλά μοντέλα έχουν προταθεί λαμβάνοντας υπόψη τις διαφορές στην αντιδραστικότητα λόγω αλλαγών στη δομή του εξανθρακώματος καθώς προχωρά η αεριοποίηση.

Μια άλλη μορφή στην εξίσωση του ρυθμού αεριοποίησης όταν η αντίδραση απέχει πολύ από την ισορροπία δίνεται στην μελέτη του Khalil (2009):

$$r_c \cong A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) f(a) P_{CO_2}$$

Όπου: η συνάρτηση f(α) προσεγγίζει τις αλλαγές αντιδραστικότητας καθώς προχωρά η αεριοποίηση, P_{CO_2} η μερική πίεση του CO_2 και A ένας προεκθετικός παράγοντας. Στην κινητική n-οστής τάξης, η εξίσωση $f(\alpha) \cong (1-\alpha)^s$, όπου s μια ρυθμιζόμενη μη-αρνητική παράμετρος, δίνει συχνά καλά αποτελέσματα (Khalil; 2009). Έτσι, η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφτεί και ως εξής (Cozzani, 2000):

$$r \cong A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) (1-a)^t P_{CO_2}{}^n$$

Όπου t: η τάξη της αντίδρασης όσον αναφορά στην μετατροπή του εξανθρακώματος και n: η τάξη της αντίδρασης όσον αναφορά στην μερική πίεση του CO_2.

Κεφάλαιο 3

Πειραματικό μέρος

3. Πειραματικό μέρος

3.1 Προέλευση και χαρακτηρισμός αρχικών δειγμάτων

3.1.1 Προέλευση και προετοιμασία των δειγμάτων

Τα δείγματα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία ανήκουν σε τρεις κατηγορίες απορριμμάτων: 1) στερεά οργανικά απορρίμματα, 2) χαρτί και 3) λυματολάσπη.

Τα οργανικά ΑΣΑ προήλθαν από τους πράσινους κάδους (ανάμικτα απορρίμματα) και παραλήφθηκαν από το εργοστάσιο της ΔΕΔΙΣΑ, όπου και συγκεντρώνονταν κατά την περίοδο 3-7/3/08, στο στάδιο μετά τη χειροδιαλογή και τους μαγνήτες μετάλλων και πριν την κομποστοποίηση. Τα δείγματα δεν προήλθαν από τα απορρίμματα μόνο μιας μέρας, για να είναι όσο το δυνατόν αντιπροσωπευτικότερα. Αρχικά, τα οργανικά απορρίμματα καθαρίστηκαν από μικρο-υπολείμματα γυαλιού, πλαστικού και μετάλλου που υπήρχαν στη μάζα τους και δεν είχαν κατακρατηθεί από προηγούμενα στάδια της διαδικασίας διαλογής. Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε η μέθοδος της τεταρτόμησης για τη λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος.

Όσο για το χαρτί, συλλέχθηκε αντιπροσωπευτικό δείγμα από τους μπλε κάδους ανακύκλωσης της πόλης (διάφορα σημεία συλλογής και διαφορετικές ημέρες-περίοδος Μαρτίου-Μαΐου). Να αναφερθεί ότι δε συλλέχθηκε καθόλου tetrapack καθώς δεν ήταν επιθυμητή η αεριοποίηση υλικών πέραν του χαρτιού. Το μίγμα χαρτιού που συλλέχθηκε αποτελείτο κυρίως από χαρτόνι αλλά και λευκό χαρτί, εφημερίδες, περιοδικά και σκούρο (διαχωρισμός ανάλογος με εκείνον που γίνεται στο εργοστάσιο της ΔΕΔΙΣΑ).

Τέλος, τα δείγματα λυματολάσπης προήλθαν από τη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων, ενώ η συλλογή της έγινε κατά την περίοδο 13-16/5/08. Πρόκειται για αχώνευτη λυματολάσπη, μετά το στάδιο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, η οποία έχει υποστεί επίσης πάχυνση και ξήρανση. Η αχώνευτη λυματολάσπη έχει μεγαλύτερο οργανικό φορτίο σε σχέση με τη χωνεμένη, το οποίο είναι απαραίτητο στα πειράματά μας, γι' αυτό και προτιμήθηκε.

Επειδή οι ποσότητες που συλλέχθηκαν ήταν μεγάλες και στο θερμοζυγό τοποθετείται πολύ μικρής μάζας δείγμα, για τη λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ο διαχωριστής Jones (riffler) και η μέθοδος της τεταρτόμησης (βλ. Εικόνα 3.1).

Εικόνα 3.1: Τεταρτόμηση δείγματος στο εργαστήριο

Τα οργανικά ΑΣΑ και η λυματολάσπη αρχικά αεροξηράνθηκαν για 2-3 ημέρες, καθώς περιείχαν υψηλά ποσοστά νερού και στη συνέχεια όλα τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο φούρνο στους 70-80^{0}C για 24 ώρες προκειμένου να ξηρανθούν. Μετά την ξήρανση, τα οργανικά και το χαρτί αλέστηκαν στον μαχαιρόμυλο (Pulverisette 15 της εταιρίας FRITSCH), ενώ η λυματολάσπη τοποθετήθηκε στο σφαιρόμυλο. Τελικά, με τη βοήθεια κόσκινου, επιτεύχθηκε η κοκκομετρία των -250μm. Ζητούμενο είναι η όσο το δυνατόν μικρότερη κοκκομετρία δείγματος, προκειμένου να αποφευχθούν φαινόμενα διάχυσης.

Προετοιμασία καταλυτών

Απαραίτητη για την πραγματοποίηση της προσδοκώμενης αντίδρασης είναι η ύπαρξη καταλυτών. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ήταν οι εξής: Li_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99.997%), Na_2CO_3 (Riedel-de Haen, ≥99.8%), K_2CO_3 (Fluka, ≥99.0%), Cs_2CO_3 (Fluka, ≥99.0%), $CaCO_3$ (Fluka, ≥99.5%) και $CaSO_4$ καθώς και μίγματα αυτών, σε ποσοστό 10% της μάζας του δείγματος. Οι ανθρακικοί καταλύτες έχουν μελετηθεί βιβλιογραφικά για παραπλήσια δείγματα και έχουν βρεθεί πολύ αποτελεσματικοί (Sutton; 2001). Η μέθοδος προετοιμασίας και εισαγωγής του καταλύτη έχει σημαντικό αποτέλεσμα στην καταλυτική δραστηριότητα και στην αεριοποίηση, ενώ έχει διαπιστωθεί ότι η μέθοδος του υγρού εμποτισμού (wet impregnation) υπερτερεί έναντι εκείνης της στερεής ανάμιξης (dry mixing) (Mudge; 1979). Για το λόγο αυτό, η ανάμιξη του εκάστοτε δείγματος με τον κάθε καταλύτη έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Αρχικά, γίνεται εμποτισμός του δείγματος με ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει τον ανάλογο καταλύτη και απιονισμένο νερό. Το διάλυμα αφήνεται για ανάδευση (με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα) για 24 ώρες και στη συνέχεια τοποθετείται στο φούρνο στους 100 ^{0}C μέχρις ότου εξατμιστεί το νερό. Τελικά, το μίγμα δείγματος-καταλύτη είναι έτοιμο για αεριοποίηση.

3.1.2 Προσεγγιστική ανάλυση

- <u>Προσδιορισμός υγρασίας</u>

Σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM E871, αντιπροσωπευτικό δείγμα 2 gr. ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 0,1mg και θερμαίνεται για 2 ώρες στους 110°C. Εν συνεχεία, διατηρείται για 30 περίπου λεπτά σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας και κατόπιν ζυγίζεται ξανά. Τοποθετείται για ακόμα μισή ώρα στο φούρνο, στην ίδια θερμοκρασία και αφού κρυώσει, ξαναζυγίζεται. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου δύο διαδοχικές τιμές έχουν διαφορά βάρους 0,1mg. Η υγρασία του δείγματος υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{Υγρασία (\%)} = \left[\frac{W-B}{W}\right] * 100$$

Όπου W = το αρχικό βάρος του δείγματος (σε gr)

B = το τελικό βάρος του δείγματος μετά τη ξήρανση (σε gr)

- Προσδιορισμός τέφρας

Ο προσδιορισμός της τέφρας πραγματοποιήθηκε κατά τα πρότυπα ASTM D1102-84, σύμφωνα με τα οποία τα δείγματα καίγονται σε θερμοκρασία 600°C. Μετά την καύση, τα δείγματα μεταφέρονται σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έως ότου να φτάσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατόπιν, ζυγίζονται στον αναλυτικό ζυγό και ο προσδιορισμός της τέφρας υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\text{Τέφρα (\%)} = \left[\frac{F-G}{W}\right] * 100$$

Όπου F = μεικτό βάρος χωνευτηρίου και τέφρας (σε gr)

G = καθαρό βάρος χωνευτηρίου (σε gr)

W = αρχικό βάρος δείγματος (σε gr)

- Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών, έγιναν πειράματα θερμοβαρυτικής ανάλυσης με χρήση ενός θερμοζυγού TGA-6 της PERKIN ELMER. Στον υποδοχέα του θερμοζυγού τοποθετείται δείγμα, στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται στους 110°C, όπου και διατηρείται για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα έως ότου απολέσει το δείγμα την υγρασία του. Κατόπιν, η θερμοκρασία αυξάνεται στους 950°C και παραμένει σε αυτούς τους βαθμούς για ένα συγκεκριμένο διάστημα.

Τα πτητικά υπολογίζονται από την ακόλουθη σχέση:

$$\text{Πτητικά \%} = [(W_{110} - W_{950}) / W_{110}]*100$$

όπου W_{110} είναι το βάρος του δείγματος στους 110 ^{o}C όπου έχει απολέσει την υγρασία του και W_{950} το τελικό βάρος του δείγματος στους 950 ^{o}C.

- Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα

Ο προσδιορισμός του μόνιμου άνθρακα γίνεται με χρήση της ακόλουθης σχέσης:

Μόνιμος άνθρακας (% επί ξηρού) = 100 – τέφρα (%επί ξηρού) – Πτητικά (% επί ξηρού)

3.1.3 Στοιχειακή ανάλυση

- Προσδιορισμός άνθρακα (C), υδρογόνου (H), αζώτου (N), θείου (S) και οξυγόνου (O)

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του άνθρακα, του υδρογόνου, του αζώτου και του θείου έγινε με τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O του εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος (βλ. Εικόνα 3.2). Ποσότητα δείγματος (της τάξης των mg) τοποθετείται σε μια κάψα κασσίτερου και στη συνέχεια πέφτει σε μια στήλη χαλαζία στους 1020 ^{o}C με σταθερή ροή ηλίου (He), που αποτελεί το αέριο

μεταφοράς. Μερικά δευτερόλεπτα πριν την πτώση των δειγμάτων στη στήλη καύσης, το ρεύμα αέρα εμπλουτίζεται με οξυγόνο υψηλής περιεκτικότητας, ώστε να επικρατήσει ένα ισχυρό οξειδωτικό περιβάλλον που εγγυάται την πλήρη καύση ακόμα και των θερμικά ανθεκτικών ουσιών. Στη συνέχεια, το αέριο καύσης περνάει μέσα από μια καταλυτική στήλη με σκοπό την αναγωγή των NO_x και των θειικών ενώσεων σε N_2 και SO_2 αντίστοιχα. Τα προκύπτοντα τέσσερα συστατικά της καύσης ανιχνεύονται από ένα ανιχνευτή Θερμικής Αγωγιμότητας κατά σειρά N_2, CO_2, H_2O και SO_2. Το σύνολο C, H, N, S υπολογίζεται με ακρίβεια 0,1mg. Ο λόγος μεταξύ των στοιχείων είναι περισσότερο σημαντικός, δεδομένου ότι ελαχιστοποιεί το σφάλμα του οργάνου. Το μέγεθος των δειγμάτων περιορίζεται από τη συνολική περιεκτικότητα σε άνθρακα. Ο στοιχειακός αναλυτής βελτιστοποιείται με τη χρήση 1-2mg δείγματος, σε μια συνολική περιεκτικότητα σε άνθρακα 80-200mg. Αφού ολοκληρωθούν όλες οι διαδικασίες, γίνονται διορθώσεις ως προς τη βαρυτομετρική πίεση και άλλες παρεμβολές που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαδικασία της καύσης και λαμβάνονται καταγεγραμμένα τα συνολικά ποσοστά C, H, N, S συμπεριλαμβανομένων του άνθρακα των ανθρακικών ενώσεων, του υδρογόνου της υγρασίας και της ενυδάτωσης των πυριτικών ενώσεων. Αν το ποσοστό της υγρασίας είναι γνωστό, τα αποτελέσματα υπολογίζονται επί ξηρού.

Το ποσοστό οξυγόνου (επί ξηρού δείγματος) προσδιορίζεται από τη διαφορά των C, H, N, S συμπεριλαμβανομένου του ποσοστού τέφρας (επί ξηρού δείγματος) από το 100, όπως φαίνεται από τη σχέση:

$$O\% = 100 - [C\% - H\% - N\% - S\% - \text{Τέφρα}\%]$$

Η σχέση αυτή ισχύει με την παραδοχή ότι στο δείγμα είτε δεν περιέχονται ποσότητες άλλων στοιχείων, είτε οι ποσότητες αυτές είναι αμελητέες.

Εικόνα 3.2: Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O

➢ Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης

Ο προσδιορισμός της θερμογόνου δύναμης των τριών δειγμάτων έγινε με τη βοήθεια του Αυτόματου Θερμιδόμετρου AC-300 της Leco, του εργαστηρίου Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων (βλ. Εικόνα 3.3). Αφού πρώτα γίνει βαθμονόμηση του θερμιδόμετρου, η υπό εξέταση ουσία (περίπου 0,5 gr) τοποθετείται σε ειδικό υποδοχέα μέσα από τον οποίο περνά λεπτό σύρμα που χρησιμεύει για την ανάφλεξη του δείγματος. Στη συνέχεια, ο υποδοχέας τοποθετείται μέσα σε δοχείο που περιβάλλεται από νερό και ονομάζεται 'βόμβα', το οποίο με τη σειρά του τοποθετείται σε μια μάζα νερού στο εσωτερικό του θερμιδόμετρου. Το δείγμα καίγεται σε περιβάλλον καθαρού οξυγόνου και υψηλής πίεσης (περίπου 440 psi), ενώ πριν καεί μετράται η θερμοκρασία του νερού που περιβάλλει τη 'βόμβα'. Η θερμοκρασία του νερού μετριέται με ένα ηλεκτρικό θερμόμετρο κάθε 6 λεπτά. Η επίδραση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος υπολογίζεται και τα αποτελέσματα διορθώνονται σύμφωνα με αυτή. Ακόμα, γίνεται διόρθωση βάσει της περιεκτικότητας σε N_2, S και υγρασία του δείγματος. Έτσι, η θερμογόνος δύναμη προσδιορίζεται από την αλλαγή της θερμοκρασίας του νερού και τα αποτελέσματα εκτυπώνονται. Για μεγαλύτερη ακρίβεια, έγινε μέτρηση της θερμογόνου δύναμης κάθε δείγματος δύο φορές.

Η μέτρηση του θερμιδόμετρου αναφέρεται στην Α.Θ.Δ. 'επί ξηρού'. Γνωρίζοντας την Α.Θ.Δ. επί ξηρού, το ποσοστό υγρασίας επί του φυσικού δείγματος W_φ και το ποσοστό τέφρας επί του φυσικού δείγματος A_φ, μπορεί να υπολογιστεί η ανώτερη και η κατώτερη θερμογόνος δύναμη επί φυσικού βάσει των τύπων:

$$Α.Θ.Δ._{φυσ} = Α.Θ.Δ_{ξηρ} * (1-W_φ)$$

$$Κ.Θ.Δ._{φυσ} = Α.Θ.Δ._{φυσ} – Α'$$

Όπου $A' = [9Y + W_Φ]*2509$ (kJ/kg)

Y= % κ.β. περιεκτικότητα του δείγματος σε υδρογόνο (στοιχ. ανάλυση)

2509: η θερμότητα εξαέρωσης του νερού σε ατμοσφαιρική πίεση

Εικόνα 3.3: Αυτόματο Θερμιδόμετρο AC-300 της Leco

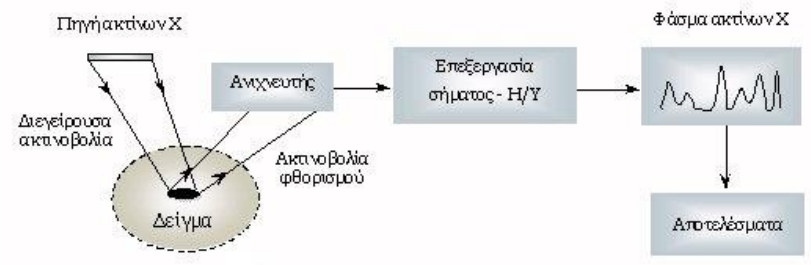
3.1.4 Χημική ανάλυση τέφρας

Για τη χημική ανάλυση τέφρας χρησιμοποιήθηκε το αυτοματοποιημένο σύστημα φασματομετρίας ακτίνων –Χ φθορισμού, τύπου Brucker S2 (βλ. Εικόνα 3.4), του εργαστηρίου Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Εικόνα 3.4: Αυτοματοποιημένο σύστημα φασματομετρίας ακτίνων –Χ φθορισμού, τύπου Brucker S2

Η αρχή της μεθόδου είναι η εξής: Εάν ένα άτομο βομβαρδιστεί με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του δεσμού των ηλεκτρονίων του, τότε εκδιώκονται ηλεκτρόνια από εσωτερικές σε εξωτερικές στοιβάδες. Αποτέλεσμα είναι η δημιουργία κενών θέσεων ηλεκτρονίων, οι οποίες στη συνέχεια καλύπτονται από ηλεκτρόνια που πέφτουν σε αυτές από τις εξωτερικές στοιβάδες. Η πλήρωση των κενών θέσεων συνοδεύεται με εκπομπή ακτίνων-Χ, ενέργειας ίσης με την διαφορά ενέργειας της αντίστοιχης εξωτερικής από την εσωτερική στοιβάδα. Στο φάσμα ακτίνων Χ ενός ατόμου που υποβάλλεται στην ανωτέρω διαδικασία, εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών. Η ενεργειακή θέση των κορυφών οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή τους προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημι-ποσοτική ή ποσοτική ανάλυση).

Η διέγερση του δείγματος για εκπομπή ακτίνων-Χ γίνεται με ειδικές λυχνίες ακτίνων-Χ, ενέργειας πολλαπλάσιας αυτής που θέλουμε να διεγείρουμε. Η γεωμετρία του φασματόμετρου ακτίνων-Χ φαίνεται σχηματικά στην Εικόνα 3.5. Ο προσδιορισμός του μήκους κύματος γίνεται με τη βοήθεια της εξίσωσης του Bragg: $n*\lambda=2*d*\sin\theta$, όπου n: η τάξη ανάκλασης, θ: η γωνία περίθλασης, 2d : η ενδοκρυσταλλική απόσταση ενός μονοκρύσταλλου αναλυτή. Το δείγμα διεγείρεται και στη συνέχεια εκπέμπει ακτίνες-Χ των στοιχείων που το αποτελούν. Σαρώνοντας μια συγκεκριμένη περιοχή 2θ με το γωνιόμετρο του φασματόμετρου, παρατηρούνται ανακλάσεις εφόσον πληρείται η εξίσωση του Bragg. Στη συνέχεια, λύνοντας την εξίσωση αυτή ως προς λ (2d:σταθερό, θ: μετράται) προσδιορίζεται το αντίστοιχο χημικό στοιχείο (Περδικάτσης & Πεντάρη; 2003).



Εικόνα 3.5: Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF [δικτυακή πηγή 13]

Το αναλυόμενο δείγμα, αφού κονιοποιηθεί και διαμορφωθεί με τη βοήθεια υδραυλικής πρέσας σε δισκίο, βομβαρδίζεται με ακτίνες – X ειδικής λυχνίας Pd. Έτσι διεγείρεται και στη συνέχεια εκπέμπει ακτίνες-X των στοιχείων που το αποτελούν. 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.

3.1.5 Προσδιορισμός πορώδους και ειδικής επιφάνειας

Ο προσδιορισμός του πορώδους και της ειδικής επιφάνειας έγιναν με τη βοήθεια της συσκευής τύπου NOVA 2200 της εταιρίας Quanta chrome (βλ. Εικόνα 3.6), του εργαστηρίου Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Το πορώδες είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τον όγκο των διακένων, τον κενό χώρο δηλαδή εντός στερεών σωματιδίων, που δεν καταλαμβάνεται από στερεά υλικά. Χωρίζεται στο Μακροπορώδες (για διάμετρο πόρων >500 Å), στο Μεσοπορώδες (για διάμετρο πόρων 20-500 Å) και στο Μικροπορώδες (για διάμετρο πόρων <20 Å).

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του ολικού όγκου των πόρων και της μέσης διαμέτρου των πόρων είναι η BJH (Barrett, Joyner, Halenda), η οποία υπολογίζει το ποσοστό του αερίου που απορροφάται από το υλικό υποθέτοντας πως όλοι οι πόροι του υλικού είναι γεμάτοι με αέριο άζωτο. Οι υπολογιστικές μέθοδοι, όπως η BJH, επιτρέπουν τον υπολογισμό του μεγέθους των πόρων από τις πιέσεις ισορροπίας του αερίου. Επομένως, μπορούν να παραχθούν οι πειραματικές καμπύλες (ή οι ισόθερμες), που συνδέουν τους προσροφημένους όγκους του αερίου, με τις σχετικές πιέσεις κορεσμού στην ισορροπία, και να μετατραπούν σε αθροιστικές ή διαφορικές κατανομές μεγέθους πόρων.

Καθώς οι πιέσεις ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας πλησιάζουν τον κορεσμό, οι πόροι γεμίζουν τελείως με αυτήν. Γνωρίζοντας την πυκνότητα της προσροφημένης ουσίας, μπορούμε να υπολογίσουμε τον όγκο που καταλαμβάνει και συνεπώς το συνολικό όγκο των πόρων του δείγματος. Εάν κάποιος σε αυτή τη φάση αντιστρέψει τη διαδικασία προσρόφησης, με σταδιακή απόσυρση συγκεκριμένης ποσότητας αερίου από το σύστημα, είναι σε θέση να δημιουργήσει τις ισόθερμες εκρόφησης. Οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης σπάνια επικαλύπτουν η μια την άλλη. Η προκύπτουσα υστέρηση οδηγεί σε μορφές ισόθερμων, που μπορούν μηχανιστικά να συσχετιστούν με εκείνες που αναμένονται από ειδικές μορφές πόρων.

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας έγινε με τη μέθοδο της προσρόφησης αερίων (B.E.T). Για τη συγκεκριμένη ανάλυση, ποσότητα δείγματος της τάξεως των mgs ξηράνθηκε για 10-12 ώρες στους 100°C και στη συνέχεια, αφού εισήχθη στο κατάλληλο 'κελί', ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό και τοποθετήθηκε στη συσκευή. Πριν πραγματοποιηθεί το πείραμα προσρόφησης, η στερεή επιφάνεια θα πρέπει να απελευθερωθεί από τους διάφορους μολυσματικούς παράγοντες. Ο καθαρισμός της επιφάνειας (εξαέρωση) πραγματοποιείται με την τοποθέτηση του δείγματος στο 'κελί' και τη θέρμανσή του, υπό κενό ή με ροή αερίου, για χρονικό διάστημα 12 ωρών. Στα συγκεκριμένα πειράματα, οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό κενό. Μόλις το δείγμα καθαριστεί, αποκαθίσταται σε μια σταθερή θερμοκρασία με τη βοήθεια ενός εξωτερικού λουτρού (υγρού αζώτου). Κατόπιν, μικρά ποσά αέριου αζώτου (προσροφούμενο υλικό) εισάγονται βαθμηδόν στον εκκενωθέντα θάλαμο του δείγματος. Τα μόρια του αερίου που προσκολλώνται στην επιφάνεια του στερεού (προσροφητικό υλικό) καλούνται προσροφημένα και τείνουν να σχηματίσουν ένα λεπτό στρώμα που καλύπτει ολόκληρη την προσροφητική επιφάνεια. Η ειδική επιφάνεια του δείγματος μπορεί να μετρηθεί από την απορρόφηση του αερίου αζώτου που γίνεται πάνω στην επιφάνεια των κόκκων. Ο ισοδύναμος όγκος του προσροφούμενου αερίου που χρειάζεται για να σχηματιστεί ένα μόνο στρώμα μορίων πάνω στην επιφάνεια του στερεού συμβολίζεται με V_m και οι Braunauer, Emmett και Teller (B.E.T.) έδωσαν την εξίσωση που συνδέει την πίεση με τον όγκο του απορροφούμενου αερίου:

$$\frac{P}{V(P-P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\frac{P}{P_0}$$

Όπου C=σταθερά και V ο όγκος του αερίου που απορροφάται σε πίεση P και θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών του υγρού αερίου είναι P_0. Ο όγκος του προσροφούμενου αερίου είναι μεγαλύτερος όσο μικραίνει η θερμοκρασία.

Σε ένα διάγραμμα του $P/V(P_0-P)$ συναρτήσει του P/P_0, η παραπάνω εξίσωση είναι μια ευθεία γραμμή που τέμνει τον κατακόρυφο άξονα στο $1/V_mC$ και έχει κλίση $(C-1)/V_m$. Από αυτά υπολογίζουμε τα V_m και C.Τέλος, η ειδική επιφάνεια ss_w υπολογίζεται από την εξίσωση (Ηλ. Σταμπολιάδης, Μηχανική των τεμαχιδίων, Μάιος 2008):

$$ss_w = \frac{N * \sigma * V_m}{M_v * W}$$

Όπου N= ο αριθμός Avogadro = $6.023*10^{23}$ μόρια/mole

σ= το εμβαδόν επιφανείας που καταλαμβάνει ένα μόριο απορροφούμενου αερίου (για το άζωτο $\sigma=16,2*10^{-20}$ m^2)

V_m= ο όγκος μονού στρώματος (ml)

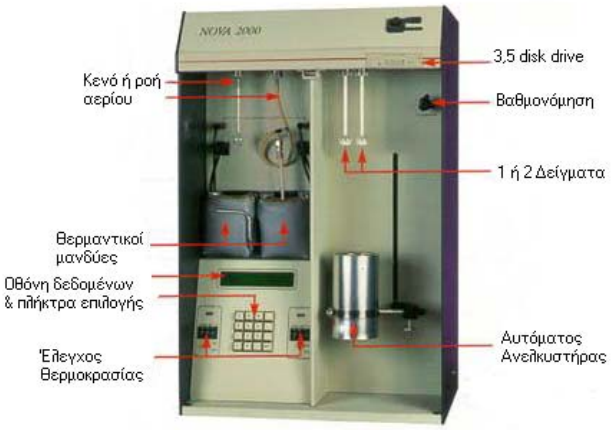
M_v= γραμμομοριακός όγκος = 22,410ml

W= βάρος δείγματος (g)

Για την απορρόφηση του αζώτου, η εξίσωση απλοποιείται:

$$ss_w = \frac{4{,}35 * V_m}{W}$$

Η συνεχής προσθήκη μορίων αερίου πέρα του μονοστρωματικού σχηματισμού, οδηγεί στη βαθμιαία συσσώρευση πολλαπλών στρωμάτων (multilayers). Η τελευταία διαδικασία έχει περιγραφεί επαρκώς από την εξίσωση Kelvin, που ποσοτικοποιεί την αναλογικότητα μεταξύ της κατάλοιπης πίεσης του αερίου και του μεγέθους των τριχοειδών που είναι ικανά να συμπυκνώσουν το αέριο.



Εικόνα 3.6: Συσκευή NOVA 2200

3.2 Θερμοβαρυτική ανάλυση

3.2.1 Περιγραφή εξοπλισμού

Η βασική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων πυρόλυσης και αεριοποίησης ήταν ένας θερμοζυγός ακριβείας, τύπου TGA 6, της εταιρίας Perkin Elmer (Εικόνα 3.7). Η συσκευή αυτή καταγράφει τη μεταβολή της μάζας του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή/και του χρόνου.

Εικόνα 3.7: Θερμοζυγός TGA-6

Τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται ο θερμοζυγός είναι το σύστημα θέρμανσης, το σύστημα ψύξης, το σύστημα μέτρησης σήματος και το σύστημα παροχής ισχύος.

Το σύστημα θέρμανσης αποτελείται από τη βασική κατασκευή και το σύστημα θερμοκρασιακού ελέγχου. Η βασική κατασκευή αποτελείται από ένα κυλινδρικό αλουμινένιο φούρνο, περιμετρικά του οποίου υπάρχουν περί τις 20 οπές. Γύρω από το φούρνο είναι τυλιγμένη μια επιμήκης ηλεκτρική αντίσταση. Το σύρμα, το οποίο διέρχεται μέσω των οπών, είναι τυλιγμένο με τέτοιο τρόπο ώστε να εξουδετερώνει το μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται από τα ρεύματα που το διαρρέουν. Η θερμοκρασιακή κλίμακα λειτουργίας του φούρνου είναι 0-1000°C με ακρίβεια 2°C και ο ρυθμός θέρμανσης κυμαίνεται από 0 έως 100°C/min.

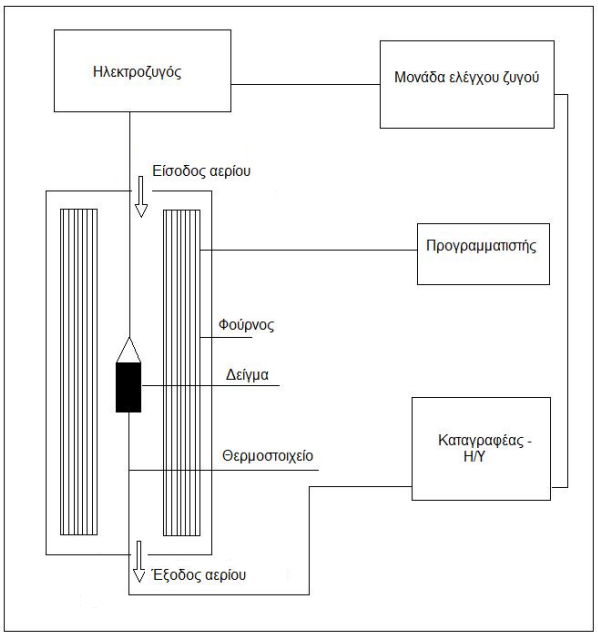
Το σύστημα θερμοκρασιακού ελέγχου (ή αλλιώς θερμοστοιχείο) αποτελείται από έναν αισθητήρα χρωμίου/αλουμινίου και βρίσκεται στο εσωτερικό του φούρνου, τοποθετημένο σε μία από τις οπές.

Ολόκληρη η παραπάνω διάταξη περιβάλλεται από σύστημα αυτόματης ψύξης, το οποίο αποτελείται από σωλήνα που περιελίσσεται γύρω από το φούρνο χρησιμοποιώντας νερό ως ψυκτικό μέσο. Κατά τη διαδικασία της αυτόματης ψύξης, ενεργοποιείται μια αντλία που μεταφέρει ψυχρό νερό μέσω του κυκλώματος ψύξης και ψύχει τη διάταξη.

Όλο το σύστημα είναι θερμικά μονωμένο και συνδέεται με το σύστημα μέτρησης σήματος. Το σύστημα μέτρησης σήματος αποτελείται από έναν ηλεκτρονικό μικροζυγό. Η θέση του ζυγού μπορεί να προσδιοριστεί από μια διαφορική φωτοδίοδο και διατηρείται στη μηδενική θέση από ένα ρεύμα που διέρχεται από έναν ηλεκτρομαγνήτη, άμεσα συνδεδεμένο με τη μία πλευρά του ζυγού, ο οποίος εμπεριέχει ένα πυρήνα από μαλακό σίδηρο. Αν τοποθετηθεί βάρος στο ζυγό, τότε οι μεταβολές στο ηλεκτρικό ρεύμα αντανακλούν μεταβολές στο βάρος που δέχεται ο ζυγός. Αυτές οι μεταβολές ανιχνεύονται από ένα υπερευαίσθητο γαλβανόμετρο. Η θέση μηδενισμού του ζυγού προσδιορίζεται από την τοποθέτηση ενός αντίβαρου στην αντίθετη πλευρά του άξονα του ζυγού. Το σήμα που προκύπτει από την καταμέτρηση υφίσταται ενίσχυση και επεξεργασία και καταλήγει σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου και καταγράφεται. Ο υπολογιστής χρησιμοποιείται τόσο για τον έλεγχο λειτουργίας όσο και για τη διαχείριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τη βοήθεια λογισμικού (Pyris, της Perkin Elmer).

Τα αέρια που εισέρχονται στο θερμοζυγό μπορεί να είναι αέρας, άζωτο, ευγενές αέριο (ήλιο, αργό) ή άλλα αέρια, ανάλογα με το είδος της αντίδρασης που θέλουμε να λάβει χώρα. Στα συγκεκριμένα πειράματα αεριοποίησης, διοξείδιο του άνθρακα θα ρέει μέσα από το θερμοζυγό. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και μείγματα αερίων. Για την απομάκρυνση των απαερίων που παράγονται κατά την αντίδραση, χρησιμοποιείται μια ακόμα δίοδος αερίου ηλίου. Η θέρμανση του δείγματος γίνεται με συνδυασμό ακτινοβολίας και βεβιασμένης κυκλοφορίας (μέσω του φέροντος αερίου που διασχίζει τον χώρο).

Ολόκληρο το σύστημα που περιγράφτηκε, παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 3.8.



Εικόνα 3.8: Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής του θερμοζυγού

3.2.2 Πειραματική διαδικασία

Προκειμένου να λάβουν χώρα τα πειράματα της θερμοβαρυτικής ανάλυσης, λήφθησαν αντιπροσωπευτικά δείγματα κοκκομετρίας -250μm. Τα δείγματα αυτά υπέστησαν πυρόλυση και στη συνέχεια αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα σε συνθήκες που περιγράφονται παρακάτω.

Για την εκτέλεση των πειραμάτων της πυρόλυσης με χρήση του θερμοζυγού πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες φάσεις:

- ✓ Τοποθέτηση της άδειας κεραμικής κάψας μέσα στο φούρνο και μηδενισμός του ηλεκτρονικού μικροζυγού
- ✓ Τοποθέτηση μιας ποσότητας (25mg περίπου για τα οργανικά και τη λυματολάσπη και 15mg για το χαρτί) στην κάψα και ζύγιση του δείγματος
- ✓ Προγραμματισμός της μονάδας ελέγχου του θερμοζυγού με τις κατάλληλες παραμέτρους του πειράματος, που περιλαμβάνουν την αρχική θερμοκρασία, το ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας, την τελική θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής στη θερμοκρασία αντίδρασης
- ✓ Εισαγωγή αερίου ηλίου, με ροή 30 ml/min και έναρξη της διαδικασίας θέρμανσης του δείγματος που περιελάμβανε τα εξής στάδια:
    - Θέρμανση από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 950 ^{o}C με ρυθμό 10 ^{o}C/ min
    - Παραμονή του δείγματος στους 950 ^{o}C για 10 λεπτά
    - Ψύξη του δείγματος και επαναφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

Για την εκτέλεση των πειραμάτων αεριοποίησης ακολουθήθηκαν τα εξής:

- ✓ Διέλευση διοξειδίου του άνθρακα με ροή 25 ml/min για 20 περίπου λεπτά πριν την έναρξη του πειράματος, για την απομάκρυνση τυχόν άλλου εναπομείναντος αερίου (π.χ. ηλίου)

- ✓ Τοποθέτηση της άδειας κεραμικής κάψας μέσα στο φούρνο και μηδενισμός του ηλεκτρονικού μικροζυγού

- ✓ Τοποθέτηση μιας ποσότητας του προϊόντος της πυρόλυσης στην κάψα (σκέτο ή αναμεμιγμένο με καταλύτη) και ζύγιση του δείγματος

- ✓ Προγραμματισμός της μονάδας ελέγχου του θερμοζυγού με τις κατάλληλες παραμέτρους του πειράματος, που περιλαμβάνουν την αρχική θερμοκρασία, το ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας, την τελική θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής στη θερμοκρασία αντίδρασης

- ✓ Έναρξη θέρμανσης του δείγματος που περιελάμβανε τα εξής στάδια:
    - Θέρμανση από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους 950 ^{o}C με ρυθμό 10 ^{o}C/min
    - Παραμονή του δείγματος σε αυτή τη θερμοκρασία για 10 λεπτά
    - Ψύξη του δείγματος υπό ροή ηλίου και επαναφορά του σε θερμοκρασία 25 ^{o}C

3.2.3 Μεθοδολογία

Σημαντικό ρόλο στα πειράματα παίζει η κοκκομετρία του δείγματος, προκειμένου να αποφευχθούν φαινόμενα διάχυσης τα οποία μπορεί να επηρεάσουν τον ρυθμό της αντίδρασης. Ο ρυθμός της αντίδρασης όμως φαίνεται να είναι ανεξάρτητος του μεγέθους του δείγματος για δείγματα μικρότερα από 0,65mm και αρχικές μάζες μικρότερες του 1,0 gr (Lee; 1996). Έχει επίσης διατυπωθεί η άποψη ότι η αντίδραση εξανθρακώματος-CO_2 ελέγχεται συνήθως από τη χημική αντίδραση για μέγεθος σωματιδίων μικρότερο των 0,5mm σε θερμοκρασίες αντίδρασης μικρότερες από 1000°C (Wen; 1978), ενώ έχει εξακριβωθεί ότι η χημική αντίδραση ελέγχει το ρυθμό της ολικής αντίδρασης για μέγεθος σωματιδίων μικρότερο του 1,0 mm στους 900°C (Kwon; 1988). Τέλος, μικρές μάζες δείγματος (20-25mg), αραιά διανεμημένες στην κάψα και με μέγεθος σωματιδίων -250μm βρέθηκαν να είναι κατάλληλες για να χρησιμοποιηθούν στα πειράματα ώστε να περιοριστεί η επίδραση τυχόν παράπλευρων αντιδράσεων και η μεταφορά μάζας και ενέργειας (D. Vamvuka; 2009). Δεδομένου λοιπόν ότι οι ποσότητες που εισάγονται στην κάψα του θερμοζυγού είναι της τάξης των mg, απαραίτητη ήταν η επίτευξη μιας μικρής κοκκομετρίας και προτιμήθηκε εκείνη των -250 μm.

Προκειμένου να προσδιοριστούν αρχικά οι βέλτιστες συνθήκες αεριοποίησης του εκάστοτε δείγματος, έγιναν πειράματα στα οποία μελετήθηκε η επίδραση του ρυθμού θέρμανσης, καθώς και του καθενός καταλύτη σε κάθε δείγμα. Στα πειράματα αυτά, ο ρυθμός θέρμανσης έλαβε τις τιμές των 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 50°C/min και 100°C/min. Για την αποφυγή φαινομένων μεταφοράς θερμότητας,

πρέπει να εφαρμόζονται σχετικά χαμηλοί ρυθμοί θέρμανσης (5-20°C/min) και να χρησιμοποιούνται μικρές ποσότητες δείγματος (Khalil; 2009). Ως πλέον κατάλληλος ρυθμός για κινητικές μελέτες θεωρείται εκείνος των 10°C/min και για το λόγο αυτό προτιμήθηκε για τα πειράματα αεριοποίησης που εξετάστηκαν. Άλλωστε, ένας γενικά χαμηλός ρυθμός θέρμανσης αποτρέπει το σχηματισμό CO μέσω της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard.

Έγιναν επίσης πειράματα στα οποία μελετήθηκε η ποσοστιαία επίδραση του εκάστοτε καταλύτη στη θερμοκρασία και το ρυθμό της αντίδρασης. Το ποσοστό του καταλύτη πήρε τις τιμές του 5%, 10% και 20% κ.β. και έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων. Με κριτήριο τη χαμηλή θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αντίδρασης, τον όσο το δυνατόν υψηλότερο ρυθμό αντίδρασης και την μεγαλύτερη ποσοστιαία έκλυση CO και λαμβάνοντας υπόψη ότι η ποσότητα του καταλύτη στο μίγμα πρέπει να δώσει καλή απόδοση και να είναι ταυτόχρονα η ελάχιστη δυνατή για οικονομικούς λόγους, προτιμήθηκε η αναλογία καταλύτη 10% κ.β. στη μάζα του μίγματος.

Κεφάλαιο 4

Κινητική Ανάλυση

4. Κινητική ανάλυση

4.1 Μαθηματικό μοντέλο

Η κινητική ανάλυση της αεριοποίησης των δειγμάτων βιομάζας είναι εξαιρετικά πολύπλοκη, καθώς περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Το εγχείρημα της μοντελοποίησης της αεριοποίησης περικλείει δυσκολίες που συνδέονται με τη σύσταση και τη δομή των δειγμάτων, την ετερογένεια των σωματιδίων, τον μεγάλο αριθμό προϊόντων ενώσεων και ενδιαμέσων, την παρουσία δευτερογενών αντιδράσεων και την εξάρτηση των αποτελεσμάτων από τις πειραματικές συνθήκες. Για την απλοποίηση της ανάλυσης, θεωρούμε ότι κατά την αεριοποίηση του εξανθρακώματος η κύρια αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η αντίδραση Boudouard.

Για N αντιδράσεις, η συνολική μετατροπή της μάζας και ο συνολικός ρυθμός μετατροπής της μάζας περιγράφεται ως εξής (Βάμβουκα; 2008):

$$m = 1 - \sum_i c_i \, a_i$$

$$-\frac{dm}{dt} = \sum_i c_i \frac{da_i}{dt} \qquad i = 1, 2, 3, \dots, N$$

Και θεωρώντας ότι οι αντιδράσεις αυτές είναι n-οστής τάξης:

$$\frac{dm_i}{dt} = k_i (m_i - m_{char\,i})^n$$

όπου $\frac{dm}{dt}$: ο ρυθμός απώλειας μάζας

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

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

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

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

$m_{char,\,i}$ = η τελική μάζα του εξανθρακώματος του συστατικού i

$\mathrm{ki} = \mathrm{A_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$ όπου A_i: προεκθετικός παράγοντας και E_i: η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης

Τα συστατικά αποσυντίθενται ξεχωριστά σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{da_i}{dt} = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)(1-a_i)^{n_i}$$

όπου A = ο προεκθετικός παράγοντας

E = η ενέργεια ενεργοποίησης

R = η παγκόσμια σταθερά των αερίων

T = η θερμοκρασία

n_i = η τάξη της αντίδρασης i, όπου i=1,…, N-1

Θεωρώντας μόνο την τελευταία αντίδραση που λαμβάνει χώρα ως εκείνη που περιγράφει την αεριοποίηση του εξανθρακώματος, τότε ο ρυθμός αεριοποίησης περιγράφεται από την εξίσωση:

$$r_c = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) P_{CO_2}{}^{\nu}(1-\alpha_i)^{n_N}$$

Όπου A: προεκθετικός παράγοντας, E_α: η ενέργεια ενεργοποίησης, R: η παγκόσμια σταθερά αερίων n_i: η τάξη της αντίδρασης όσον αναφορά στην μετατροπή του εξανθρακώματος και ν: η τάξη της αντίδρασης όσον αναφορά στην μερική πίεση του CO_2.

4.2 Υπολογισμός κινητικών παραμέτρων

Ο υπολογισμός των κινητικών παραμέτρων έγινε χρησιμοποιώντας δύο προγράμματα και παραλληλίζοντας τα αποτελέσματα του καθενός. Ο υπολογισμός έγινε σε περιβάλλον Microsoft Office Excel χρησιμοποιώντας τον κώδικα ελαχιστοποίησης Solver καθώς και με τη βοήθεια του εμπορικού πακέτου Netzsch Kinetics. Υπολογίστηκαν παράμετροι όπως η τάξη της αντίδρασης, η συνεισφορά της καθεμιάς στη συνολική και η ενέργεια ενεργοποίησής της, ανάλογα με τον ρυθμό θέρμανσης και τον καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε κάθε φορά.

Στόχος της μοντελοποίησης είναι η εύρεση των βέλτιστων τιμών για τις παραμέτρους A, E_α, c, n και η ελαχιστοποίηση του σφάλματος μεταξύ των πειραματικών και των υπολογιστικών τιμών, η μαθηματική έκφραση της οποίας είναι η εξής:

$$\text{Objective Function (O.F.)} = \sum\left[\left(\left(\frac{dm}{dt}\right)^{calc} - \left(\frac{dm}{dt}\right)^{exp}\right)^2\right] \rightarrow min$$

Για την ανάλυση των θερμογραφημάτων απαιτείται μια ομάδα αρχικών τιμών E_0, A, c και n για κάθε μια από τις μερικές αντιδράσεις, οι οποίες αναλύθηκαν στην αρχή ξεχωριστά. Επειδή πρόκειται για ένα πολυπαραμετρικό πρόβλημα βελτιστοποίησης πολλών παραμέτρων, με μια O.F. με πολλά ελάχιστα, η καλή εκτίμηση των αρχικών τιμών παίζει πολύ σημαντικό ρόλο προκειμένου να εξασφαλιστεί η σύγκλιση του αλγορίθμου.

Εξετάζοντας το προφίλ της αντίδρασης αεριοποίησης DTG, αναζητούνται περιοχές (θερμοκρασιακά εύρη) όπου εμφανίζονται ώμοι ή κυρτώσεις. Στις περιοχές αυτές γίνεται η υπόθεση ότι λαμβάνει χώρα μερική αντίδραση η οποία είναι και η μόνη που πραγματοποιείται. Στο θερμοκρασιακό εύρος που κυριαρχεί κάθε αντίδραση, υπολογίζουμε με παλινδρόμηση τις τιμές E_i και A_i από την κλίση και την αποτέμνουσα της βέλτιστης ευθείας στην οποία προσαρμόζονται τα πειραματικά δεδομένα ανηγμένα στους άξονες. Η διαδικασία αυτή εφαρμόζεται ομοίως για όλες τις περιοχές που παρατηρούνται ώμοι ή κορυφές.

Στη συνέχεια, οι μερικές αντιδράσεις προστίθενται ώστε το σύνολό τους να συνθέσει το συνολικό θερμογράφημα DTG. Κατόπιν, συγκρίνεται το θερμογράφημα που προκύπτει με το αντίστοιχο πειραματικό.

Κεφάλαιο 5

Αποτελέσματα και σχόλια

5. Αποτελέσματα και Σχόλια

5.1 Χαρακτηρισμός αρχικών δειγμάτων

- Προσεγγιστική ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1:

Πίνακας 5.1: Προσεγγιστική ανάλυση αρχικών δειγμάτων

Δείγμα	Υγρασία (%)	Πτητικά (% επί ξηρού)	Μόνιμος Άνθρακας (% επί ξηρού)	Τέφρα (% επί ξηρού)
Οργανικά ΑΣΑ	56	62	9	29
Λυματολάσπη	86.5	73	2	25
Χαρτί	5.7	75	11	14

Από τα αποτελέσματα φαίνεται ξεκάθαρα το υψηλό ποσοστό υγρασίας της λυματολάσπης, παρά το γεγονός ότι είχε ήδη υποστεί πάχυνση και ξήρανση στις εγκαταστάσεις του βιολογικού καθαρισμού. Υψηλό είναι και το ποσοστό υγρασίας των οργανικών υπολειμμάτων, οπότε η προξήρανση των δειγμάτων κρίνεται απαραίτητη. Τα πτητικά συστατικά επίσης κινούνται σε υψηλά ποσοστά, κάτι που διαφαινόταν και από τη βιβλιογραφία, με το χαρτί να παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή (75%).

- Στοιχειακή ανάλυση

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2:

Πίνακας 5.2: Στοιχειακή ανάλυση αρχικών δειγμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	Τέφρα (% επί ξηρού)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	HHV (kcal/kg)
Οργανικά ΑΣΑ	29	30.3	3.4	1.4	0.05	35.8	2700
Λυματολάσπη	25	40.3	6.2	4.9	1.98	21.8	4400
Χαρτί	14	38.3	4.1	0.2	0.03	43.3	3400

Το ποσοστό του συνολικού C και H είναι συγκρίσιμο για όλα τα δείγματα και ποικίλλει από 30-40% και 3-6% αντίστοιχα. Εντούτοις, η λυματολάσπη περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό N και S σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα, γεγονός που δικαιολογείται απόλυτα λόγω της προέλευσης του δείγματος. Μεγαλύτερο ποσοστό τέφρας έδωσαν τα οργανικά υπολείμματα και μικρότερο το χαρτί. Ενδιαφέροντα είναι τα αποτελέσματα όσον αναφορά στη θερμογόνο δύναμη των δειγμάτων. Η λυματολάσπη παρουσιάζει το υψηλότερο HHV σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα (η βιβλιογραφία δίνει το εύρος 2300-5500 kcal/kg) λόγω της υψηλότερης

περιεκτικότητας σε άνθρακα και υδρογόνο και της χαμηλότερης περιεκτικότητας σε οξυγόνο. Ακολουθεί το χαρτί (με 3400 kcal/kg) και τέλος τα οργανικά υπολείμματα με HHV που έφτασε τα 2700 kcal/kg.

- Χημική ανάλυση τέφρας

Η περιεκτικότητα στα κύρια οξείδια, στις τέφρες των δειγμάτων που προέκυψαν ύστερα από καύση στους 600°C, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3 που ακολουθεί.

Από τη χημική ανάλυση της τέφρας διαπιστώνεται ότι και τα τρία δείγματα έχουν υψηλά ποσοστά οξειδίων ασβεστίου και πυριτίου. Πιο αναλυτικά, τα οργανικά απορρίμματα έχουν υψηλά ποσοστά οξειδίων του ασβεστίου, του πυριτίου και του θείου, η λυματολάσπη του ασβεστίου, του πυριτίου, του σιδήρου και του φωσφόρου και το χαρτί του ασβεστίου και του πυριτίου. Στη λυματολάσπη μετρήθηκαν υψηλά ποσοστά οξειδίων του φωσφόρου και του σιδήρου. Οι μεγάλες ποσότητες ανόργανου φωσφόρου στο λύμα προέρχονται από τη διάσπαση των πρωτεϊνών κατά τον μεταβολισμό, ενώ το υψηλό ποσοστό οξειδίου του σιδήρου μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι στη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων γίνεται προσθήκη σιδήρου για τη βελτίωση της αφυδατοσιμότητας της ιλύος (από προσωπική πληροφόρηση).

Πίνακας 5.3: Κύρια οξείδια στις τέφρες των δειγμάτων

Κύρια οξείδια (%) / Δείγμα	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	P_2O_5	SO_3	K_2O	Fe_2O_3	Na_2O	MnO	MgO	CaO	**Απώλεια πύρωσης (1050^oC)**
Οργανικά ΑΣΑ	14.2	0.8	2.7	2.6	8.8	4.9	3.2	0.55	0.03	3.9	53.2	24
Λυματολάσπη	22.7	1.6	7.1	16.4	6.0	3.2	12.0	0.32	0.08	4.1	33.1	8.5
Χαρτί	20.5	0.8	7.1	0.6	4.0	0.6	1.0	0.42	0.01	3.0	46.7	26

- Προσδιορισμός πορώδους και ειδικής επιφάνειας

Στον παρακάτω Πίνακα 5.4 παρουσιάζονται οι τιμές της διαμέτρου των πόρων, της ειδικής επιφάνειας καθώς και του ολικού όγκου των πόρων.

Πίνακας 5.4: Πορώδες και ειδική επιφάνεια δειγμάτων

	Αρχικά δείγματα			**Πυρολυμένα δείγματα**			**Αεριοποιημένα δείγματα**		
Μέτρηση/ δείγμα	**Οργ. ΑΣΑ**	**Λύμα**	**Χαρτί**	**Οργ. ΑΣΑ**	**Λύμα**	**Χαρτί**	**Οργ. ΑΣΑ**	**Λύμα**	**Χαρτί**
Διάμετρος πόρων (Å)	148.3	156.9	126.5	35	40.6	33.6	81.9	118.3	43.3
Ειδική επιφάνεια (m^2/gr)	0.37	0.2	2.61	48.7	22.3	128.05	1.7	2.7	1.8
Ολικός όγκος πόρων $\times 10^2$ (cc/g)	0.14	0.08	0.82	4.25	2.27	10.75	0.35	0.8	0.2

Εύκολα μπορεί να διαπιστωθεί η δραματική μείωση της διαμέτρου των πόρων των πυρολυμένων δειγμάτων σε σχέση με τα αρχικά δείγματα. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την αύξηση της ειδικής επιφάνειας, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το μικροπορώδες των πόρων αυξήθηκε, σε αντίθεση με το μεσοπορώδες το οποίο μειώθηκε. Πιο συγκεκριμένα, η διάμετρος των πόρων των οργανικών ΑΣΑ μετά την πυρόλυση ήταν κατά 4 φορές μικρότερη, ενώ η ειδική επιφάνεια ήταν κατά 131 περίπου φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το αρχικό δείγμα. Η διάμετρος των πόρων του πυρολυμένου δείγματος της λυματολάσπης μειώθηκε κατά περίπου 4 φορές σε σχέση με το αρχικό δείγμα, ενώ η ειδική επιφάνειά του αυξήθηκε κατά 110 φορές. Για το χαρτί, η διάμετρος των πόρων του πυρολυμένου δείγματος ήταν κατά 3 περίπου φορές μικρότερη, ενώ η ειδική επιφάνεια ήταν κατά 49 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το αρχικό δείγμα. Αξιοσημείωτο είναι ότι παρόλο που το χαρτί είχε την μικρότερη αύξηση ειδικής επιφάνειας, εντούτοις η τιμή των 128.05m^2/gr είναι αρκετά υψηλή.

Μετά την αντίδραση της αεριοποίησης, τα δείγματα παρουσιάζουν μια αύξηση της διαμέτρου των πόρων, κι ως εκ τούτου μια μείωση της ειδικής επιφάνειας σε σχέση με τα πυρολυμένα δείγματα. Όσο για τον ολικό όγκο των πόρων, διαπιστώνεται ότι ακολουθεί τις αυξομειώσεις της ειδικής επιφάνειας και για τα τρία δείγματα.

5.2 Χαρακτηριστικά θερμικής ανάλυσης των μεμονωμένων δειγμάτων

5.2.1 Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης των δειγμάτων

Οι πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζουν τα χαρακτηριστικά αεριοποίησης των υπό μελέτη δειγμάτων χωρίς τη χρήση καταλυτών. Από τον Πίνακα 5.5 παρατηρείται ότι η αεριοποίηση των οργανικών ΑΣΑ άρχισε μετά τους 450°C για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης, ενώ η αρχική θερμοκρασία της αντίδρασης αυξάνεται αυξανομένου του ρυθμού θέρμανσης. Ο υψηλότερος μέγιστος ρυθμός αντίδρασης παρατηρήθηκε για ρυθμό θέρμανσης 100°C/min σε θερμοκρασία 885°C και η θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού αντίδρασης κυμάνθηκε από τους 876 έως τους 890°C χωρίς να παρουσιάσει μεγάλες διαφορές για τους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης. Όσο για την έκλυση CO, ο ρυθμός θέρμανσης δεν φαίνεται να επηρεάζει κατά πολύ την ποσοστιαία τιμή του.

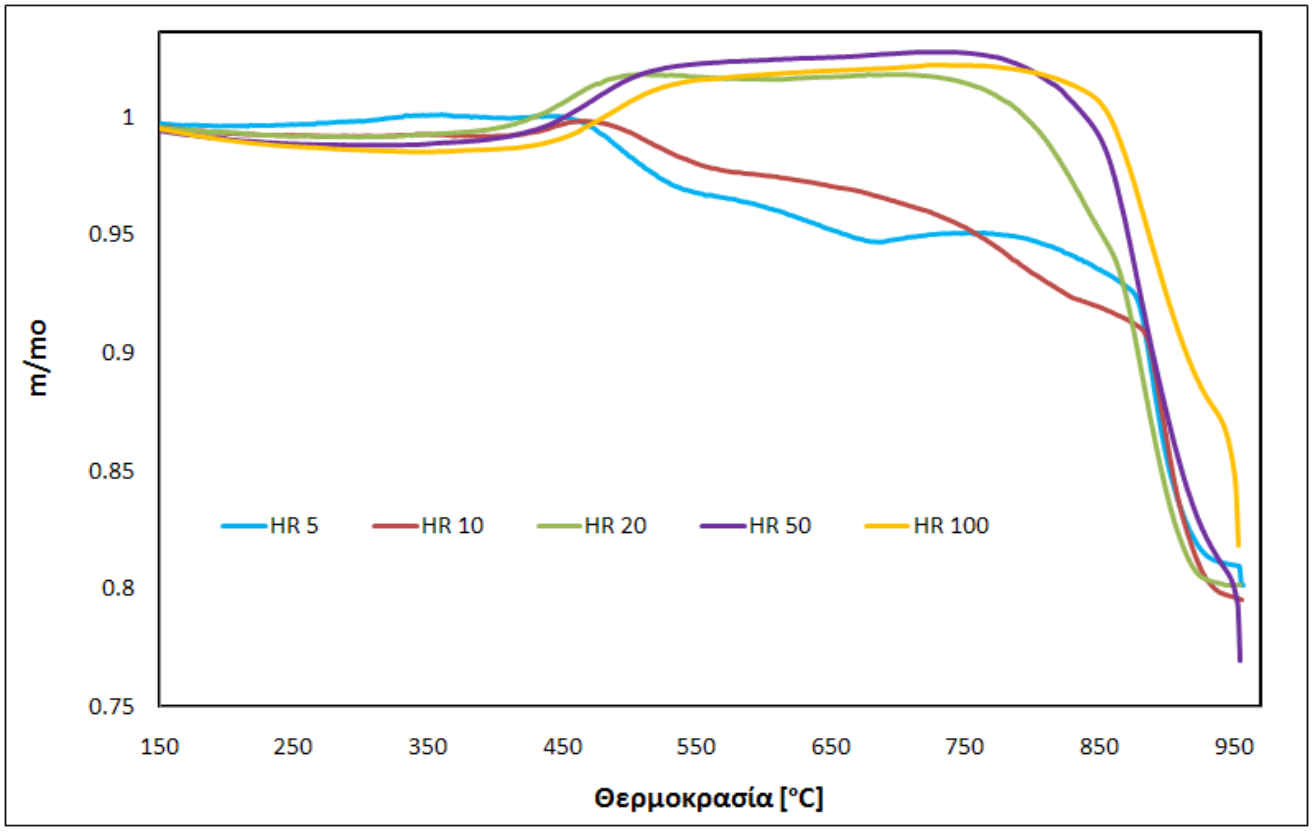
Τον Πίνακα 5.5 ακολουθούν τα συγκριτικά προφίλ TG/DTG της αεριοποίησης των οργανικών ΑΣΑ για τους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης (HR) που εφαρμόστηκαν (Διαγράμματα 5.1 & 5.2).

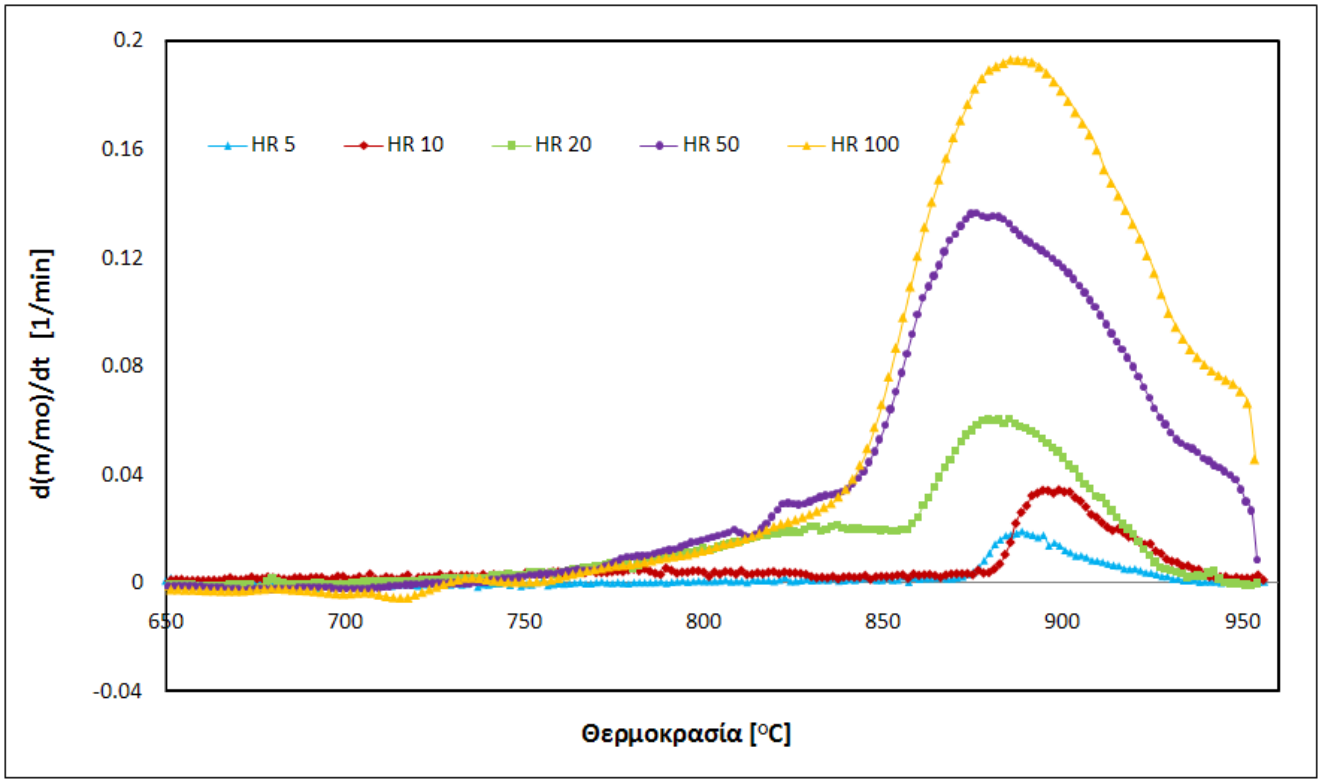
Από το TG διάγραμμα παρατηρείται ότι για τους χαμηλότερους ρυθμούς θέρμανσης (5 και 10°C/min) η απώλεια μάζας του δείγματος ξεκινά πολύ νωρίτερα και ομαλότερα σε σχέση με τους υπόλοιπους ρυθμούς. Αντίθετα, παρατηρείται μια αύξηση της μάζας του δείγματος για ρυθμούς θέρμανσης 20, 50 και 100°C/min γύρω στους 450°C/min. Φαίνεται λοιπόν πως υπήρξε σχηματισμός μιας ουσίας, που επιφέρει αλλαγή στην καταγραφή της μάζας του δείγματος από το θερμοζυγό. Ο καθορισμός των παραγόμενων ουσιών θα ήταν δυνατός με περαιτέρω ανάλυση των προϊόντων της αεριοποίησης.

Από το DTG διάγραμμα παρατηρείται ότι η θέση των κορυφών των καμπύλων παραμένει σχετικά σταθερή, αλλά αλλάζει το ύψος τους. Για ρυθμό θέρμανσης 100°C/min επιτυγχάνεται ο υψηλότερος μέγιστος ρυθμός αντίδρασης και σχηματίζεται η υψηλότερη κορυφή. Λαμβάνοντας υπ' όψη ότι το ύψος της κορυφής είναι ανάλογο της αντιδραστικότητας ενώ η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο ύψος της κορυφής είναι αντιστρόφως ανάλογη της αντιδραστικότητας (Vamvuka; 2003), συμπεραίνεται ότι εφαρμόζοντας ρυθμό θέρμανσης 100°C/min, το δείγμα των οργανικών ΑΣΑ είναι περισσότερο αντιδραστικό σε σύγκριση με τους υπόλοιπους ρυθμούς.

Πίνακας 5.5: Χαρακτηριστικά αεριοποίησης των οργανικών ΑΣΑ

Ρυθμός θέρμανσης (^{o}C/min)	**Αρχική θερμοκρασία αντίδρασης (^{o}C)**	**Μέγιστος ρυθμός αντίδρασης $\times 10^2$ (min^{-1})**	**Θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αντίδρασης (^{o}C)**	**Έκλυση CO (% επί ξηρού, άνευ τέφρας)**
5	461	1.8	887	27
10	488	3.3	890	29
20	741	5.9	879	24
50	776	13.7	876	29
100	789	19.3	885	26





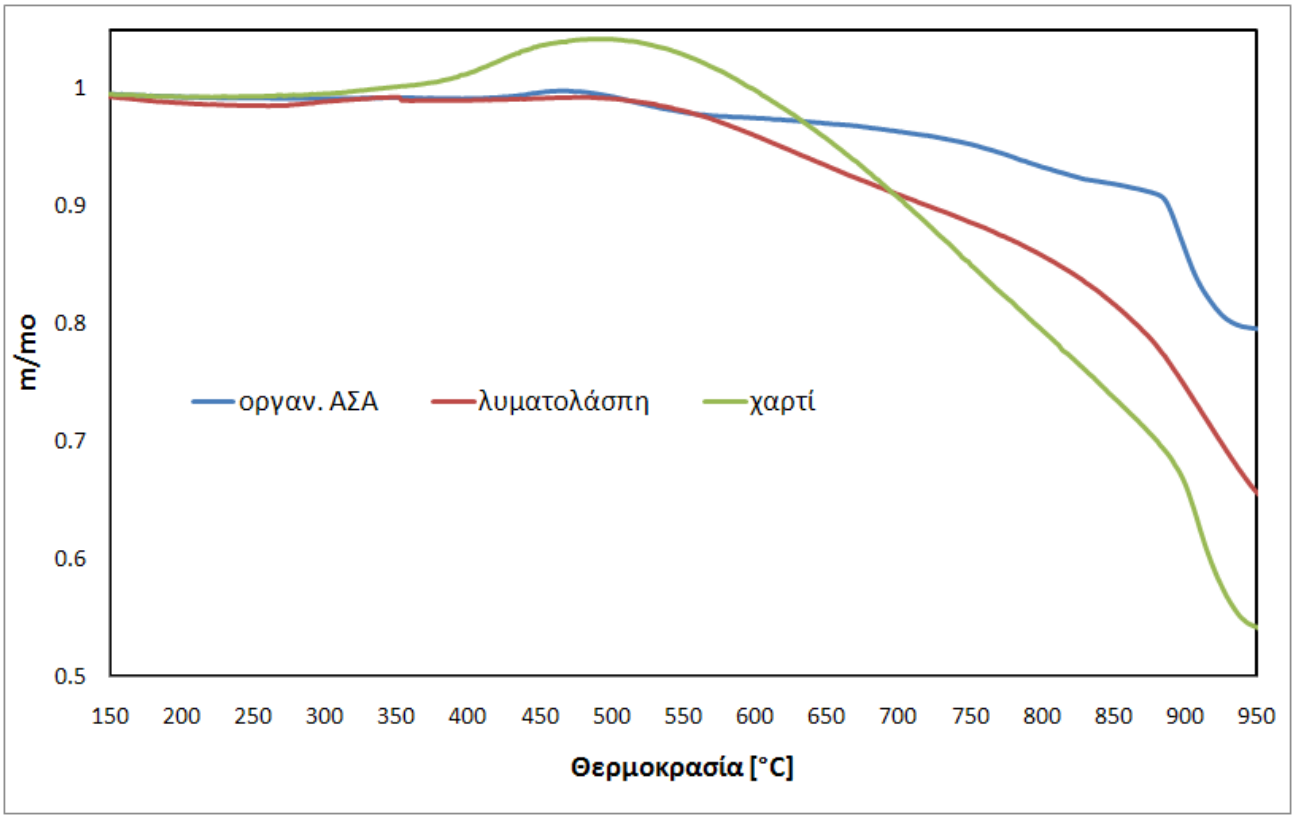
Διαγράμματα 5.1 & 5.2: Συγκριτικά προφίλ TG/DTG της αεριοποίησης οργανικών ΑΣΑ για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης

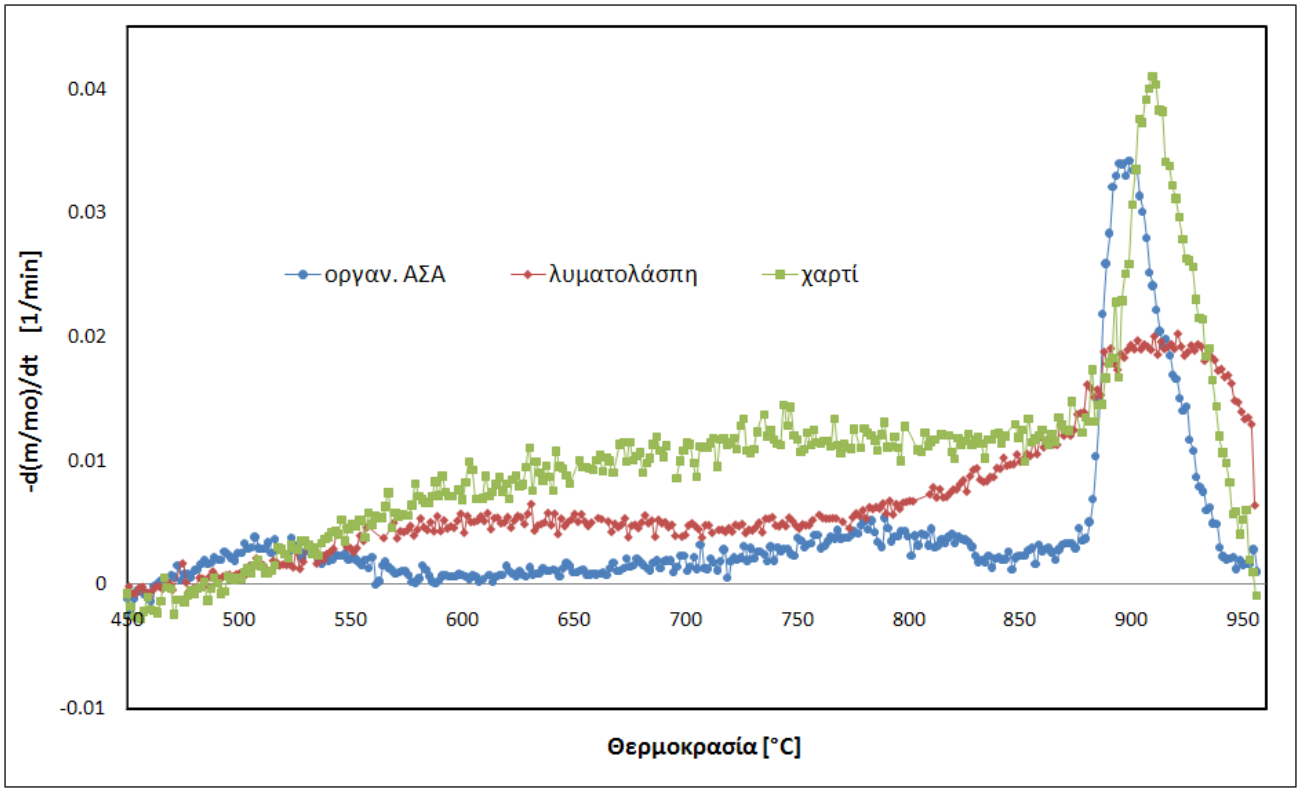
Όσο για τα υπόλοιπα δείγματα που μελετήθηκαν χωρίς τη χρήση καταλυτών και με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, τα χαρακτηριστικά αεριοποίησης φαίνονται στον Πίνακα 5.6. Για σύγκριση, παρατίθενται και τα χαρακτηριστικά αεριοποίησης των οργανικών ΑΣΑ του Πίνακα 5.5. Παρατηρείται ότι η αεριοποίηση της λυματολάσπης άρχισε στους 517°C, ενώ του χαρτιού στους 528°C, δηλαδή σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τα οργανικά ΑΣΑ. Το χαρτί παρουσίασε υψηλότερο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης, γεγονός που υποδηλώνει ότι ήταν το πιο αντιδραστικό δείγμα σε σύγκριση με τα άλλα δύο. Αυτό είχε διαφανεί ήδη από την μεγάλη τιμή ειδικής επιφάνειας που έλαβε το πυρολυμένο δείγμα του χαρτιού (128.05m^2/gr). Η θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού αντίδρασης κυμάνθηκε από τους 890 έως τους 914°C, ενώ η έκλυση CO από το χαρτί ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με εκείνη της λυματολάσπης και ακόμα μεγαλύτερη από εκείνη των οργανικών ΑΣΑ. Αυτό διαπιστώνεται και από το διάγραμμα TG (βλ. Διάγραμμα 5.3), όπου φαίνεται ότι το χαρτί έχει την μεγαλύτερη πτώση μάζας. Η ποσοστιαία έκλυση CO κατά την αεριοποίηση χαρτιού με CO_2 παρουσία καταλυτών έχει βρεθεί, σε προηγούμενη έρευνα, να φτάνει την τιμή του 30% (Jin; 2005).

Μετά τον Πίνακα 5.6, ακολουθούν τα συγκριτικά προφίλ TG/DTG της αεριοποίησης των τριών δειγμάτων που μελετήθηκαν απουσία καταλύτη με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min (Διαγράμματα 5.3 & 5.4).

Πίνακας 5.6: Χαρακτηριστικά αεριοποίησης των τριών δειγμάτων

Δείγμα	**Αρχική θερμοκρασία αντίδρασης (^{o}C)**	**Μέγιστος ρυθμός αντίδρασης $\times 10^2$ (min^{-1})**	**Θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αντίδρασης (^{o}C)**	**Έκλυση CO (% επί ξηρού, άνευ τέφρας)**
Οργανικά ΑΣΑ	445	3.2	890	29
Λυματολάσπη	517	1.7	914	48
Χαρτί	528	4.1	908	53





Διαγράμματα 5.3 & 5.4: Συγκριτικά προφίλ TG/DTG των τριών δειγμάτων που αεριοποιήθηκαν (ρυθμός θέρμανσης 10°C/min)

5.2.2 Κινητικές παράμετροι

Για ορισμένα από τα δείγματα του Πίνακα 5.5 και για όλα τα δείγματα του Πίνακα 5.6 έγινε κινητική ανάλυση της αεριοποίησής τους. Στον παρακάτω Πίνακα 5.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής, δηλαδή οι κινητικές παράμετροι όπως υπολογίστηκαν βάσει του κεφαλαίου 4.

Πίνακας 5.7: Κινητικές παράμετροι των μεμονωμένων δειγμάτων που αναλύθηκαν

Δείγμα	**Κινητικές παράμετροι**	**Αντίδραση 1**	**Αντίδραση 2**	**Θερμοκρασιακά εύρη**
Οργανικά ΑΣΑ (HR=10° C/min)	**A** (1/minMPa)	$1.29*10^6$	$6.97*10^{15}$	600-850 (αντίδρ. 1) 850-950 (αντίδρ. 2)
	E (kJ/mole)	133	370	
	c (%)	13	87	
	n	0.56	0.53	
	dev.(%)	11		
Οργανικά ΑΣΑ (HR=100° C/min)	**A** (1/minMPa)	$2.76*10^{17}$		700-940 (αντίδρ. 1)
	E (kJ/mole)	380		
	c (%)	100		
	n	0.9		
	dev.(%)	8.6		
Λυματολάσπη (HR=10° C/min)	**A** (1/minMPa)	$7.15*10^2$	$1.14*10^7$	470-750 (αντίδρ. 1) 750-950 (αντίδρ. 2)
	E (kJ/mole)	70	180	
	c (%)	33	67	
	n	1	0.44	
	dev.(%)	4		
Χαρτί (HR=10° C/min)	**A** (1/minMPa)	14.05	$1.93*10^{15}$	540-890 (αντίδρ. 1) 890-950 (αντίδρ. 2)
	E (kJ/mole)	45.46	360	
	c (%)	53	47	
	n	0.45	0.64	
	dev.(%)	5.6		

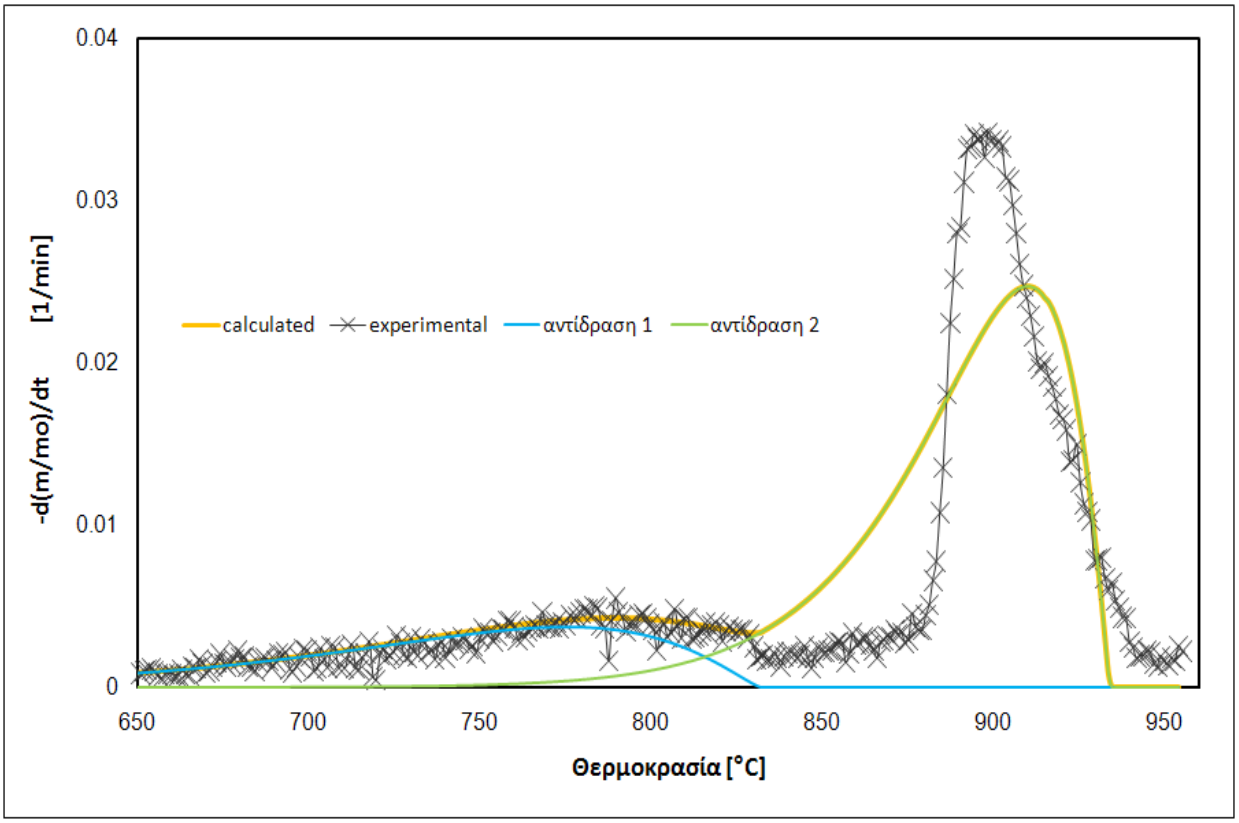
Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι η κύρια αντίδραση αεριοποίησης λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (μετά τους 750°C). Αυτό συμφωνεί με τη θεωρία, καθώς έχει ήδη ειπωθεί ότι η αντίδραση Boudouard είναι ισχυρά ενδόθερμη. Το αποτέλεσμα είναι να απαιτείται πολύ υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης προκειμένου να πραγματοποιηθεί, οι τιμές όμως της οποίας συμφωνούν με τα βιβλιογραφικά δεδομένα (W. Klose; 2005, Marquez-Montesinos; 2002).

Συγκεκριμένα για τα οργανικά ΑΣΑ, η E_α της αντίδρασης αεριοποίησής τους για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min είναι 370 kJ/mole, ενώ για ρυθμό θέρμανσης 100°C/min είναι λίγο μεγαλύτερη και φτάνει τα 380 kJ/mole. Μικρότερη E_α έχει η κύρια αντίδραση αεριοποίησης της λυματολάσπης (180 kJ/mole), ενώ η E_α της αντίδρασης αεριοποίησης του χαρτιού έλαβε την τιμή των 360 kJ/mole. Παρατηρείται ότι ενώ η λυματολάσπη είχε τη μικρότερη E_α, παρόλα αυτά παρουσίασε τον χαμηλότερο ρυθμό αντίδρασης και μάλιστα στην υψηλότερη θερμοκρασία (βλ. Πίνακα 5.6). Αντίθετα το χαρτί, είχε διπλάσια E_α σε σχέση με τη λυματολάσπη, είχε όμως πολύ μεγάλο ρυθμό αντίδρασης. Από τις τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης όσο και των προεκθετικών παραγόντων διαπιστώνεται ότι η διαδικασία της αεριοποίησης με CO_2 ήταν χημικά ελεγχόμενη.

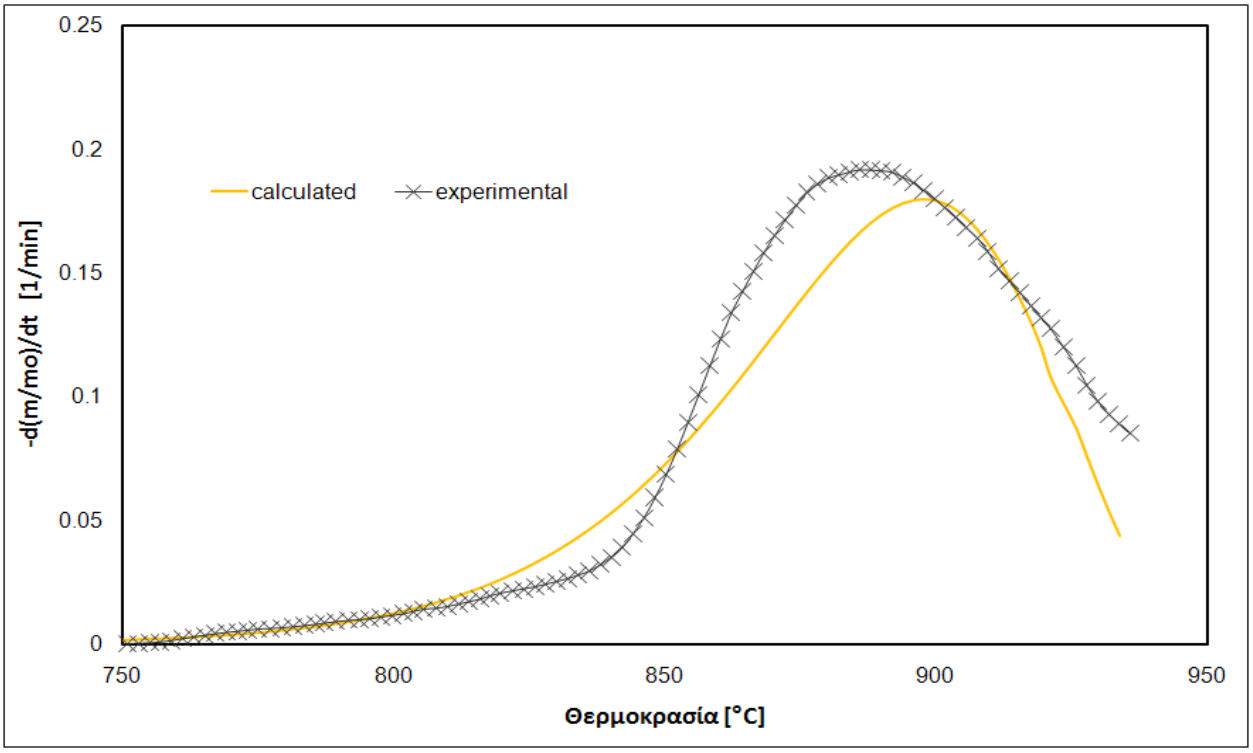
Όσο για τις τάξεις (n) των αντιδράσεων πήραν τιμές από 0.4 έως 0.9, βρίσκονται δηλαδή μέσα στα προτεινόμενα βιβλιογραφικά όρια (DeGroot & Shafizaceh;1996). Το γεγονός ότι οι τιμές τόσο της E_α όσο και του n βρίσκονται μέσα στα όρια που προτείνει η βιβλιογραφία αποδεικνύει ότι το μοντέλο έκανε καλή προσαρμογή των δεδομένων και τα αποτελέσματα που έδωσε είναι αποδεκτά.

Η κινητική αποτίμηση των δειγμάτων που αναλύθηκαν δίνεται στα Διαγράμματα 5.5-5.8. Στα διαγράμματα αυτά απεικονίζονται γραφικά τόσο οι πειραματικές τιμές όσο και εκείνες που υπολογίστηκαν με τη βοήθεια του μοντέλου. Σε υψηλές θερμοκρασίες, οι πολύ κλειστές κορυφές των πειραματικών δεδομένων δείχνουν τη δυσκολία πραγματοποίησης της αντίδρασης Boudouard που αναφέρθηκε προηγουμένως. Πολύ κλειστή κορυφή συνεπάγεται μεγάλη τιμή ενέργειας ενεργοποίησης.

ΔΕΙΓΜΑ: ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΣΑ

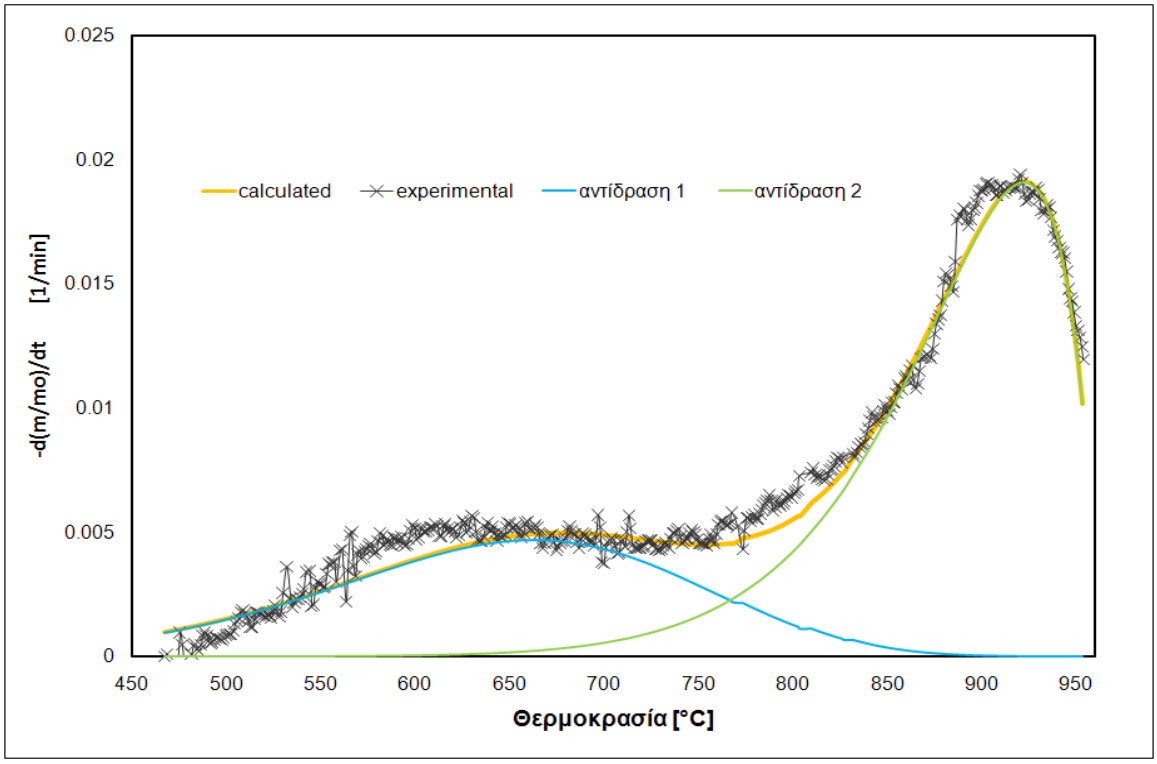


Διάγραμμα 5.5: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης οργανικών ΑΣΑ (ρυθμός θέρμανσης 10°C/min)



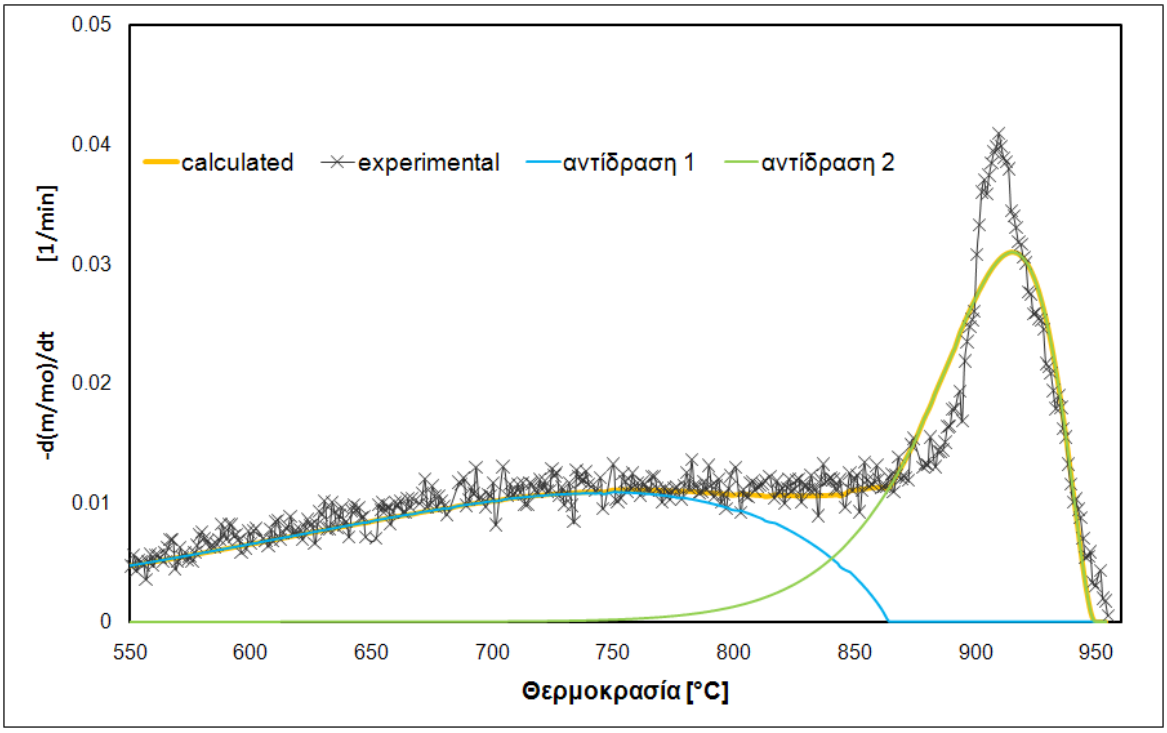
Διάγραμμα 5.6: Κινητική αποτίμηση αεριοποίησης οργανικών ΑΣΑ (ρυθμός θέρμανσης 100°C/min)

ΔΕΙΓΜΑ: ΛΥΜΑΤΟΛΑΣΠΗ



Διάγραμμα 5.7: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης λυματολάσπης (ρυθμός θέρμανσης 10°C/min)

ΔΕΙΓΜΑ: ΧΑΡΤΙ



Διάγραμμα 5.8: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης χαρτιού (ρυθμός θέρμανσης 10°C/min)

5.3 Χαρακτηριστικά θερμικής ανάλυσης των δειγμάτων με χρήση καταλυτών

5.3.1 Επίδραση της ποσότητας καταλύτη στο μίγμα

Προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της ποσότητας του καταλύτη στο μίγμα (% κ.β.), έγιναν πειράματα αεριοποίησης με δείγμα το χαρτί και καταλύτη το Li_2CO_3 σε διαφορετικές ποσότητες. Η επιλογή τους δεν ήταν τυχαία, καθώς το χαρτί αποδείχθηκε το πιο αντιδραστικό από τα δείγματα, ενώ το Li_2CO_3 είναι ένας καταλύτης που έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά στη βιβλιογραφία και θεωρείται αποδοτικός για παραπλήσια δείγματα (Iwaki; 2004, Yeboah; 2003).

Ο καταλύτης προετοιμάστηκε και εισήχθη στο δείγμα με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού σε ποσοστά 5, 10 και 20% κ.β. της τελικής μάζας του μίγματος. Η διαδικασία εισαγωγής περιγράφθηκε αναλυτικά στο υποκεφάλαιο 3.1.1 του Πειραματικού Μέρους. Τα χαρακτηριστικά αεριοποίησης των μιγμάτων αυτών δίνονται στον Πίνακα 5.8. Εύκολα γίνεται αντιληπτό ότι το ποσοστό καταλύτη 10% στο μίγμα πληροί καλύτερα το κριτήριο της χαμηλής θερμοκρασίας ρυθμού αντίδρασης, του υψηλότερου ρυθμού και της μεγαλύτερης ποσοστιαίας έκλυσης CO σε σχέση με τις άλλες συγκεντρώσεις (5 και 20%) και για το λόγο αυτό προτιμήθηκε στα υπόλοιπα μίγματα δείγματος-καταλύτη. Στις περιπτώσεις όπου χρησιμοποιήθηκε συνδυασμός καταλυτών, το ποσοστό του 10% διατηρήθηκε, έτσι ώστε στον κάθε καταλύτη να αντιστοιχεί ποσότητα 5% κ.β. της τελικής μάζας του μίγματος.

Πίνακας 5.8: Χαρακτηριστικά αεριοποίησης του χαρτιού με διαφορετικές % συγκεντρώσεις καταλύτη

Ποσοστό % Li_2CO_3	**Αρχική θερμοκρασία αντίδρασης (^oC)**	**Μέγιστος ρυθμός αντίδρασης $\times 10^2$ (min^{-1})**	**Θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αντίδρασης (^oC)**	**Έκλυση CO (% επί ξηρού, άνευ τέφρας)**
5	534	2.0	807	55
10	526	3.1	770	60
20	531	2.4	765	54

5.3.2 Επίδραση καταλυτών στην αντιδραστικότητα των δειγμάτων

Για να εξεταστεί η θερμική διάσπαση των καταλυτών και να βρεθεί αν και κατά πόσον εκείνη μπορεί να επηρεάσει τα αποτελέσματά μας, έγιναν πειράματα αεριοποίησης των καταλυτών με CO_2 στις ίδιες ακριβώς συνθήκες με τα πειράματα αεριοποίησης των δειγμάτων. Από τα διαγράμματα TG/DTG, τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα ΙΙ, φαίνεται ότι η θερμική διάσπαση των καταλυτών ξεκινά μετά τη θερμοκρασία των 900^oC, όταν έχει ήδη λάβει χώρα η προσδοκώμενη αντίδραση Boudouard και επομένως δεν επηρεάζει τα αποτελέσματά μας. Εξαίρεση αποτελεί το Na_2CO_3 και το Li_2CO_3 των οποίων η κορυφή στο διάγραμμα της θερμικής τους διάσπασης παρατηρείται στη θερμοκρασία των 890^oC και 770^oC αντίστοιχα. Παρόλα αυτά, η κορυφή που οφείλεται στη διάσπαση του Na_2CO_3 έχει απομονωθεί και δε λαμβάνεται υπόψη στις κινητικές παραμέτρους, ενώ στο δείγμα του χαρτιού μέρος της κορυφής οφείλεται στη θερμική διάσπαση του Li_2CO_3.

Στους Πίνακες 5.9-5.11 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά αεριοποίησης των υπό μελέτη δειγμάτων με χρήση καταλυτών.

Παρατηρείται ότι η αεριοποίηση των οργανικών ΑΣΑ ξεκίνησε σε υψηλότερες θερμοκρασίες όταν χρησιμοποιήθηκε καταλύτης, ενώ ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης δεν βελτιώθηκε. Η θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού αντίδρασης μειώθηκε από 10 έως 120°C με εξαίρεση τα μίγματα με $CaCO_3$ και Cs_2CO_3, και υπήρξε αύξηση του ποσοστού έκλυσης μονοξειδίου του άνθρακα. Η αρχική θερμοκρασία αντίδρασης για τη λυματολάσπη με χρήση καταλυτών κυμάνθηκε από τους 424 έως τους 531°C, ενώ παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού αντίδρασης για το μίγμα δείγματος-καταλύτη. Η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αντίδρασης υπέστη μείωση έως και 110°C, ενώ μόνο για το $CaCO_3$ και το μίγμα καταλυτών υπήρξε λίγο μεγαλύτερη ποσοστιαία έκλυση CO. Για το χαρτί, η αρχική θερμοκρασία αντίδρασης με χρήση καταλυτών κυμάνθηκε από τους 430 έως τους 534°C ενώ ο ρυθμός αντίδρασης κινήθηκε σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με εκείνον που καταγράφηκε στο πείραμα χωρίς καταλύτη. Παρόλα αυτά, η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού μειώθηκε αισθητά (έως και 140°C), ενώ ικανοποιητική υπήρξε η αύξηση της ποσοστιαίας έκλυσης CO.

Με κριτήριο τη χαμηλή θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αντίδρασης, τον όσο το δυνατόν μεγαλύτερο ρυθμό αντίδρασης και την μεγαλύτερη ποσοστιαία έκλυση CO επιλέχθηκαν δύο καταλύτες για κάθε δείγμα οι οποίοι συνδυάστηκαν μεταξύ τους. Σκοπός ήταν να μελετηθεί η επίδραση που θα έχει ο συνδυασμός δύο καταλυτών τόσο στα χαρακτηριστικά αεριοποίησης όσο και στις κινητικές παραμέτρους και να διερευνηθεί εάν θα έχει προσθετικό αποτέλεσμα σε αυτά συγκριτικά με το αποτέλεσμα της χρήσης καθενός καταλύτη ξεχωριστά.

Για τα οργανικά ΑΣΑ, το μίγμα με καταλύτη που παρουσίασε τον υψηλότερο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης ήταν εκείνο με $CaCO_3$, εμφανίζοντας παράλληλα και τη μεγαλύτερη θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αντίδρασης. Όμως, επιθυμητό είναι η θερμοκρασία αυτή να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερη προς αποφυγή τεχνικών προβλημάτων (επικαθίσεις, επισκωριώσεις) και για λόγους εξοικονόμησης ενέργειας. Τα μίγματα με Na_2CO_3 και Li_2CO_3 παρουσίασαν μέγιστο ρυθμό σε χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με τα άλλα δείγματα και για το λόγο αυτό επιλέχθηκαν να συνδυαστούν σε ένα κοινό μίγμα. Οι αλλαγές που επιφέρει ο συνδυασμός των δύο καταλυτών φαίνεται να αφορούν μόνο στη θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού αντίδρασης, της οποίας μπορεί να ειπωθεί ότι αυξήθηκε η ευαισθησία.

Για το δείγμα της λυματολάσπης, το μίγμα με καταλύτη που παρουσίασε τη μεγαλύτερη έκλυση CO αλλά και τον υψηλότερο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης, στη μεγαλύτερη όμως θερμοκρασία ήταν εκείνο με $CaCO_3$. Το μίγμα με Li_2CO_3 παρουσίασε ένα μέσο ρυθμό αντίδρασης σε μια σχετικά χαμηλή θερμοκρασία. Τελικά, ο συνδυασμός των $CaCO_3$ και Li_2CO_3 με τη λυματολάσπη είχε ένα προσθετικό αποτέλεσμα, αφού τόσο ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης όσο και η θερμοκρασία του κυμάνθηκαν μεταξύ των αντίστοιχων τιμών των μονών καταλυτών.

Για το δείγμα του χαρτιού, υψηλό ρυθμό αντίδρασης σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, και επιπλέον μεγάλη ποσοστιαία έκλυση CO, σημείωσε το μίγμα με Li_2CO_3. Το μίγμα με K_2CO_3 σημείωσε λίγο υψηλότερο ρυθμό αντίδρασης, σε μεγαλύτερη όμως θερμοκρασία και με ικανοποιητική ποσοστιαία έκλυση CO. Ο συνδυασμός των δύο αυτών καταλυτών είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της αρχικής θερμοκρασίας αντίδρασης, ενώ φαίνεται να έχει προσθετικό αποτέλεσμα στη θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού, καθώς και στο ποσοστό έκλυσης CO.

Συγκρίνοντας τα τρία δείγματα μεταξύ τους, θα μπορούσαν να ειπωθούν τα εξής. Ο συνδυασμός καταλυτών που επιλέχθηκε σε κάθε περίπτωση αύξησε την αρχική θερμοκρασία αντίδρασης του δείγματος των οργανικών ΑΣΑ, δεν την μετέβαλλε αισθητά για τη λυματολάσπη ενώ τη μείωσε για το δείγμα του χαρτιού. Υψηλότερος μέγιστος ρυθμός με συνδυασμό καταλυτών σε σχέση με το μεμονωμένο δείγμα επετεύχθη μόνο για το δείγμα της λυματολάσπης. Ο συνδυασμός καταλυτών επέφερε θετικά αποτελέσματα στη θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού, καθώς αυτή μειώθηκε αρκετά για το δείγμα των οργανικών ΑΣΑ και του χαρτιού, ενώ είχε μια μικρή μείωση και για το δείγμα της λυματολάσπης. Για όλα τα δείγματα, οι τιμές της ποσοστιαίας έκλυσης CO για τους συνδυασμούς καταλυτών κυμάνθηκαν ανάμεσα σε εκείνες των εκάστοτε μονών καταλυτών. Τέλος, η ποσοστιαία έκλυση του CO ήταν μεγαλύτερη για το χαρτί σε σχέση με τα άλλα δείγματα, μικρότερη για τη λυματολάσπη και ακόμα μικρότερη για τα οργανικά ΑΣΑ. Αυτό διαφάνηκε και προηγουμένως στη σύγκριση των 3 δειγμάτων, όπου και αποδεικνύεται ότι το χαρτί είναι περισσότερο αντιδραστικό σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα.

Μετά τους Πίνακες, ακολουθούν τα διαγράμματα TG/DTG ανά δείγμα που μελετήθηκε με χρήση καταλυτών (Διαγράμματα 5.9-5.14). Στα συγκεκριμένα διαγράμματα παρουσιάζονται μόνο καταλύτες που επιλέχθηκαν να συνδυαστούν ανά δείγμα. Τα διαγράμματα των υπολοίπων συνδυασμών δείγματος-καταλύτη παρατίθενται στο Παράρτημα ΙΙΙ.

Από το DTG διάγραμμα των οργανικών ΑΣΑ παρατηρούμε ότι πιο ψηλή κορυφή παρουσιάζει το μίγμα δείγματος-Na_2CO_3, σε σύγκριση με εκείνο δείγματος-Li_2CO_3 και του συνδυασμού τους. Η κορυφή όμως του μίγματος με συνδυασμό καταλυτών παρουσιάζεται στη χαμηλότερη θερμοκρασία, γεγονός που συμφωνεί με αυτό που ειπώθηκε πρωτύτερα περί αύξησης της ευαισθησίας όσο αναφορά στη θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αντίδρασης. Όσο για το δείγμα της λυματολάσπης, από το DTG διάγραμμα φαίνεται ότι η πιο ψηλή κορυφή αντιστοιχεί στο μίγμα δείγματος με το $CaCO_3$ (μεγαλύτερος ρυθμός αντίδρασης), στην υψηλότερη όμως θερμοκρασία σε σχέση με τα άλλα δύο. Η αμέσως υψηλότερη κορυφή αντιστοιχεί στο μίγμα δείγματος με το συνδυασμό καταλυτών Li_2CO_3 και $CaCO_3$, βρίσκεται όμως και πάλι σε υψηλή θερμοκρασία. Η χαμηλότερη κορυφή, που αντιστοιχεί όμως και στη χαμηλότερη θερμοκρασία, είναι εκείνη του μίγματος του δείγματος με το Li_2CO_3. Από το DTG διάγραμμα της αεριοποίησης του χαρτιού φαίνεται ότι υψηλότερο ρυθμό αντίδρασης έχει το μίγμα δείγματος-K_2CO_3, ακολουθεί το μίγμα δείγματος-Li_2CO_3 και μικρότερο ρυθμό παρουσιάζει το μίγμα δείγματος-συνδυασμού καταλυτών. Η πολύ χαμηλή θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αντίδρασης που αναφέρθηκε παραπάνω για το μίγμα δείγματος- Li_2CO_3, έχει ως αποτέλεσμα η κορυφή αυτή να βρίσκεται μετατοπισμένη αριστερότερα από τις άλλες δύο.

<u>Παρατήρηση</u>: Στο DTG διάγραμμα της αεριοποίησης οργανικών ΑΣΑ παρουσία Li_2CO_3 (5%) και Na_2CO_3 (5%) φαίνονται καθαρά δύο κορυφές. Η πρώτη κορυφή (στους 770^oC) αντιστοιχεί στην αντίδραση αεριοποίησης, ενώ η δεύτερη (στους 890^oC) αποτελεί κορυφή του Na_2CO_3, σύμφωνα με το DTG διάγραμμα της θερμικής διάσπασης του συγκεκριμένου καταλύτη.

Πίνακας 5.9: Χαρακτηριστικά αεριοποίησης των οργανικών ΑΣΑ παρουσία και απουσία καταλύτη

Καταλύτης	**Αρχική θερμοκρασία αντίδρασης (^oC)**	**Μέγιστος ρυθμός αντίδρασης $\times 10^2$ (min^{-1})**	**Θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αντίδρασης (^oC)**	**Έκλυση CO (% επί ξηρού και άνευ τέφρας)**
Χωρίς	445	3.2	890	29
Na_2CO_3*	514	1.6	811	35
$CaCO_3$*	527	3	901	34
Cs_2CO_3*	515	2.4	894	34
K_2CO_3*	500	1.6	830	34
$CaSO_4$*	516	2.2	901	26
Li_2CO_3*	602	1.4	879	35
Li_2CO_3 & Na_2CO_3**	670	1.0	770	35

*: 10% κ.β., **: 5% + 5% κ.β.

Πίνακας 5.10: Χαρακτηριστικά αεριοποίησης της λυματολάσπης παρουσία και απουσία καταλύτη

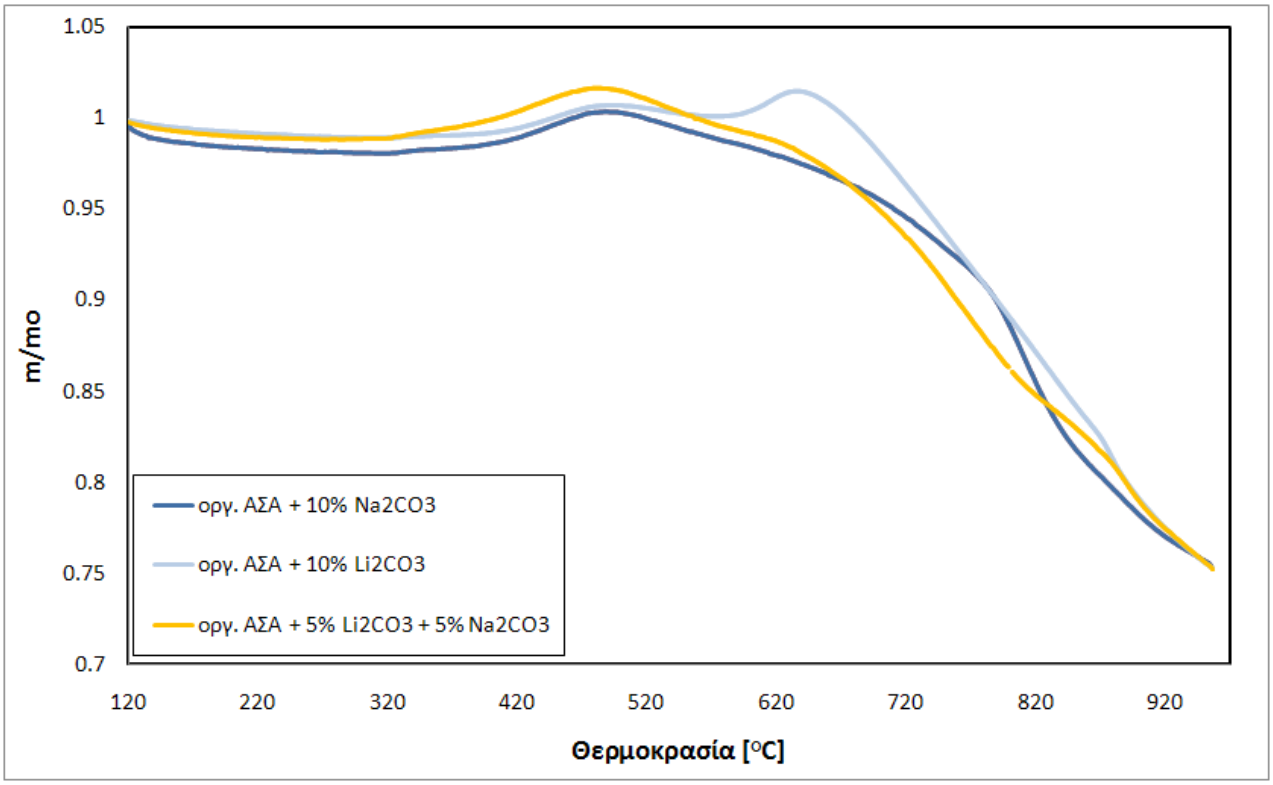
Καταλύτης	**Αρχική θερμοκρασία αντίδρασης (^oC)**	**Μέγιστος ρυθμός αντίδρασης $\times 10^2$ (min^{-1})**	**Θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αντίδρασης (^oC)**	**Έκλυση CO (% επί ξηρού και άνευ τέφρας)**
Χωρίς	517	1.7	914	48
Na_2CO_3*	494	2.4	850	47
$CaCO_3$*	531	3.4	914	55
Cs_2CO_3*	424	1.7	839	46
K_2CO_3 *	458	1.6	807	46
$CaSO_4$*	522	2	907	48
Li_2CO_3*	522	1.7	853	47
Li_2CO_3& $CaCO_3$**	521	1.8	884	49

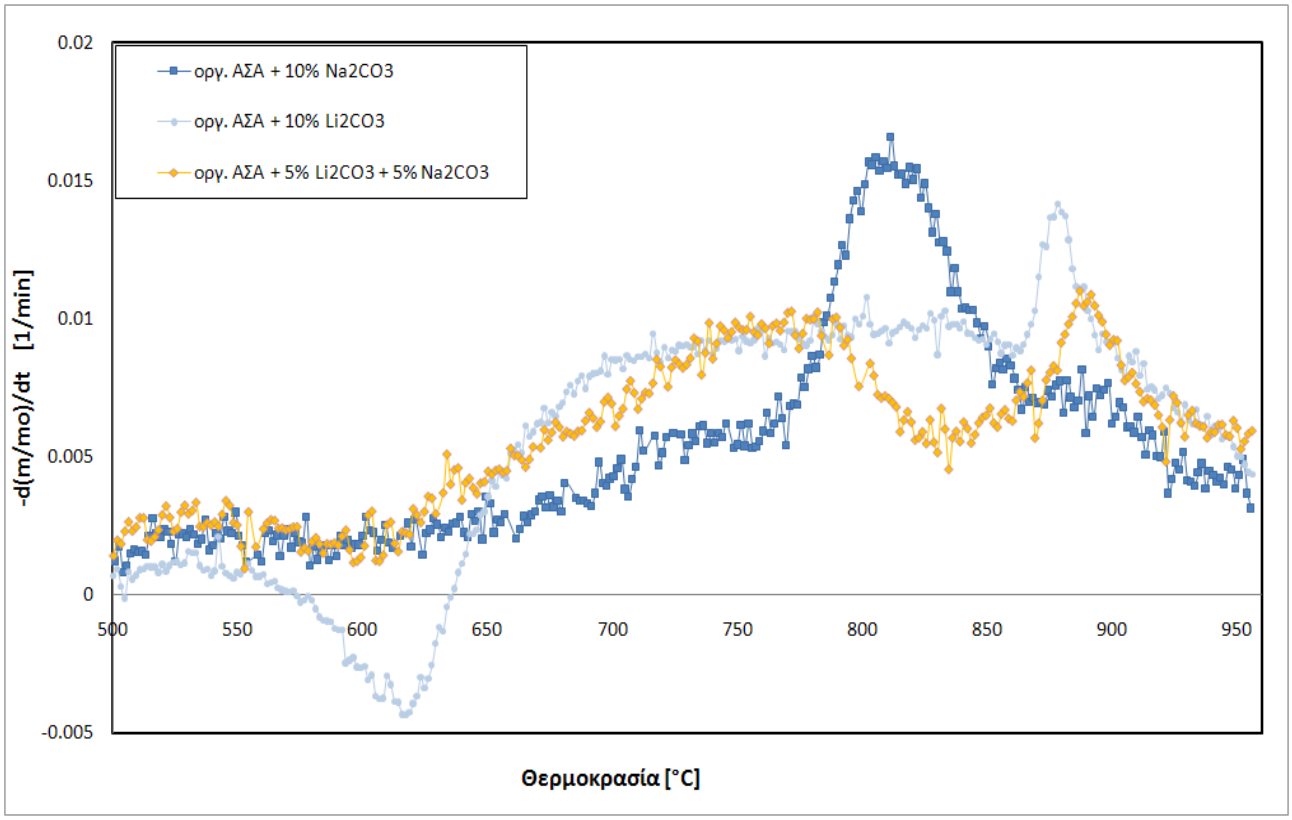
*: 10% κ.β., **: 5% + 5% κ.β.

Πίνακας 5.11: Χαρακτηριστικά αεριοποίησης του χαρτιού παρουσία και απουσία καταλύτη

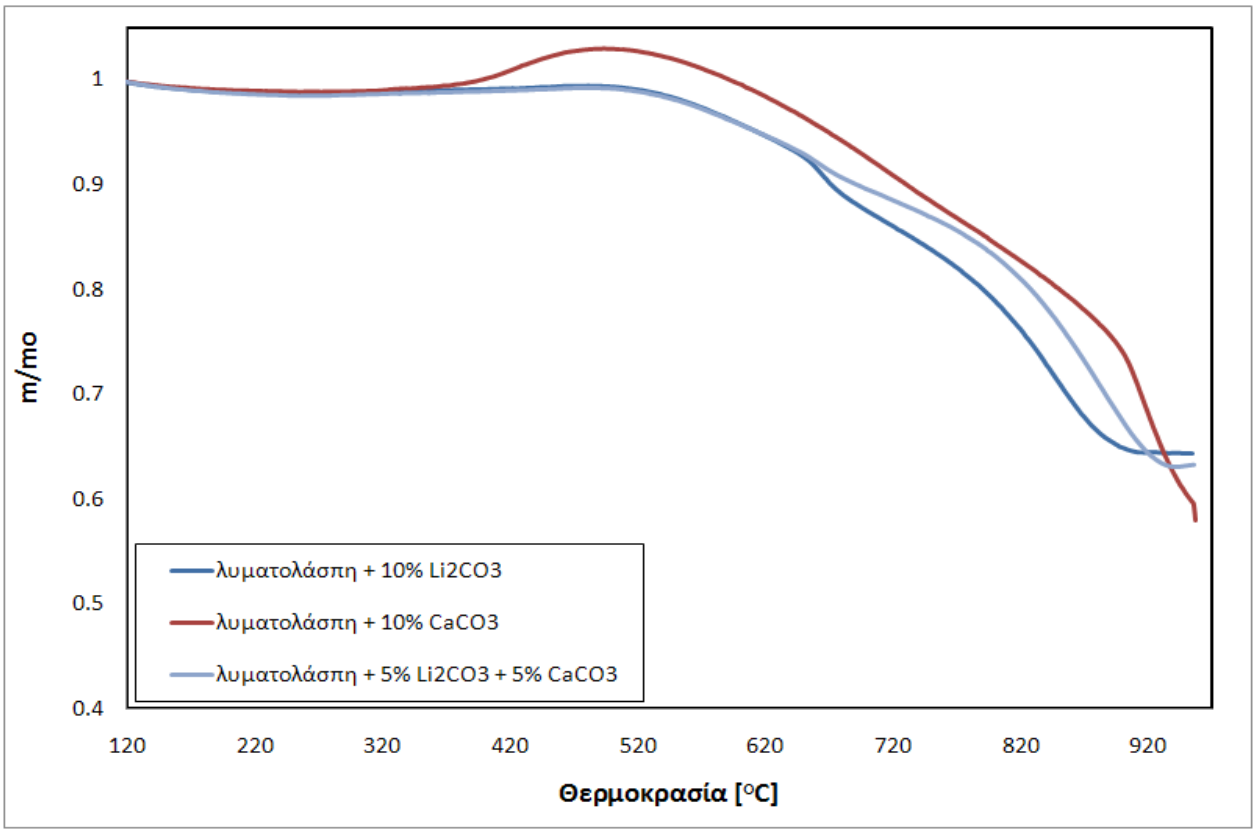
Καταλύτης	**Αρχική θερμοκρασία αντίδρασης (^oC)**	**Μέγιστος ρυθμός αντίδρασης $\times 10^2$ (min^{-1})**	**Θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αντίδρασης (^oC)**	**Έκλυση CO (% επί ξηρού και άνευ τέφρας)**
Χωρίς	528	4.1	908	53
Na_2CO_3 *	510	3.2	814	49
$CaCO_3$*	524	3.4	919	58
Cs_2CO_3 *	430	2.3	810	51
K_2CO_3*	507	3.3	830	56
$CaSO_4$*	526	2.7	911	55
Li_2CO_3 *	526	3.1	770	60
Li_2CO_3 & K_2CO_3**	442	2.7	795	57

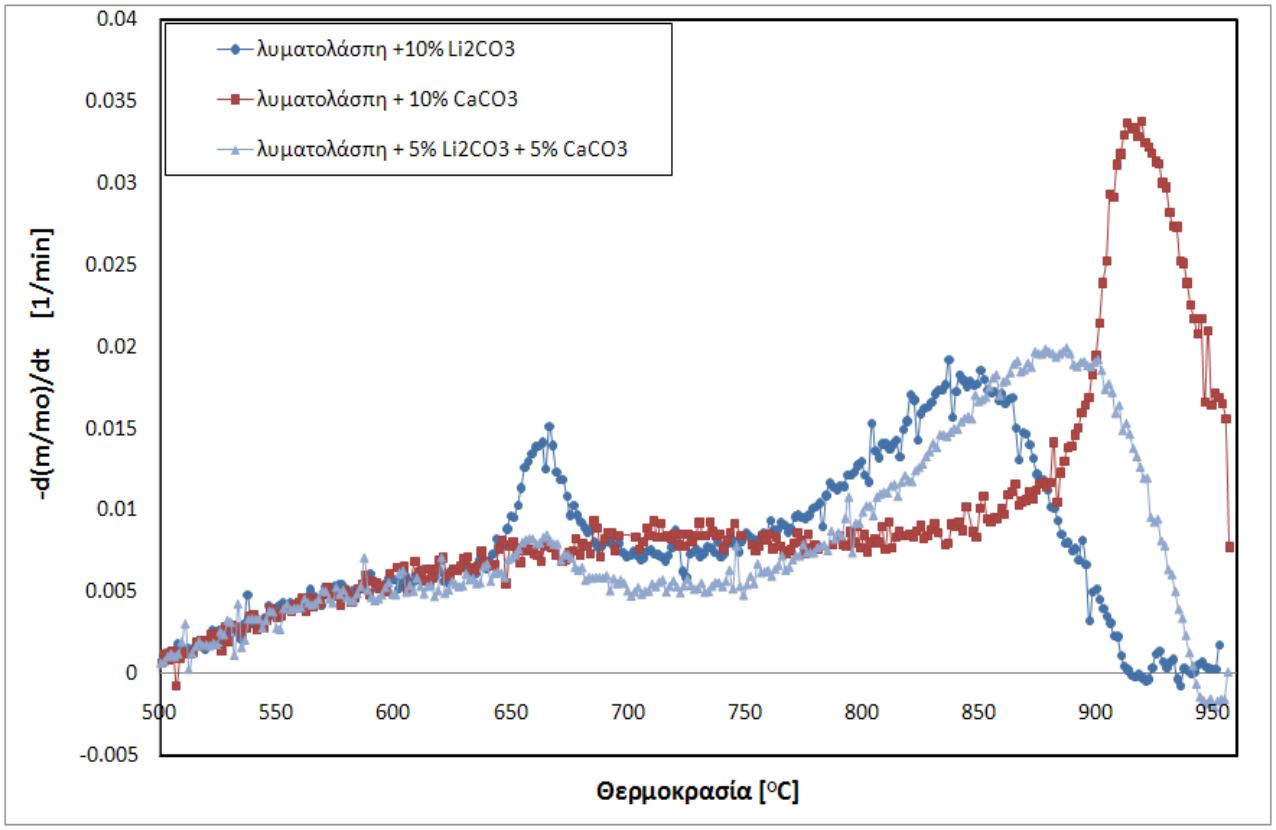
*: 10% κ.β., **: 5% + 5% κ.β.



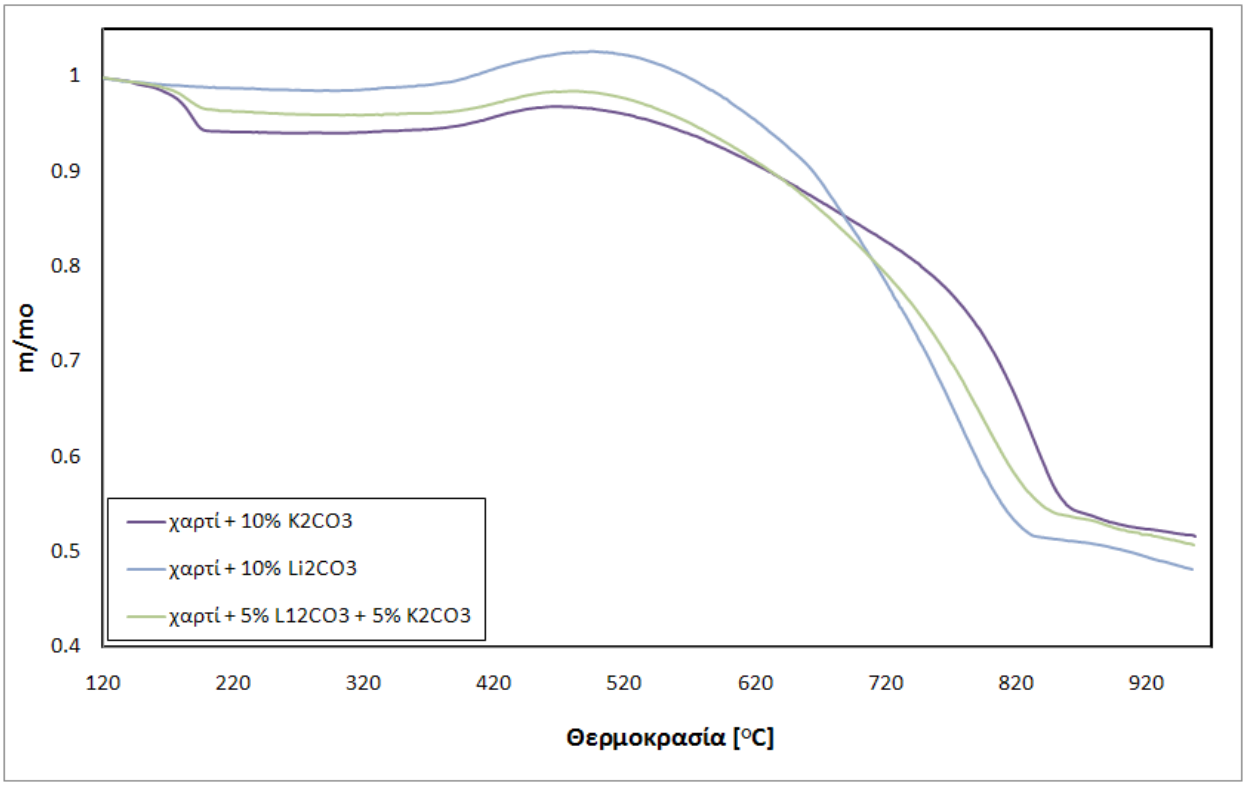


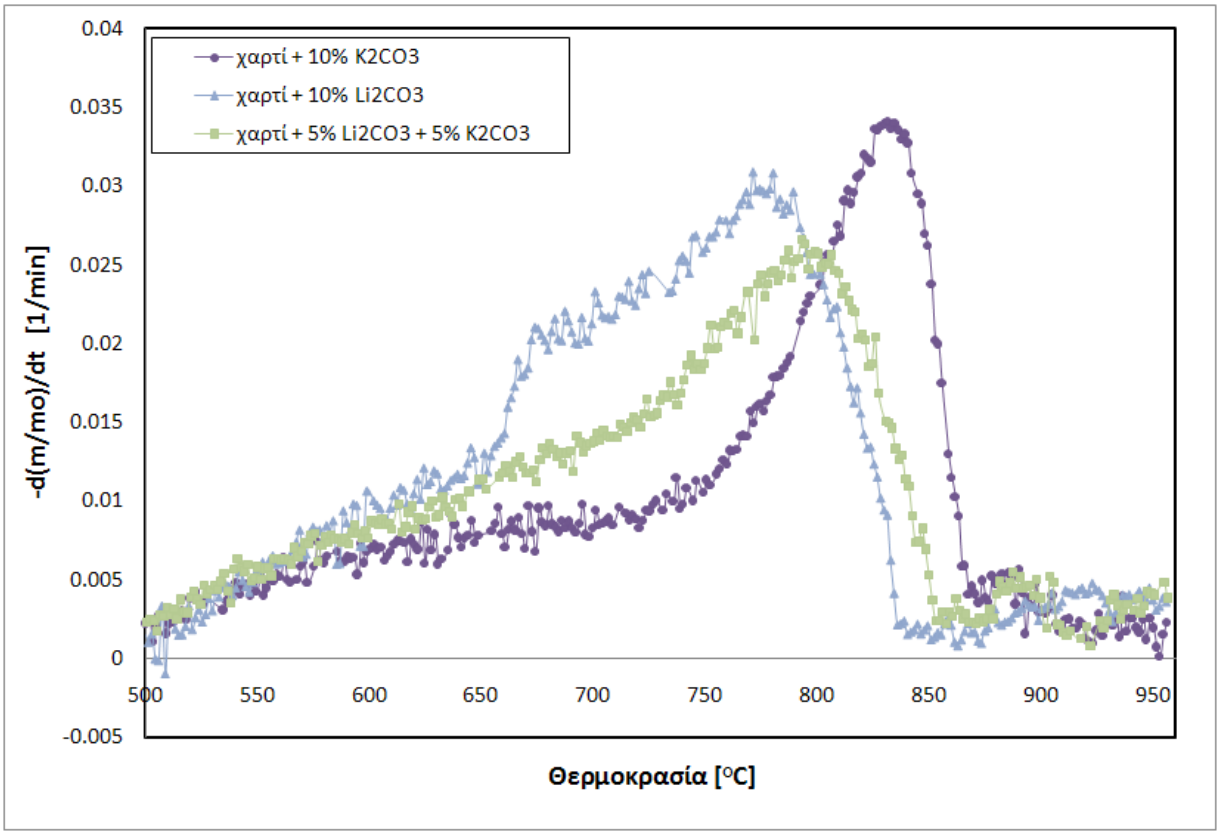
Διαγράμματα 5.9 & 5.10: Συγκεντρωτικό προφίλ TG/DTG της αεριοποίησης των οργανικών ΑΣΑ με χρήση καταλυτών





Διαγράμματα 5.11 & 5.12: Συγκεντρωτικό προφίλ TG/DTG της αεριοποίησης της λυματολάσπης με χρήση καταλυτών





Διαγράμματα 5.13 & 5.14: Συγκεντρωτικό προφίλ TG/DTG της αεριοποίησης του χαρτιού με χρήση καταλυτών

5.3.3 Επίδραση καταλυτών στις κινητικές παραμέτρους

Για να βρεθεί η επίδραση των καταλυτών στις κινητικές παραμέτρους, έγινε κινητική ανάλυση της αεριοποίησης των συνδυασμών δείγματος-καταλύτη που επιλέχθηκαν. Στους Πίνακες 5.12-5.14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής.

Παρατηρούμε ότι η κύρια αντίδραση αεριοποίησης εξακολουθεί να λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες, παρόλο που η παρουσία καταλυτών επέφερε σημαντική βελτίωση στην απόδοση των αντιδράσεων.

Αρχικά για τα οργανικά ΑΣΑ, η παρουσία Li_2CO_3 επέφερε κάποια θετικά αποτελέσματα, καλύτερα όμως είναι εκείνα με το Na_2CO_3 αφού η ενέργεια ενεργοποίησης μειώθηκε από τα 370 kJ/mole (απουσία καταλύτη) στα 202 kJ/mole. Ο συνδυασμός των δύο αυτών καταλυτών επέφερε τα θεαματικότερα αποτελέσματα, καθώς η ενέργεια ενεργοποίησης έλαβε την τιμή των 92 kJ/mole, ενώ η τάξη της αντίδρασης παρέμεινε μικρότερη της μονάδας. Για το δείγμα της λυματολάσπης, παρατηρείται ότι το μίγμα δείγματος–Li_2CO_3+$CaCO_3$ αποδείχτηκε το πιο αποδοτικό, καθώς η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης μειώθηκε από τα 180 kJ/mole (απουσία καταλύτη) στα 148.9 kJ/mole, ενώ μικρότερη ήταν η μείωση της E_α για το μίγμα δείγματος-Li_2CO_3.η τάξη της αντίδρασης παρέμεινε μικρότερη της μονάδας. Όσο για το δείγμα του χαρτιού, η χρήση καταλύτη έπαιξε καθοριστικό ρόλο καθώς μείωσε δραστικά την E_α των μιγμάτων. Μεγαλύτερη ήταν η μείωση της E_α για το μίγμα χαρτιού-Li_2CO_3 και μικρότερη για το μίγμα χαρτιού-K_2CO_3. Αποτέλεσμα αυτού ήταν η τιμή της E_α του μίγματος με συνδυασμό καταλυτών να κυμανθεί ανάμεσα στις τιμές E_α των μιγμάτων με μονό καταλύτη. Και σε αυτές τις αντιδράσεις, η τάξη τους δεν ξεπέρασε τη μονάδα. Διαπιστώνεται δηλαδή για ακόμα μία φορά ότι τόσο οι τιμές των E_α όσο και των n βρίσκονται μέσα στο προτεινόμενο βιβλιογραφικό εύρος, οδηγώντας μας στο συμπέρασμα ότι το μοντέλο έκανε καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων.

Η κινητική αποτίμηση των δειγμάτων που αναλύθηκαν δίνεται στα Διαγράμματα 5.15-5.23. Στα διαγράμματα αυτά απεικονίζονται γραφικά τόσο οι πειραματικές τιμές όσο και εκείνες που υπολογίστηκαν με τη βοήθεια του μοντέλου.

Από τα Διαγράμματα 5.15-5.23 διαπιστώνεται ότι το ύψος και κυρίως η θέση των κορυφών μεταβάλλεται σε σχέση με τα Διαγράμματα 5.5-5.8 (απουσία καταλυτών). Πιο συγκεκριμένα για τα οργανικά ΑΣΑ, καθότι καταγράφηκε χαμηλότερος ρυθμός αντίδρασης για τα μίγματα με καταλύτες σε σχέση με τα μεμονωμένα, το ύψος των κορυφών στα Διαγρ. 5.15-5.17 είναι χαμηλότερο σε σχέση με εκείνο στο Διάγρ. 5.5. Παρόλα αυτά, με την παρουσία καταλύτη, οι κορυφές μετατοπίστηκαν αριστερότερα προς χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ η μεγαλύτερη προς τα αριστερά μετατόπιση καταγράφηκε για το μίγμα οργανικών ΑΣΑ με συνδυασμό καταλυτών Li_2CO_3 και Na_2CO_3. Να σημειωθεί εδώ ότι η κινητική ανάλυση για το μίγμα που περιείχε συνδυασμό καταλυτών πραγματοποιήθηκε μέχρι τη θερμοκρασία των 830°C, καθώς η δεύτερη κορυφή στο διάγραμμα της κινητικής αποτίμησης της (στους 890°C) αποτελεί κορυφή του Na_2CO_3. Για τη λυματολάσπη, το ύψος της κορυφής στο Διάγρ. 5.19 εμφανίζεται μεγαλύτερο σε σχέση με εκείνο στα Διαγρ. 5.7, 5.18 και 5.20 καθώς το μίγμα λυματολάσπης-$CaCO_3$ έδωσε μεγαλύτερο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης. Όμως, δεν εμφανίζει μετατόπιση στον άξονα των θερμοκρασιών σε σχέση με το Διάγρ. 5.5 αφού η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού παρέμεινε ίδια. Εντούτοις, την μεγαλύτερη προς τα αριστερά μετατόπιση παρουσιάζει η κορυφή που αντιστοιχεί στο μίγμα δείγματος-Li_2CO_3. Για το χαρτί, η κορυφή του Διαγρ. 5.23 που αντιστοιχεί στο μίγμα δείγματος-Li_2CO_3 & K_2CO_3 είναι η χαμηλότερη σε σχέση με τους υπόλοιπους συνδυασμούς, καθώς το μίγμα

παρουσίασε το χαμηλότερο ρυθμό αντίδρασης. Η καμπύλη που έδωσε την μεγαλύτερη προς τα αριστερά μετακίνηση θέσης σε σχέση με εκείνη του Διαγρ. 5.8 (απουσία καταλύτη) είναι αυτή που αντιστοιχεί στο μίγμα χαρτιού-Li_2CO_3 (Διάγρ. 5.21), δεδομένου ότι ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης παρουσιάστηκε σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία.

Τέλος, στα διαγράμματα 5.24-5.26 αποτυπώνεται γραφικά η σύγκριση των αποτελεσμάτων DTG για κάθε δείγμα που αεριοποιήθηκε παρουσία ή απουσία καταλύτη. Εκεί, φαίνονται συγκεντρωτικά όσα σχολιάστηκαν παραπάνω. Ανακεφαλαιωτικά θα λέγαμε τα εξής: ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης ήταν μεγαλύτερος για τα δείγματα των οργανικών ΑΣΑ και του χαρτιού χωρίς καταλύτη σε σχέση με τα μίγματα με καταλύτη, ενώ για τη λυματολάσπη ο μέγιστος ρυθμός παρατηρήθηκε για το μίγμα δείγματος-$CaCO_3$. Για όλα τα δείγματα παρατηρήθηκαν προς τα αριστερά μετατοπίσεις των καμπύλων με χρήση καταλύτη σε σχέση με εκείνες των μεμονωμένων δειγμάτων. Πιο αναλυτικά, για το δείγμα των οργανικών ΑΣΑ μεγαλύτερη προς τα αριστερά μετατόπιση παρατηρήθηκε για το μίγμα δείγματος-Li_2CO_3+Na_2CO_3, για τη λυματολάσπη για το μίγμα δείγματος-Li_2CO_3 και για το χαρτί για το μίγμα δείγματος Li_2CO_3.

Πίνακας 5.12: Κινητικές παράμετροι των οργανικών ΑΣΑ παρουσία και απουσία καταλύτη

Οργανικά ΑΣΑ	**Κινητικές παράμετροι**	**Αντίδραση 1**	**Αντίδραση 2**	**Αντίδραση 3**	**Θερμοκρασιακά εύρη**
Χωρίς καταλύτη	**A** (1/minMPa)	$1.29*10^6$	$6.97*10^{15}$		600-850 (αντίδρ. 1) 850-950 (αντίδρ. 2)
	E (kJ/mole)	133	370		
	c (%)	13	87		
	n	0.56	0.53		
	dev.(%)	11			
+ Li_2CO_3 10%	**A** (1/minMPa)	2.3	13.6	12.4	480-670 (αντίδρ. 1) 670-825 (αντίδρ. 2) 825-950 (αντίδρ. 3)
	E (kJ/mole)	99	353	341	
	c (%)	67	11	22	
	n	1	0.53	1	
	dev.(%)	11.2			
+ Na_2CO_3 10%	**A** (1/minMPa)	0.62	$9.24*10^8$		480-750 (αντίδρ. 1) 750-900 (αντίδρ. 2)
	E (kJ/mole)	19	202		
	c (%)	22	78		
	n	0.13	1		
	dev.(%)	7.5			
+ Li_2CO_3 5% + Na_2CO_3 5%	**A** (1/minMPa)	4597.8			600-830
	E (kJ/mole)	92			
	c (%)	100			
	n	0.53			
	dev.(%)	6.6			

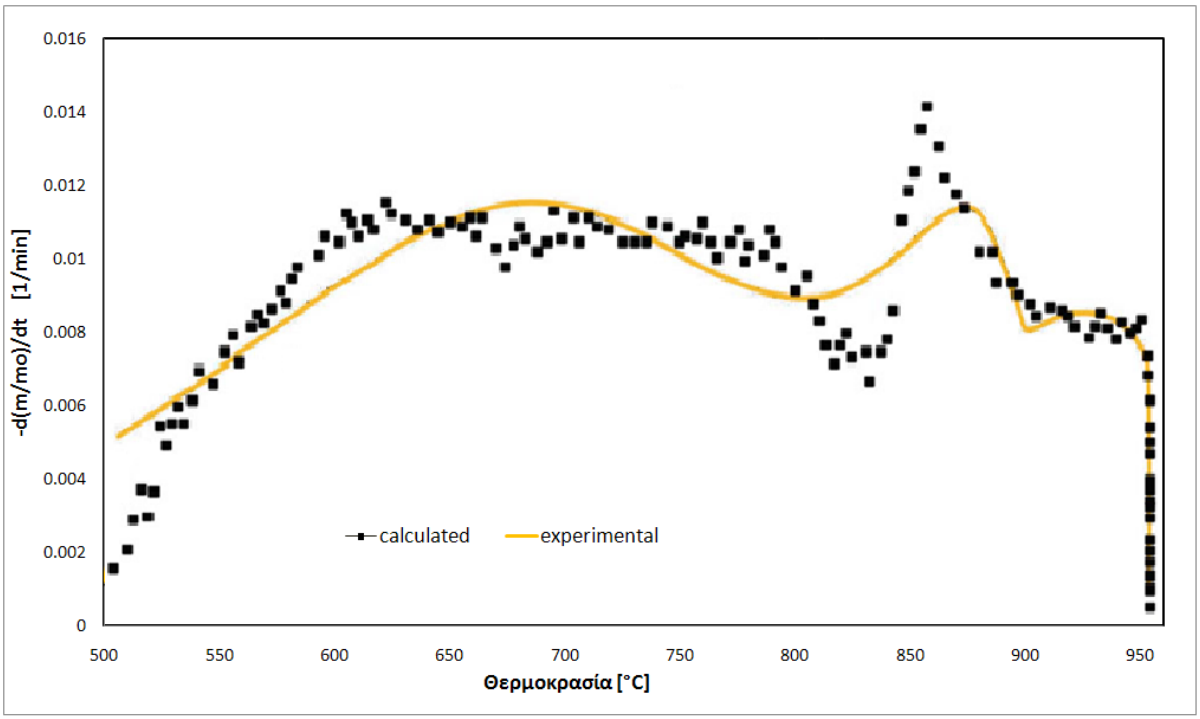
Πίνακας 5.13: Κινητικές παράμετροι της λυματολάσπης παρουσία και απουσία καταλύτη

Λυματολάσπη	**Κινητικές παράμετροι**	**Αντίδραση 1**	**Αντίδραση 2**	**Θερμοκρασιακά εύρη**
Χωρίς καταλύτη	**A** (1/minMPa)	$7.15*10^{2}$	$1.14*10^{7}$	470-750 (αντίδρ. 1) 750-950 (αντίδρ. 2)
	E (kJ/mole)	70	180	
	c (%)	33	67	
	n	1	0.44	
	dev.(%)	4		
+ Li_2CO_3 10%	**A** (1/minMPa)	$3.38*10^{5}$	$2.46*10^{7}$	480-720 (αντίδρ. 1) 720-950 (αντίδρ. 2)
	E (kJ/mole)	113	175	
	c (%)	37	63	
	n	0.97	0.72	
	dev.(%)	6.2		
+ $CaCO_3$ 10%	**A** (1/minMPa)	20.77	$5.07*10^{14}$	500-825 (αντίδρ. 1) 825-950 (αντίδρ. 2)
	E (kJ/mole)	48	350	
	c (%)	49	51	
	n	0.52	0.66	
	dev.(%)	5		
+ Li_2CO_3 5% + $CaCO_3$ 5%	**A** (1/minMPa)	8336	$81*10^{4}$	480-770 (αντίδρ. 1) 770-950 (αντίδρ. 2)
	E (kJ/mole)	85	149	
	c (%)	29	71	
	n	0.9	0.6	
	dev.(%)	4.8		

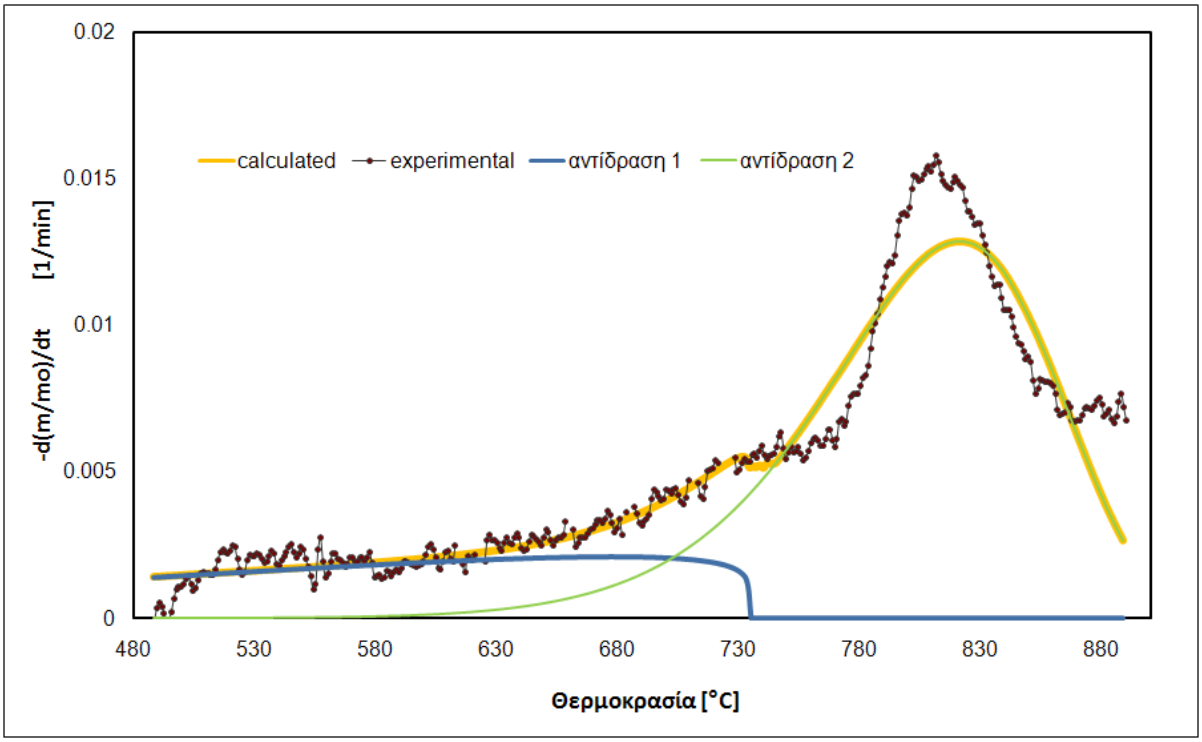
Πίνακας 5.14: Κινητικές παράμετροι του χαρτιού παρουσία και απουσία καταλύτη

Χαρτί	**Κινητικές παράμετροι**	**Αντίδραση 1**	**Αντίδραση 2**	**Θερμοκρασιακά εύρη**
Χωρίς καταλύτη	**A** (1/minMPa)	14.05	$1.93*10^{15}$	540-890 (αντίδρ. 1) 890-950 (αντίδρ. 2)
	E (kJ/mole)	45.46	360	
	c (%)	53	47	
	n	0.45	0.64	
	dev.(%)	5.6		
+ Li_2CO_3 10%	**A** (1/minMPa)	$3.12*10^{14}$	1370	500-650 (αντίδρ. 1) 650-850 (αντίδρ. 2)
	E (kJ/mole)	245	82	
	c (%)	2	99.8	
	n	1	0.46	
	dev.(%)	4.7		
+K_2CO_3 10%	**A** (1/minMPa)	42.9	$3.5*10^{15}$	470-780 (αντίδρ. 1) 780-950 (αντίδρ. 2)
	E (kJ/mole)	54	340	
	c (%)	58	42	
	n	0.9	0.68	
	dev.(%)	2.7		
+ Li_2CO_3 5%, K_2CO_3 5%	**A** (1/minMPa)	1500	$1.05*10^{10}$	480-750 (αντίδρ. 1) 750-950 (αντίδρ. 2)
	E (kJ/mole)	74	218	
	c (%)	38	62	
	n	0.74	1	
	dev.(%)	6		

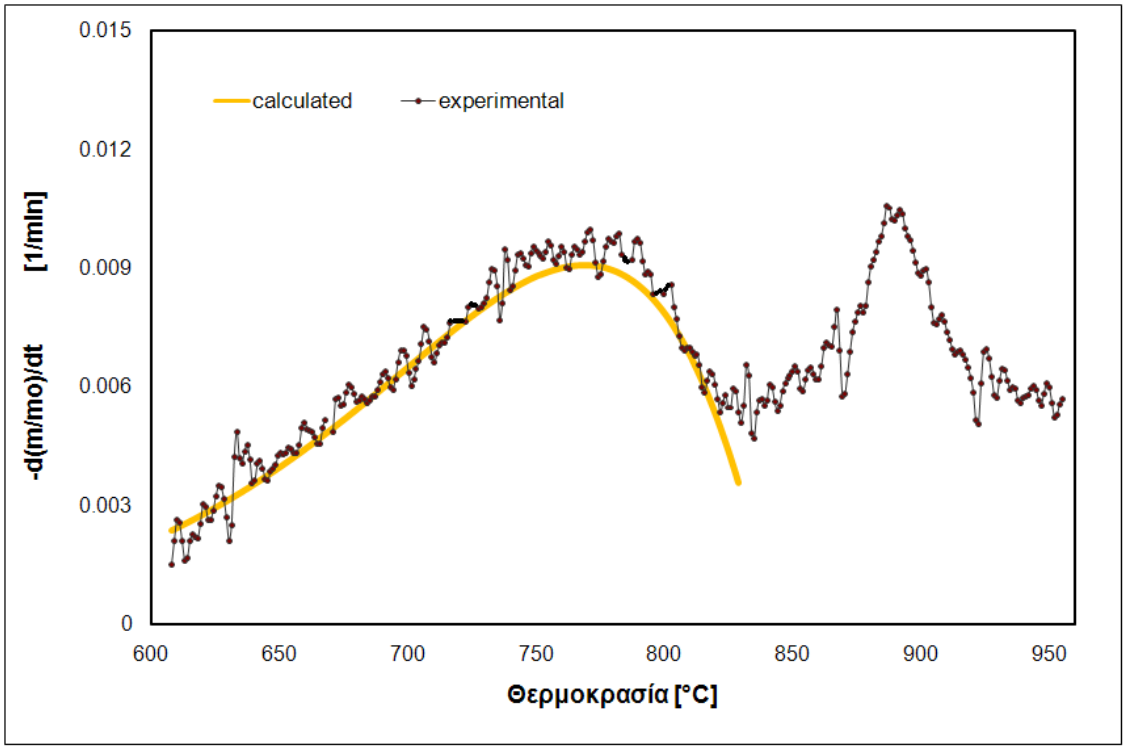
ΔΕΙΓΜΑ: ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΣΑ



Διάγραμμα 5.15: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης οργανικών ΑΣΑ με Li_2CO_3 (10%)

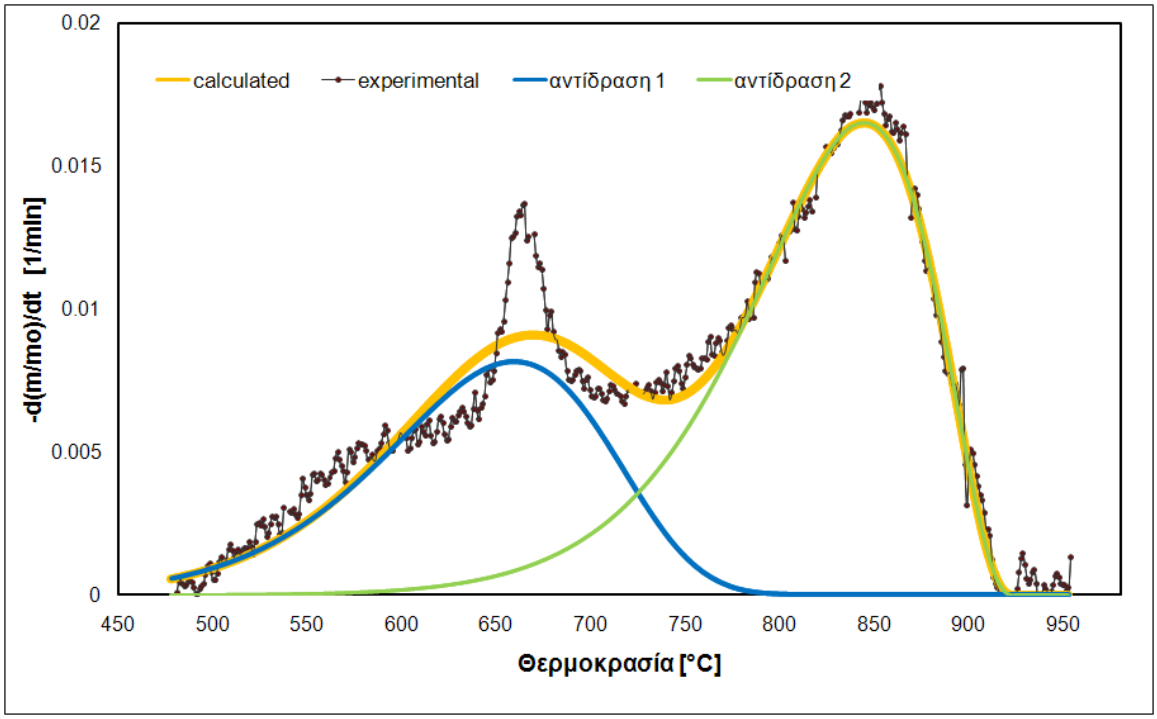


Διάγραμμα 5.16: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης οργανικών ΑΣΑ με Na_2CO_3 (10%)

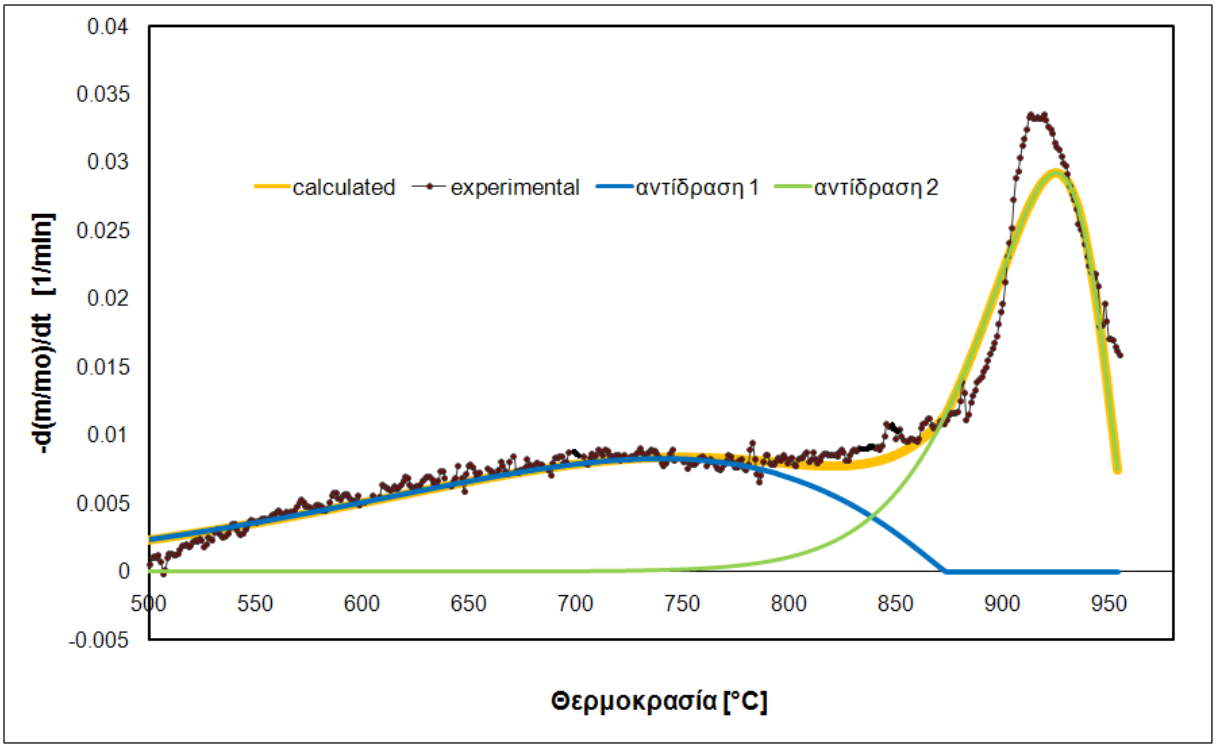


Διάγραμμα 5.17: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης οργανικών ΑΣΑ με Li_2CO_3 (5%) & Na_2CO_3 (5%)

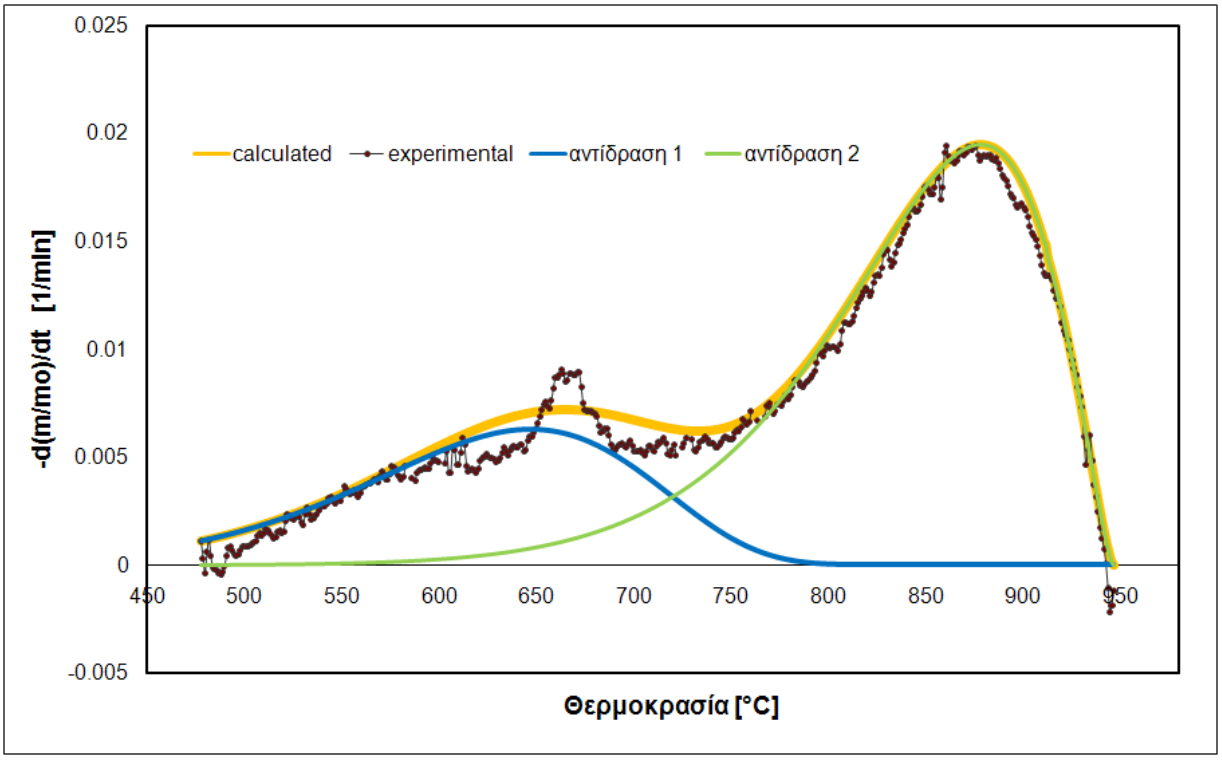
ΔΕΙΓΜΑ: ΛΥΜΑΤΟΛΑΣΠΗ



Διάγραμμα 5.18: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης λυματολάσπης με Li_2CO_3 (10%)

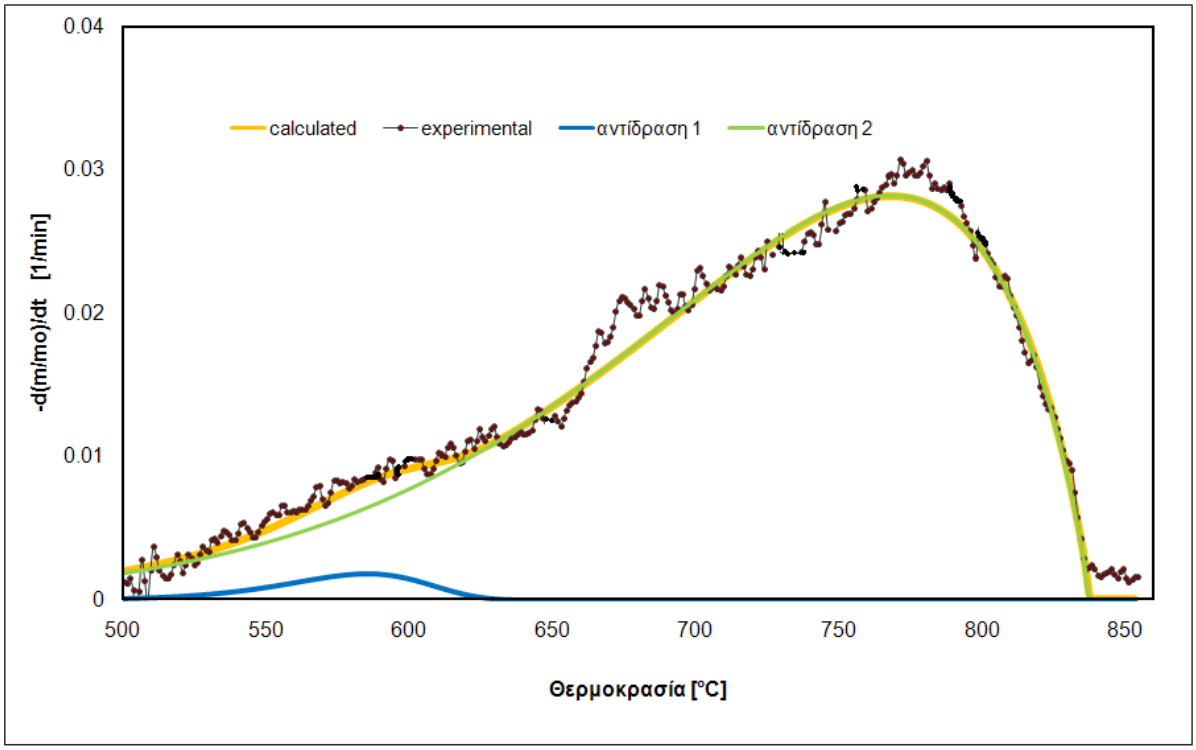


Διάγραμμα 5.19: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης λυματολάσπης με $CaCO_3$ (10%)

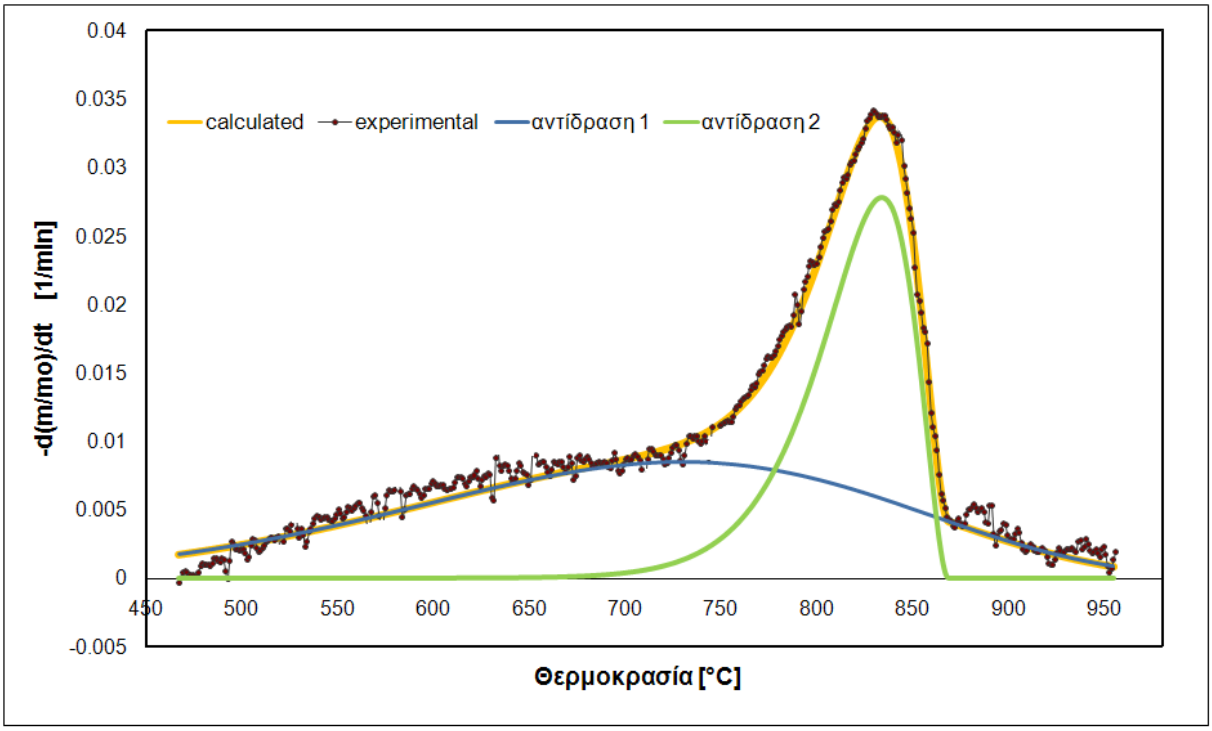


Διάγραμμα 5.20: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης λυματολάσπης με Li_2CO_3 (5%) και $CaCO_3$ (5%)

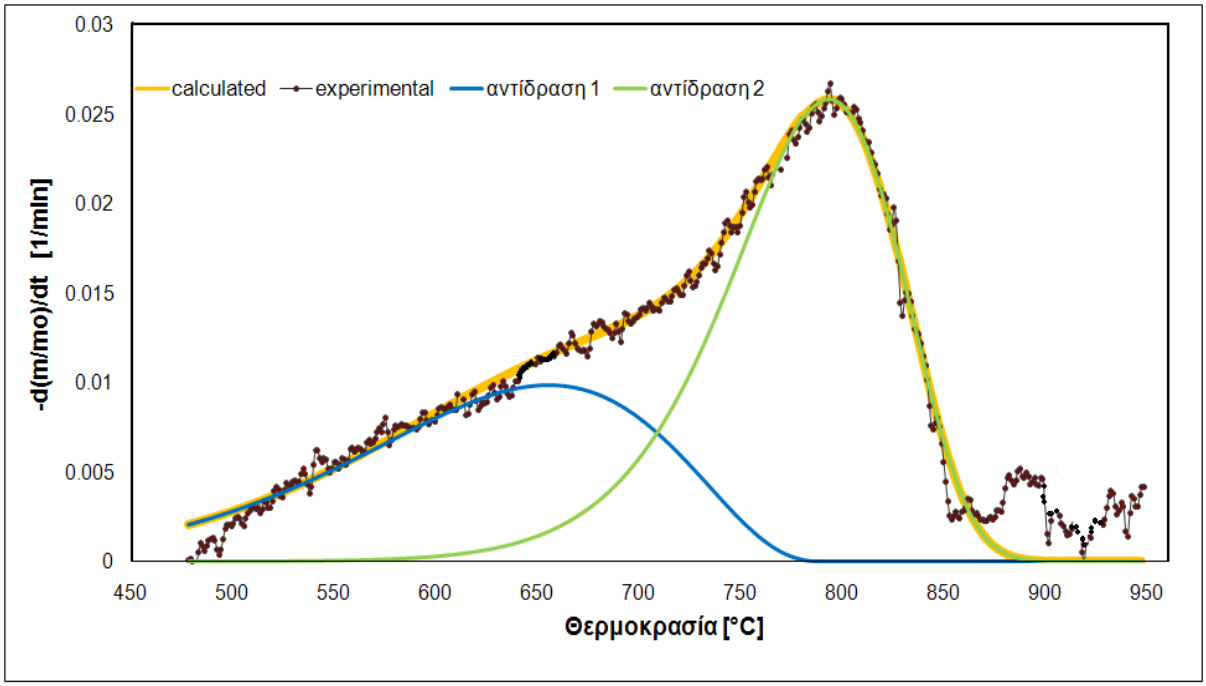
ΔΕΙΓΜΑ: ΧΑΡΤΙ



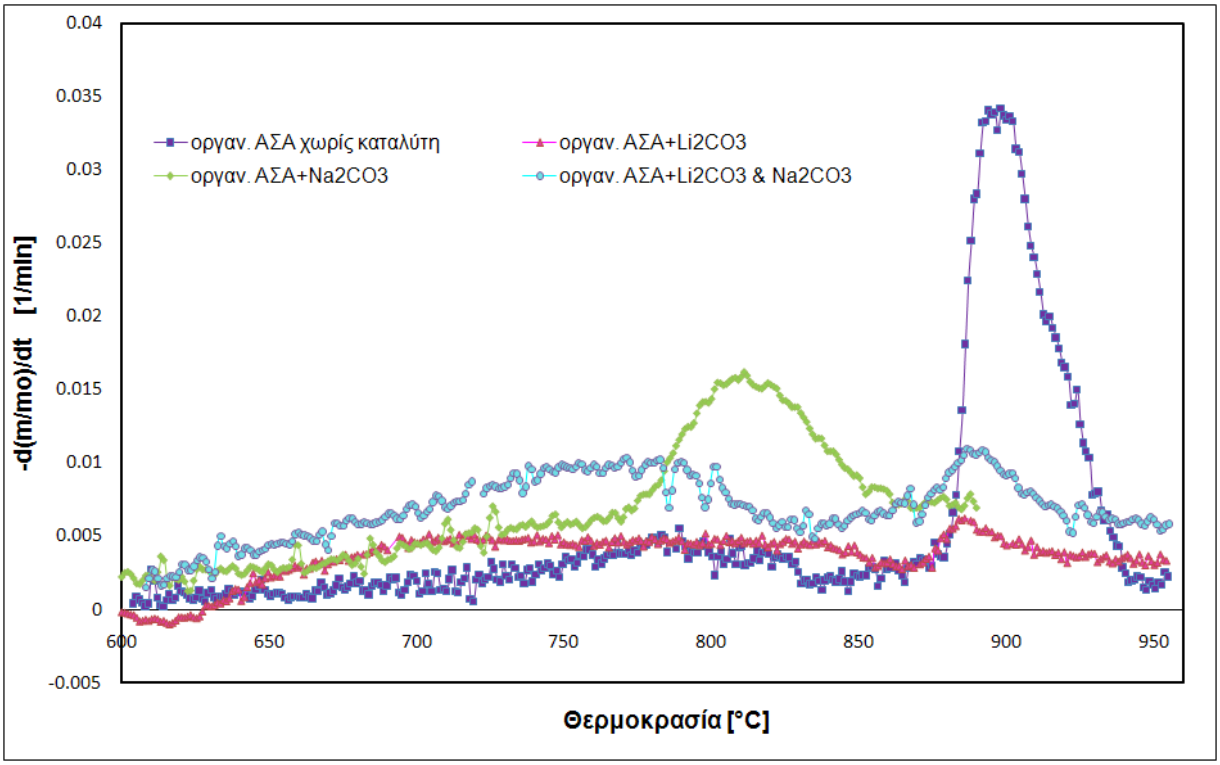
Διάγραμμα 5.21: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης χαρτιού με Li_2CO_3 (10%)



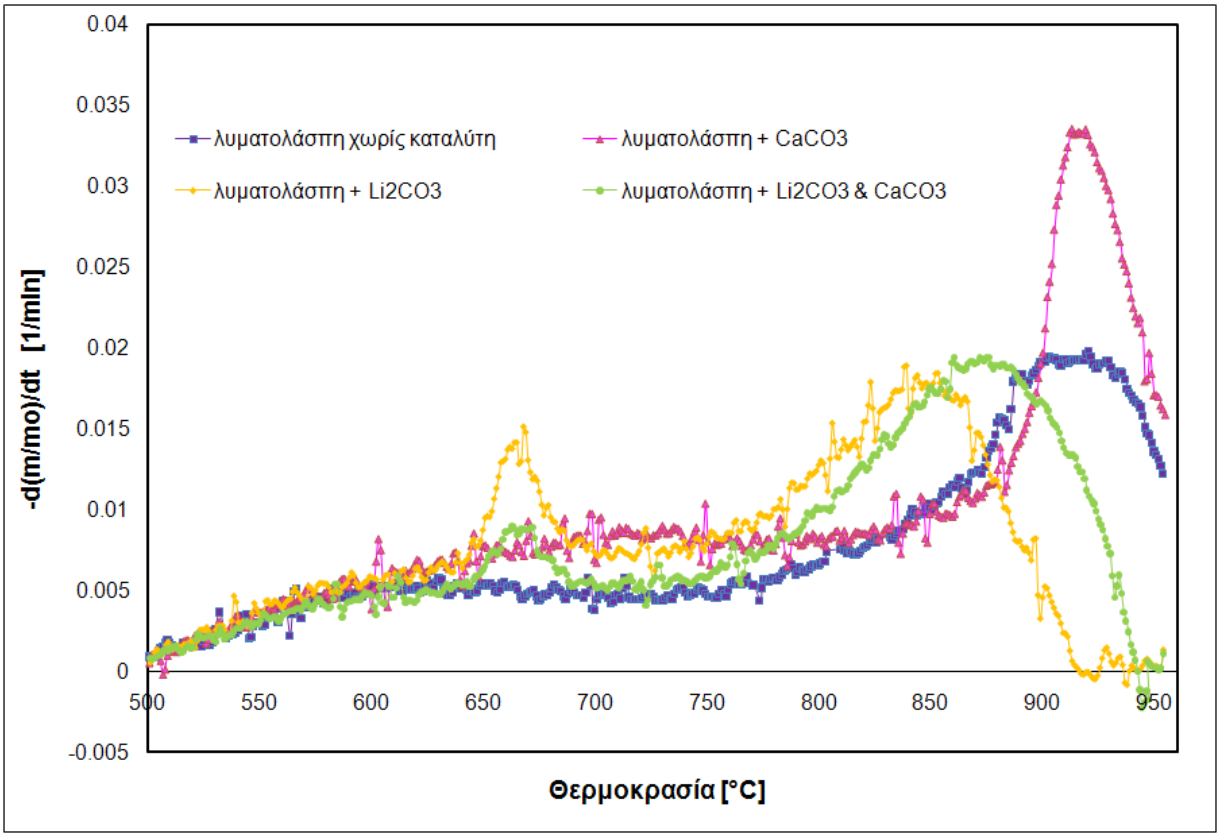
Διάγραμμα 5.22: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης χαρτιού με K_2CO_3 (10%)



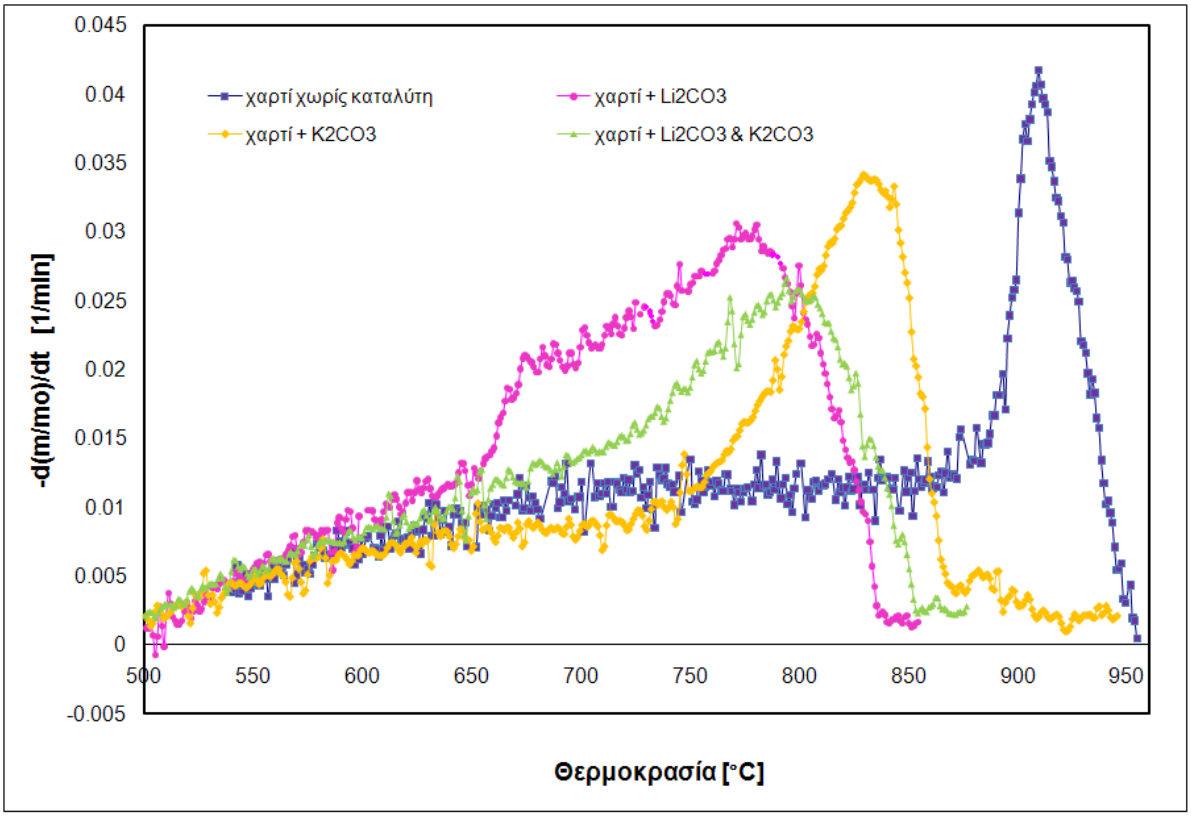
Διάγραμμα 5.23: Κινητική αποτίμηση της αεριοποίησης χαρτιού με Li_2CO_3 (5%) και K_2CO_3 (5%)



Διάγραμμα 5.24: Συγκριτικό προφίλ DTG αεριοποίησης οργανικών ΑΣΑ με και χωρίς καταλύτη



Διάγραμμα 5.25: Συγκριτικό προφίλ DTG αεριοποίησης λυματολάσπης με και χωρίς καταλύτη



Διάγραμμα 5.26: Συγκριτικό προφίλ DTG αεριοποίησης χαρτιού με και χωρίς καταλύτη

Κεφάλαιο 6

Συμπεράσματα

Όλα τα αρχικά δείγματα της μελέτης αυτής χαρακτηρίστηκαν από υψηλά ποσοστά πτητικών συστατικών (60-75%), ενώ τα δείγματα των οργανικών ΑΣΑ και της λυματολάσπης παρουσίασαν επίσης και υψηλά ποσοστά τέφρας (25-29%). Στο δείγμα της λυματολάσπης περιέχονταν υψηλότερα ποσοστά αζώτου και θείου σε σχέση με τα άλλα δείγματα, ενώ η ανώτερη θερμογόνος δύναμη των δειγμάτων –παίρνοντας τιμές από 3000-4500 kcal/kg– μπορεί να συγκριθεί με τις αντίστοιχες τιμές γαιανθράκων χαμηλής τάξης. Από τη χημική ανάλυση της τέφρας διαπιστώνεται ότι και τα τρία δείγματα περιείχαν υψηλά ποσοστά οξειδίων ασβεστίου και πυριτίου, ενώ μετρήθηκαν χαμηλά ποσοστά οξειδίων των αλκαλίων (K_2O, Na_2O). Σύμφωνα με τα παραπάνω, κατά την ενεργειακή αξιοποίηση αυτών των δειγμάτων δεν αναμένονται τεχνικά προβλήματα στα συστήματα μετατροπής (π.χ. επικαθίσεις, επισκωριώσεις). Μοναδικό ίσως πρόβλημα μπορεί να αποτελέσει η εκπομπή τοξικών αερίων θείου και αζώτου από τη λυματολάσπη, το οποίο μπορεί να αποφευχθεί με τη λήψη των απαραίτητων μέτρων. Όσο για την ειδική επιφάνεια των δειγμάτων, παρουσίασε μεγάλη αύξηση κατόπιν πυρόλυσης αυτών σε σχέση με τα αρχικά, ενώ το πορώδες μειώθηκε. Αξιοσημείωτη ήταν η αύξηση της ειδικής επιφάνειας του χαρτιού.

Από την μελέτη των χαρακτηριστικών θερμικής ανάλυσης των μεμονωμένων δειγμάτων (χωρίς καταλύτη) συμπεραίνονται τα εξής:

- Η θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία έλαβε χώρα η προσδοκώμενη αντίδραση Boudouard ήταν, για όλα τα δείγματα, υψηλή (900-915°C).

- Το δείγμα του χαρτιού παρουσίασε τον υψηλότερο μέγιστο ρυθμό αντίδρασης και έκλυσης CO σε σχέση με τα δείγματα των οργανικών ΑΣΑ και της λυματολάσπης, υποδηλώνοντας ότι είναι πιο αντιδραστικό.

- Αυξανομένου του ρυθμού θέρμανσης παρατηρήθηκε αύξηση της αρχικής θερμοκρασίας της αντίδρασης, αύξηση του μέγιστου ρυθμού της αντίδρασης και μικρή μείωση της θερμοκρασίας του μέγιστου ρυθμού της αντίδρασης.

- Από τα Διαγράμματα της κινητικής αποτίμησης της αεριοποίησης των δειγμάτων αποδεικνύεται ότι το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε έκανε καλή προσαρμογή των δεδομένων και τα αποτελέσματα που έδωσε είναι αποδεκτά.

- Απαιτήθηκε πολύ υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης προκειμένου να λάβει χώρα η αντίδραση Boudouard. Για τα οργανικά ΑΣΑ ήταν 370 kJ/mole, για το χαρτί 360 kJ/mole, ενώ μικρότερη E_α είχε η κύρια αντίδραση αεριοποίησης της λυματολάσπης (180 kJ/mole). Από τις υψηλές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης και των προεκθετικών παραγόντων διαπιστώνεται ότι η διαδικασία της αεριοποίησης με CO_2 ήταν χημικά ελεγχόμενη.

- Η τάξη των κύριων αντιδράσεων αεριοποίησης κυμάνθηκε από 0.4 έως 0.9.

- Εφαρμόζοντας μεγαλύτερο ρυθμό θέρμανσης παρατηρείται μεγαλύτερη ομοιογένεια του εξανθρακώματος.

Από την μελέτη των χαρακτηριστικών θερμικής ανάλυσης των δειγμάτων με χρήση καταλυτών συμπεραίνονται τα εξής:

- Η αρχική θερμοκρασία αντίδρασης μειώθηκε –με εξαίρεση τα ΑΣΑ– με τη χρήση καταλυτών, υποδεικνύοντας ότι τα μίγματα δείγματος-καταλύτη έγιναν περισσότερο αντιδραστικά.

- Ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης για το δείγμα της λυματολάσπης αυξήθηκε, ενώ στα ίδια επίπεδα και λίγο χαμηλότερος παρέμεινε για τα οργανικά ΑΣΑ και το χαρτί.

- Η θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού αντίδρασης γενικά μειώθηκε σε όλα τα δείγματα και για όλους τους συνδυασμούς και η μείωση έφτασε έως και τους $140^{o}C$.

- Παρατηρήθηκε γενικά μια αύξηση της ποσοστιαίας έκλυσης CO με τη χρήση καταλυτών.

- Όσον αναφορά στο συνδυασμό καταλυτών, διαπιστώθηκε ότι επιφέρει προσθετικό αποτέλεσμα στις τιμές του μέγιστου ρυθμού αντίδρασης (για τη λυματολάσπη) και στην ποσοστιαία έκλυση CO (για όλα τα δείγματα).

- Η E_{α} της αντίδρασης αεριοποίησης με καταλύτη για όλα τα δείγματα μειώθηκε, υποδηλώνοντας αύξηση της αντιδραστικότητας. Εξαίρεση αποτέλεσε το μίγμα λυματολάσπης-$CaCO_3$, για το οποίο σημειώθηκε αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης.

- Στο δείγμα των οργανικών ΑΣΑ και της λυματολάσπης παρατηρήθηκε ότι ο συνδυασμός καταλυτών επιφέρει περαιτέρω μείωση της E_{α} σε σχέση με τους μονούς καταλύτες.

- Η δραστικότητα των μονών καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στην αεριοποίηση των οργανικών ΑΣΑ φαίνεται να ακολουθεί την κατάταξη:

  $$Na_2CO_3 > K_2CO_3 > Li_2CO_3 > Cs_2CO_3 > CaCO_3 > CaSO_4$$

  Η δραστικότητα των μονών καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στην αεριοποίηση της λυματολάσπης φαίνεται να ακολουθεί την κατάταξη:

  $$CaCO_3 > Li_2CO_3 > Na_2CO_3 > CaSO_4 > Cs_2CO_3 > K_2CO_3$$

  Η δραστικότητα των μονών καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στην αεριοποίηση του χαρτιού φαίνεται να ακολουθεί την κατάταξη:

  $$Li_2CO_3 > CaCO_3 > K_2CO_3 > CaSO_4 > Na_2CO_3 > Cs_2CO_3$$

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ανδρεαδάκης, σημειώσεις για το μάθημα «Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων και Ιλύος» του ΜΠΣ 'Επιστήμη και Τεχνολογία Υδάτινων Πόρων', ΕΜΠ.
- Δ. Βάμβουκα, *Αντιρυπογόνος χρήσις γαιανθράκων*, Εκδόσεις Ίων (2002)
- Δ. Βάμβουκα, Σημειώσεις εργαστηρίου του μαθήματος 'Νέες Τεχνολογίες Αξιοποίησης Γαιανθράκων για Παραγωγή Ενέργειας' του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, 2008
- Δ. Βάμβουκα, *Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον*, Εκδόσεις Τζιόλα (2009)
- Π. Γραμμέλης, Διδακτορική Διατριβή με τίτλο 'Ενεργειακή Αξιοποίηση Βιομάζας σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης', ΕΜΠ (2003)
- Ινστιτούτο Στρατηγικών και Αναπτυξιακών Μελετών – Ανδρέας Παπανδρέου (ΙΣΤΑΜΕ), «Διαχείριση» Στερεών Αποβλήτων στην Ελλάδα, Φεβρουάριος 2007
- ΚΑΠΕ, Ετήσια Έκθεση 2007
- Α. Μαυρόπουλος, Α. Κουσκούρης, Φ. Χάγιος, Η πορεία υλοποίησης της Οδηγίας 99/31 της Ε.Ε. στην Ελλάδα, ΕΠΕΜ Α.Ε.
- Δρ. Π. Παπασταματίου, Εισήγηση με τίτλο «Πολιτικές για τις ΑΠΕ σε ευρωπαϊκό και παγκόσμιο επίπεδο» στο παγκόσμιο συνέδριο Ενέργεια 2002'
- ΦΕΚ Α' 129/27.06.2006

ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- D. B. Anthony, AIChE Journal 22 (1976) 625
- CRES. An overview of the Greek energy market (2002)
- E. G. Baker, L. L. Mudge, W. A. Wilcox, Proceeding of Conference on Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Banff, Canada, 1996, p. 305
- M. Barrio, J. Hustad, CO_2 gasification of birch and the effect of Co inhibition on the calculation of chemical kinetics. In Progress in Thermochemical Biomass Conversion, Bridgwater, Blackwell Science Ltd: Oxford, UK, 2001, pp. 47-60
- S.C. Battacharya, P.A. Salam, H. Runqing, H.T. Somashekar, D.A. Racelis, P.G. Rathnasiri and B. Yingyuad, An assessment of the potential for non-plantation biomass resources in selected Asian countries for 2010, *Biomass and Bioenergy* **29(3)** (2005), p.153

- G. Berdes and Hansson, Bioenergy expansion in the EU: cost effective climate change mitigation, employment creation and reduced dependency on imported fuels, *Energy Policy* **35(12)** (2007), p.5965

- JD. Blackwood, AJ. Ingeme, Australian Journal of Chemistry, 1960, 11, 194-209

- C. Di Blasi, Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars, Progress in Energy and Combustion Science 35 (2009) 121-140

- A.V. Bridgwater, Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, *Chemical Engineering Journal* **91**(2003), p.87

- R. C. Brown, Qin Liu, Glenn Norton, Catalytic effects observed during the co-gasification of coal and switch grass, *Biomass and Bioenergy*, 18 (2000) 499-506

- V. Cozzani, Reactivity in oxygen and carbon dioxide of chars formed in the pyrolysis of refuse-derived fuel. Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 864-872

- W.F. DeGroot, F. Shafizaceh, Proceeding of Conference on Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Banff, Canada, 1996, p. 275

- W.F. DeGroot, F. Shafizaceh, Kinetics of gasification of Douglas fir and cottonwood chars by carbon dioxide, *Fuel* 1984, 63, 210-216

- PA. Della Rocca, EG. Cerrella, Pr. Bonelli, AL. Cukierman, Pyrolysis of hardwoods residues: on kinetics and char characterization, *Biomass & Bioenergy*, 1999, 16: 79-88

- Demirbaş, Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues, *Prog. Energy Combust. Science* **31(2)** (2005), p. 171.

- Denison, R.A. (1996) "Environmental life-cycle comparisons of recycling, landfilling, and Incineration" Annual Reviews of Energy and Environment, Vol. 21 191-237

- B. Dessus, B. Derin and F. Pharabod. World potential of renewable energies. La Huille Blanche/No. 1, Paris (1992)

- J. M. Encinar, F. J. Beltran, A. Ramiro, J.F. Gonzalez, *Fuel Process. Technol*. 55 (1998) 219

- Ergun S, Kinetics of the reaction of carbon dioxide with carbon, *Physical Chemistry*, 60:480-5 (1956)

- European Commission. Energy in Europe: economic foundations for energy policy. The shared analysis project. EC (1999)

- European Commission. Communication on mid-term review of the Common Agricultural Policy. COM 394 (2002)

- European Commission. Communication from the Commission of 7.12.2005 on Biomass Action Plan. COM 628 final (2005)

- European Commission (b). Green Paper on Energy Eficiency. Doing more with less. COM 265 final (2005)

- European Commission (c).White Paper for a Community Strategy and Action Plan. Energy for the future: renewable sources of energy. COM 599 (1997)

- J. E. Easterly and M. Burnham, Overview of biomass and waste fuel resources for power production, *Biomass and Bioenergy*, **10** (2-3) 1996, p.79

- Faaij, Modern biomass conversion technologies, *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* **11** (2006), p.343

- L. Fagernäs, A. Johansson, C. Wilén, K. Sipilá, T. Mäkinen, S. Helynen, E. Daugherty, H. den Uil, J. Vehlow, T. Kaberger and M. Rogulska. Bioenergy in Europe-Opportunities and barriers. Julkaisija-Utgivare. VTT Finland (2006)

- H. Freud, Kinetics of carbon gasification by CO_2, Fuel, vol. 64, 1984

- G. de Fronzo, Biomass as energy resource: present situation and prospects of the global production, *Proceedings of the 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry*, Sevilla (2000), p. 107

- A. Gomez-Barea, P. Ollero, C. Fernadez-Baco, Diffusional effects in CO_2 gasification experiments with single biomass char particles. Experiments investigation. *Energy Fuels* 2006, 20, 2202-2210

- R. Gross, M. Leach and A. Bauen, Progress in renewable energy, *Environment International* **29 (1)** (2003), p. 105.

- M. Hoogwijk, A. Faaij, R. van den Broek, G. Berndes, D. Gielen and W. Turkenburq, Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy, *Biomass and Bioenergy* **25** (2003), p.119

- IEA (International Energy Agency) Statistics, Renewables Information (2003)

- IEA. Renewables in global energy supply. An IEA Fact Sheet June 23 (2004)

- H. Iwaki, S. Ye, H. Katagiri, K. Kitagawa, Wastepaper gasification with CO_2 or steam using catalysts of molten carbonates, *Applied Catalysis* A: General 270 (2004) 237-243

- J. Jensern and S.E. Jepsen, The production, use and quality of sewage sludge in Denmark, Waste Management **25 (3)** (2005), p. 239

- G. Jin, H. Iwaki, N. Arai, K. Kitagawa, Study on the gasification of wastepaper/carbon dioxide catalyzed by molten carbonate salts, *Energy* 30 (2005) 1192-1203

- T.B. Johansson, H. Kelly, A.K.N. Reddy and R.H. Williams, Renewable fuels and electricity for a growing world economy-defining and achieving the potential in renewable energy sources for fuels and electricity, Island Press, Washington (1993), p.1

- P. Mc Kendry, Energy production from biomass: gasification technologies, *Bioresource Technology* **83** (2002), p.55

- R. Khalil, G. Varhegyi, S. Jaschke, M. Gronli, J. Hustad, CO_2 Gasification of Biomass Chars: A Kinetic Study, *Energy & Fuels* 2009, 23, 94-100

- D. L. Klass, Biomass for renewable energy, fuels and chemicals, Academic Press (1998), p. 137

- A. Klein, Gasification: An Alternative Process for Energy Recovery and Disposal of Municipal Solid Waste, M.S. Thesis, Department of Earth and Environmental Engineering, Columbia University, May 2002

- W. Klose, M. Wolki, On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam, *Fuel* 2005, 84, 885-892

- T. W. Kwon, S. D. Kim and D.P.C. Fung, *Fuel* **67**, 530 (1988)

- N.M. Laurendeau, Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion. Progress in Energy of Combustion Science (1978) 4:221-70

- J. S. Lee and S. D. Kim, Gasification Kinetics of waste tire-char with CO_2 in a thermobalance reactor, *Energy*, Vol. 21, No. 5, pp. 343-352 (1996)

- T.C. Li, Y.J. Yan, Z. Ren, Fuel Science&Technology International,14 (1996) 879

- S. van Loo and J. Koppejan, Handbook of biomass combustion and co-firing, Twente University Press, Enschede (2002), p.23

- F. Marquez-Montesinos, T. Cordero, J. Rodriguez-Mirasol, J.J. Rodriguez, CO_2 and steam gasificarion of a grapefruit skin char, Fuel 81 (2002) 423-429

- DW. McKee, The catalyzed gasification reactions of carbon, *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 16, New York, 1981, p. 1-118

- Miranda, M., Hale, B. (1999). "Re-Covering All the Bases: A Comparison of Landfills and Resource Recovery Facilities in Puerto Rico." Nickolas School of the Environment, Duke University

- L.K. Mudge, E.G. Baker, D.H. Mitchell, M.D. Brown, Journal of Solar Energy Engineering 107 (1985) 89

- L.K. Mudge, L.J. Sealock, S.R. Weber, Catalyzed steam gasification of biomass, Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 1 (1979) 165-175

- Nikolaou, M. Remrova and I. Jeliazkov, Biomass availability in Europe (2003)

- Observer. Barométre de la geothermie. Systémes solaires No 131 (1999)

- OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development, Anon-Urban energy handbook, Paris (1995)

- P. Ollero, A. Serrera, R. Arjona, S. Alcantrilla, The CO_2 gasification kinetics of olive residue, *Biomass & Bioenergy* 24 (2003) 151-161

- A.M. Omer, Green energies and the environment, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2008), in press.

- Plante P., Roy C., Chornet E., CO_2 gasification of wood charcoals derived from vacuum and atmospheric pyrolysis. *The Canadian Journal of chemical Engineering*, 66: 307-12 (1988)

- J. Rezaiyan, N.P. Cheremisinoff, *Gasification Technologies – A Primer for Engineers and Scientists*, Taylor&Francis (2005)

- S. Scott, J.f. Davidon, J.S. Dennis, The rate of gasification by CO_2 of chars from waste, *Proceedings of the Combustion Institute,* 2005, 30, 2151-2159

- P.A. Simell (a), N. Hakala, H.E. Haario, *Industrial & Engineering Chemical Research,* 36 (1997) 42

- P.A. Simell (b), J. O. Hepola, A. Krause, *Fuel* 76 (1997) 1117

- D. Sutton, B. Kelleher, J. Ross, Review of literature on catalysts for biomass gasification, *Fuel Processing Technology* 73 (2001) 155-173

- D. Vamvuka, E. Kakaras, E. Kastanaki, P. Grammelis, Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite, *Fuel* 82 (2003)1949-1960

- D. Vamvuka, N. Salpigidou, E, Kastanaki, S. Sfakiotakis, Possibility of using paper sludge in co-firing applications, *Fuel* 88 (2009) 637-643

- C. Y. Wen and S. Dutta*, Coal Processing Technology* **4**, 40 (1978)

- R.H. Williams. Variants of a low CO_2-emitting energy supply system for the world. Energy supply mitigation options. IPCC Second Assessment Report Working Group IIa. Reichland and Pacific Northwest Laboratories (1995)
- Xiao Gang et al., Experimental study on MSW gasification and melting technology, *Journal of Environmental Sciences* **19** (2007) 1398-1403
- DP. Ye, JB. Agnew, DK. Zhang, Gasification of a South Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies, Fuel, 1998, 77 (11): 1209-19
- Y. Yeboah, Y. Xu, A. Sheth, A. Godavarty, P. Agrawal, Catalytic gasification of coal using eutectic salts: identification of eutectics, *Carbon* 41 (2003) 203-214

ΔΙΚΤΥΑΚΟΙ ΤΟΠΟΙ

[1] http://glossary.eea.europa.eu/EEAGlossary/B/biomass, επικαιροποιήθηκε 26/6/2009

[2]ΚΑΠΕ,http://www.cres.gr/kape/energeia_politis/energeia_politis_biomass.htm, επικαιροποιήθηκε 26/3/2009

[3] The Kyoto Protocol, 2007, http://europa.eu.int/rapid/pressReleasesAction.do?reference=MEMO/05/49&format=H, επικαιροποιήθηκε 26/3/2009

[4] Danish Ministry of the Environment, www.mim.dk, επικαιροποιήθηκε 2/3/2009

[5] Biomass task force report to government; 2005, www.defra.gov.uk, επικαιροποιήθηκε 20/9/2008

[6] http://www.texasep.org/html/wst/wst_1msw_ussw.html, επικαιροποιήθηκε 3/3/2009

[7] ΚΑΠΕ, ετήσια έκθεση 2007,

http://www.cres.gr/kape/pdf/download/Apologismos2007.pdf, επικαιροποιήθηκε 29/3/2009

[8] NOOA, Mauna Loa Observatory, http://www.mlo.noaa.gov/, επικαιροποιήθηκε 9/2/2009

[9] Energy Information Administration (EIA), International Energy Annual 2003 (May-July 2005), www.eia.doe.gov/iea/, επικαιροποιήθηκε 29/3/2009

[10] EIA, System for the Analysis of Global Energy Markets (2006), www.eia.doe.gov/oiaf/, επικαιροποιήθηκε 29/3/2009

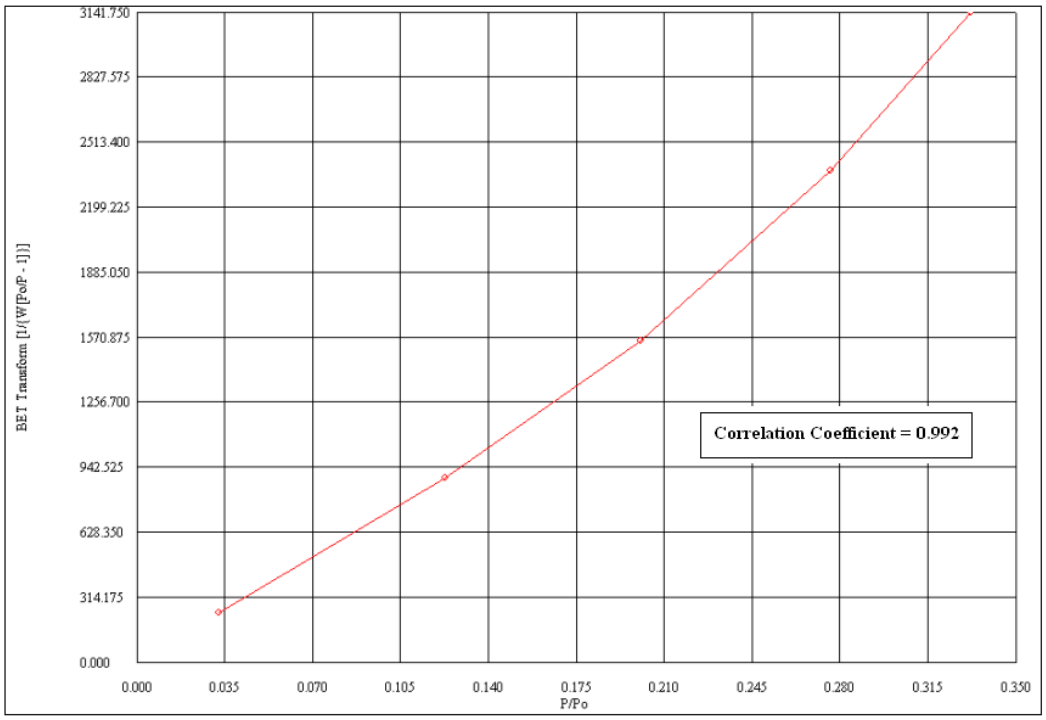
[11] http://timeforchange.org/prediction-of-energy-consumption, επικαιροποιήθηκε 2/06/2009

[12] http://europa.eu/, επικαιροποιήθηκε 05/03/2009

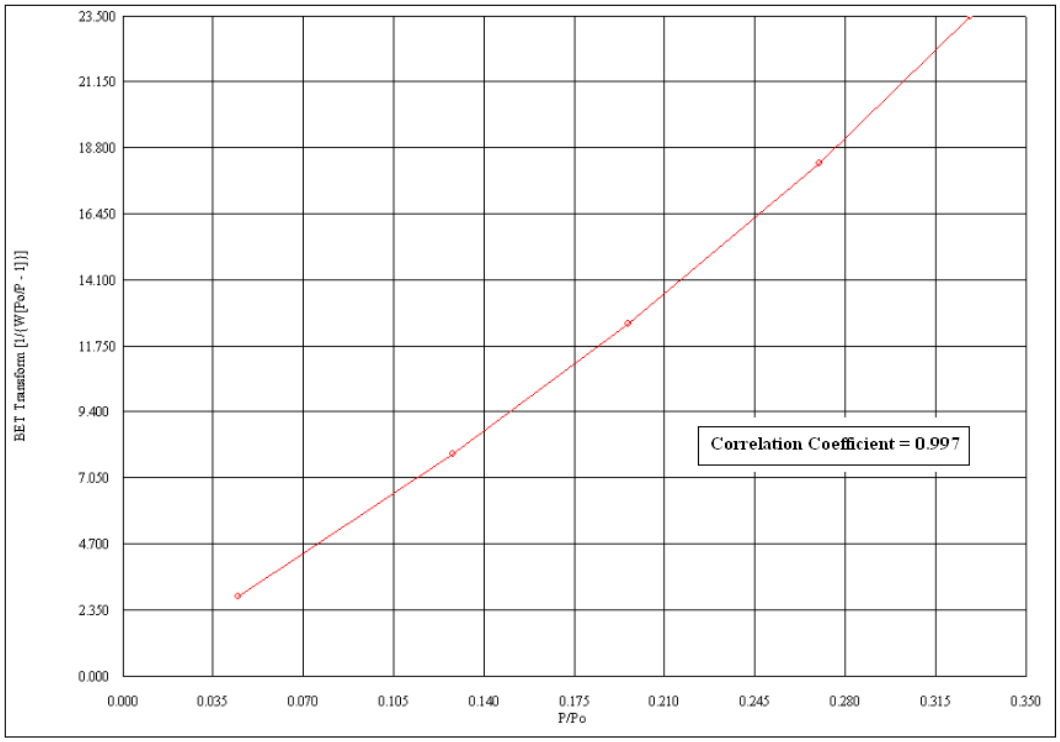
[13] (http://omega.physics.uoi.gr), επικαιροποιήθηκε 02/06/2009

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

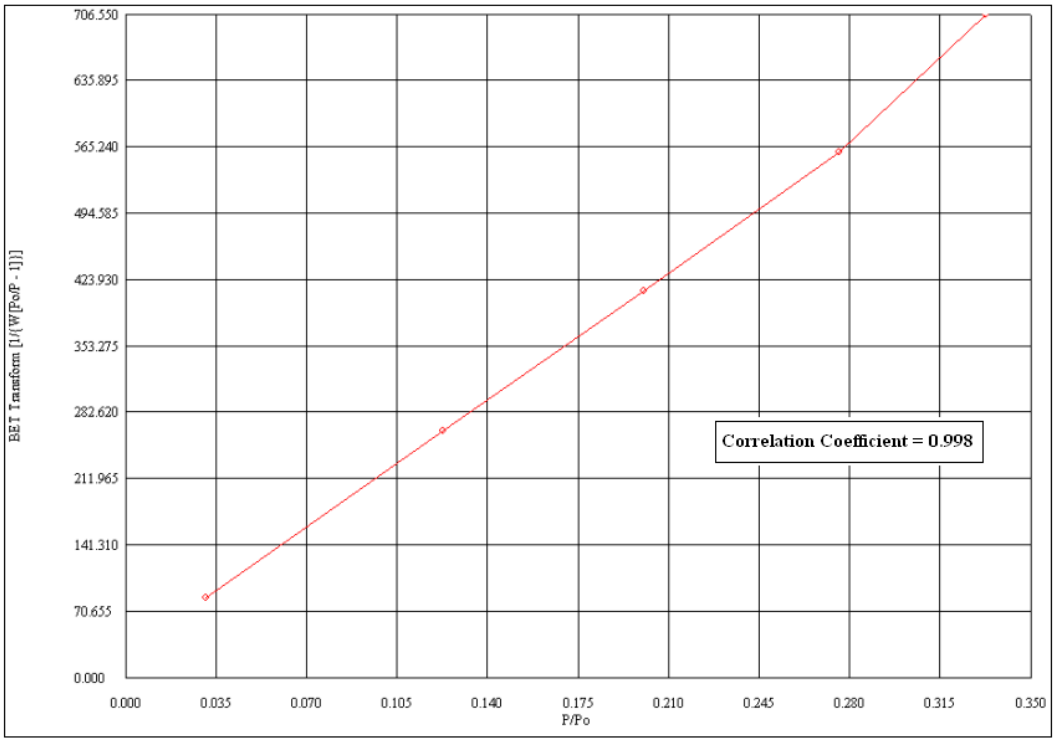
Τα διαγράμματα Multi-Point BET των δειγμάτων που μελετήθηκαν παρατίθενται παρακάτω:



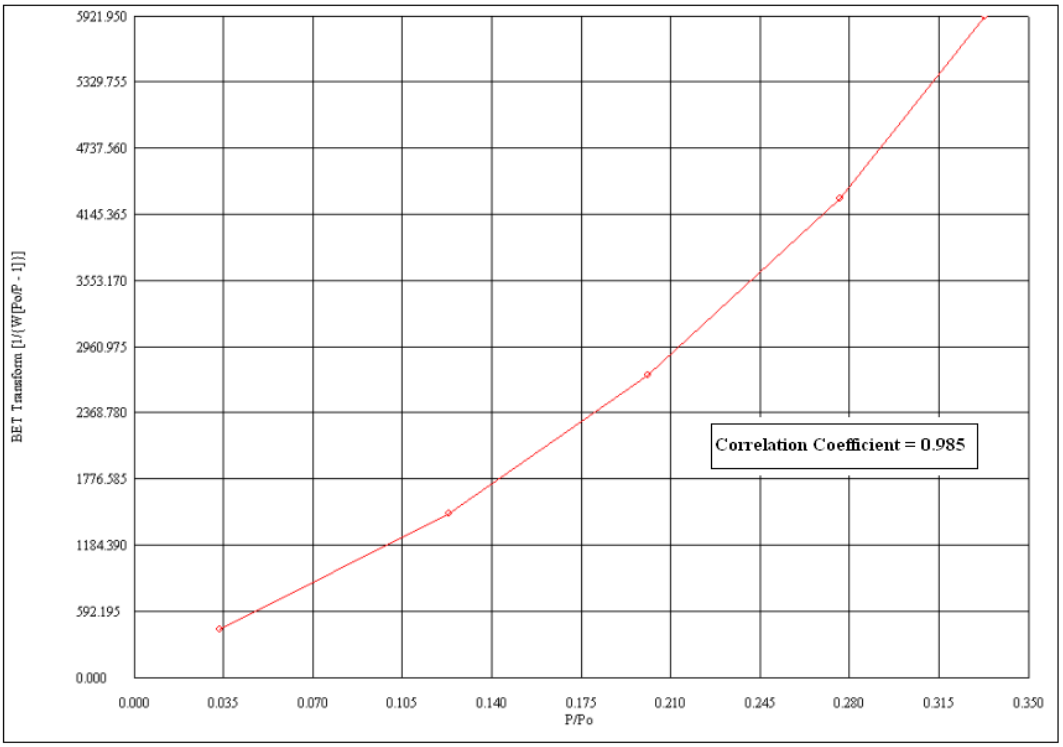
Multi-Point BET οργανικών ΑΣΑ



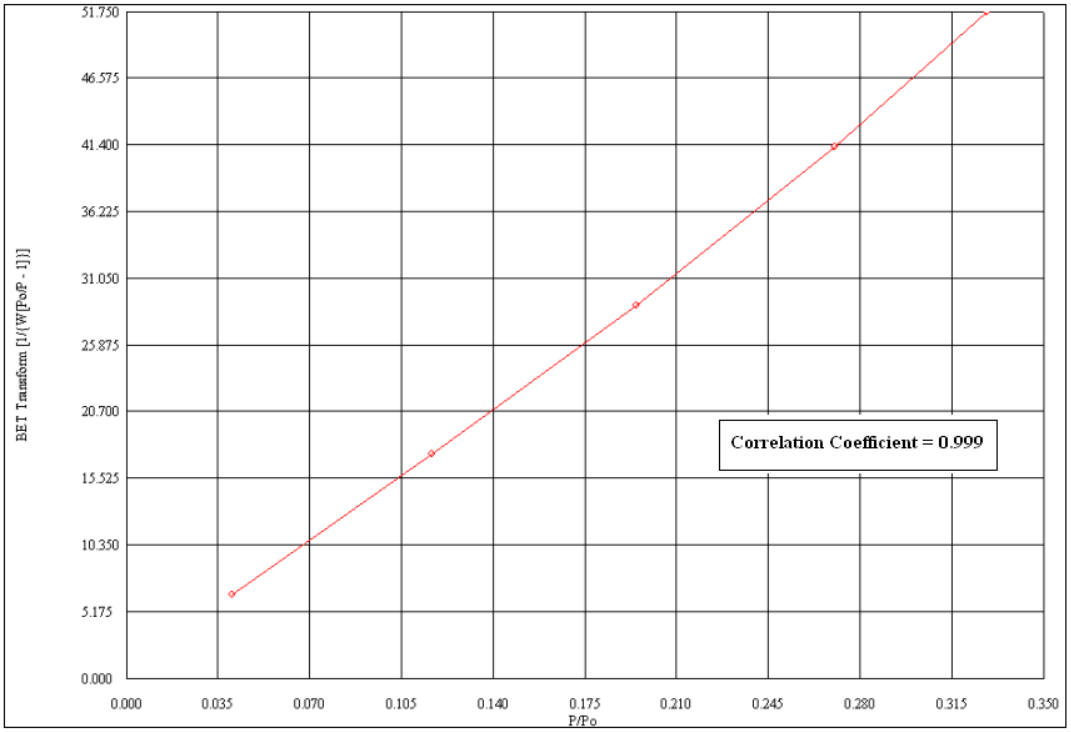
Multi-Point BET οργανικών ΑΣΑ μετά από πυρόλυση



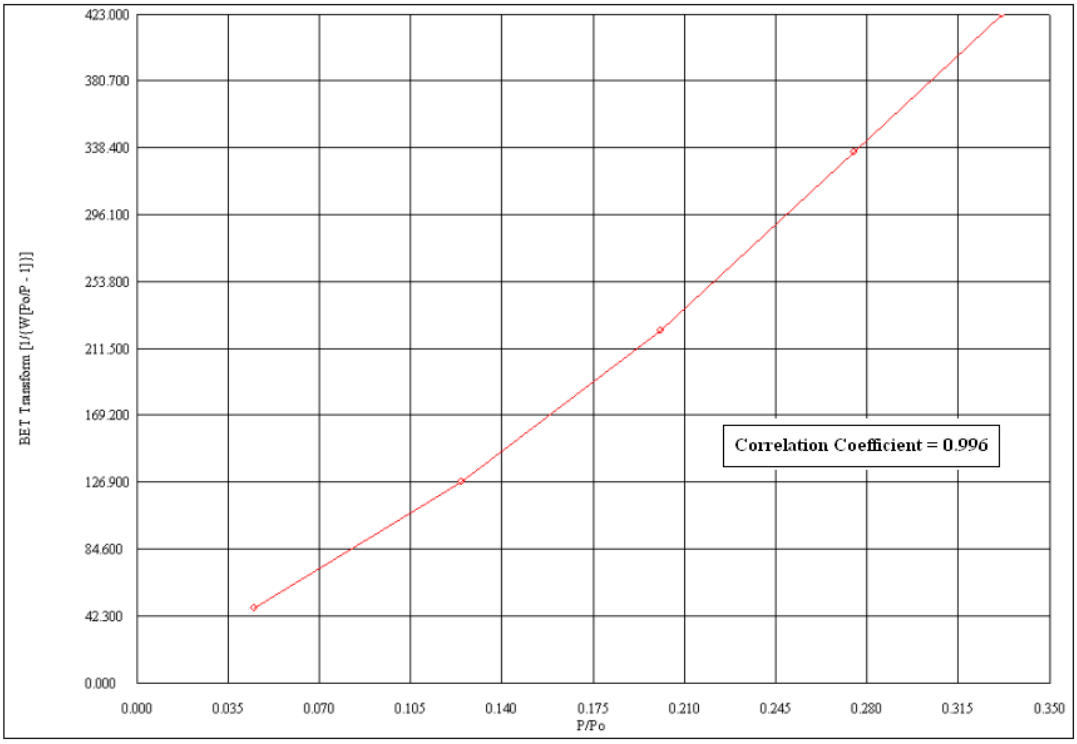
Multi-Point BET οργανικών ΑΣΑ μετά από αεριοποίηση



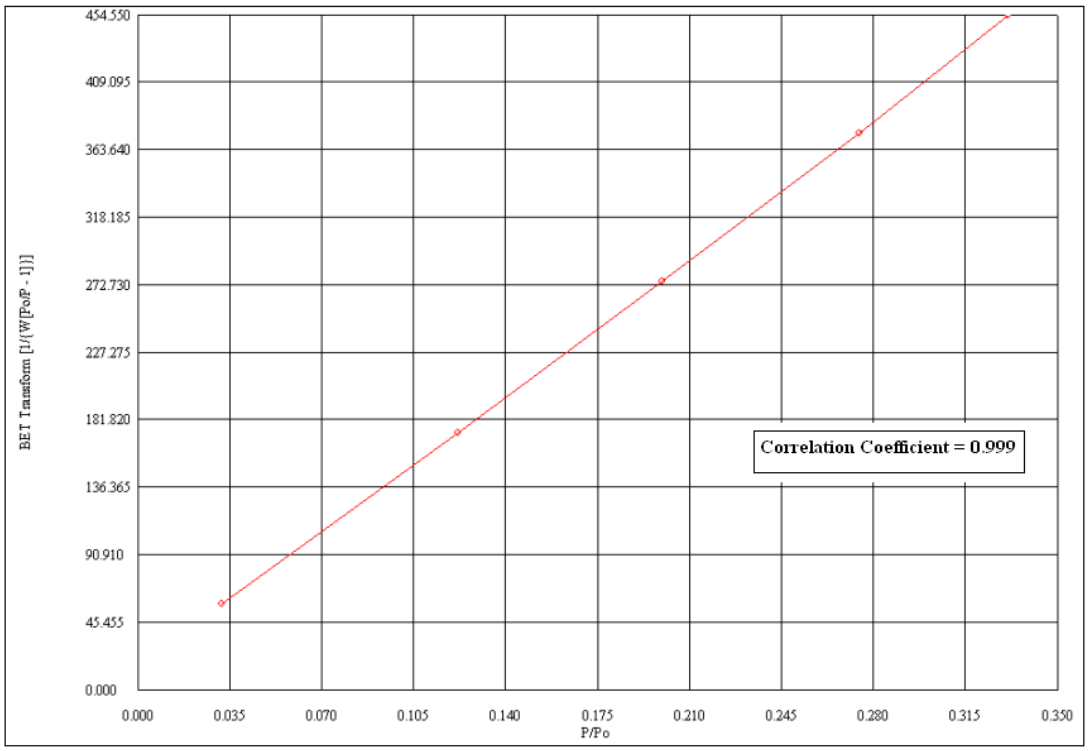
Multi-Point BET λυματολάσπης



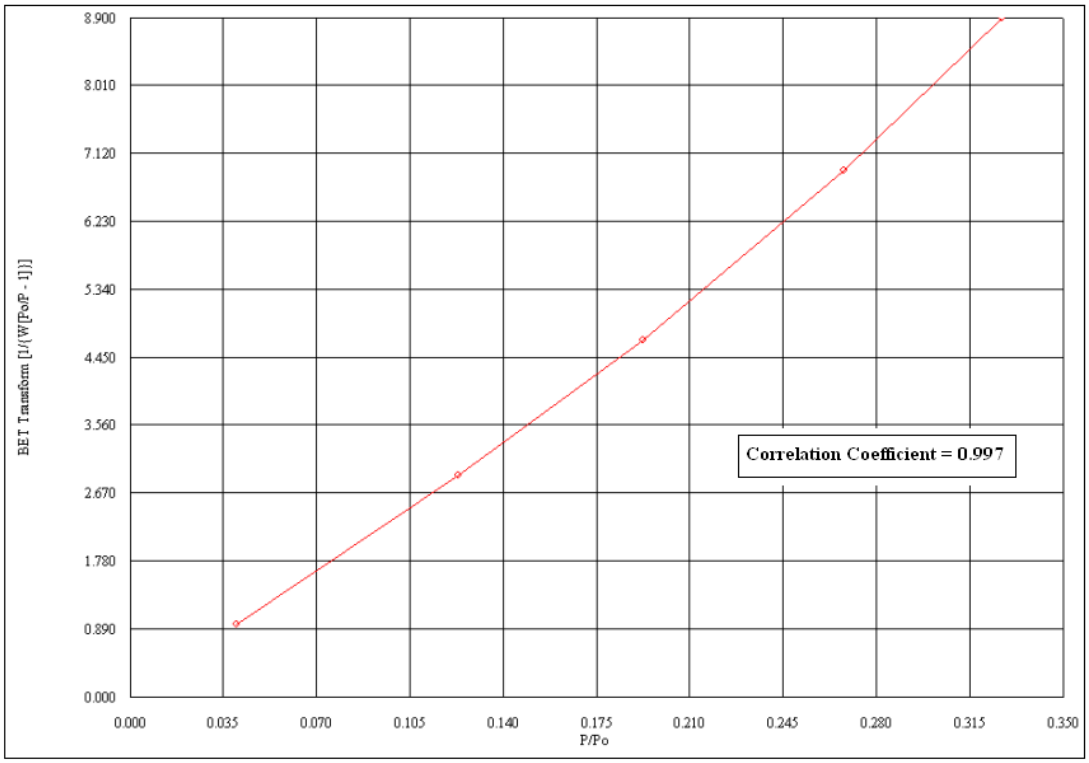
Multi-Point BET λυματολάσπης μετά από πυρόλυση



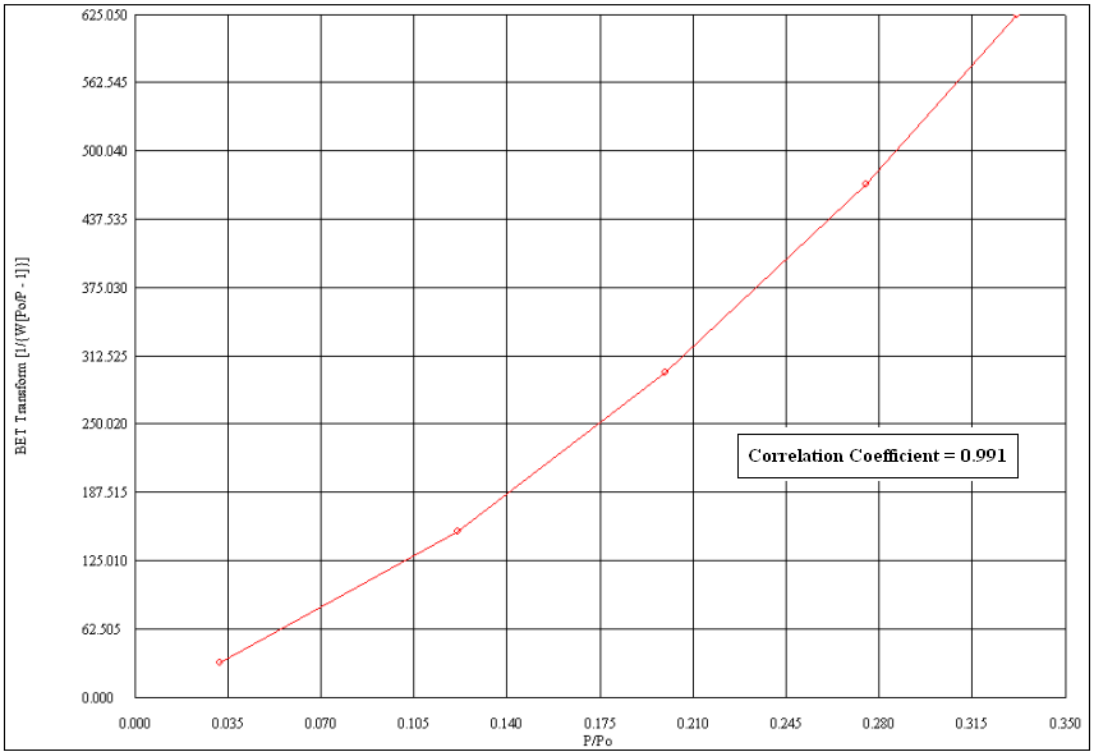
Multi-Point BET λυματολάσπης μετά από αεριοποίηση



Multi-Point BET χαρτιού



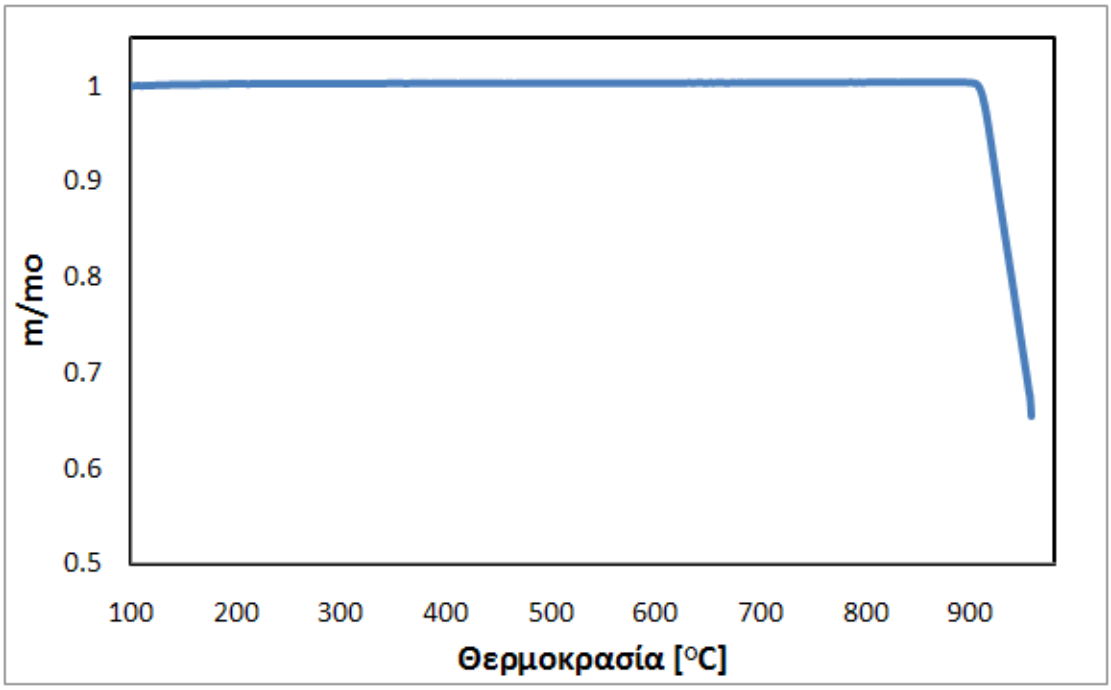
Multi-Point BET χαρτιού μετά από πυρόλυση

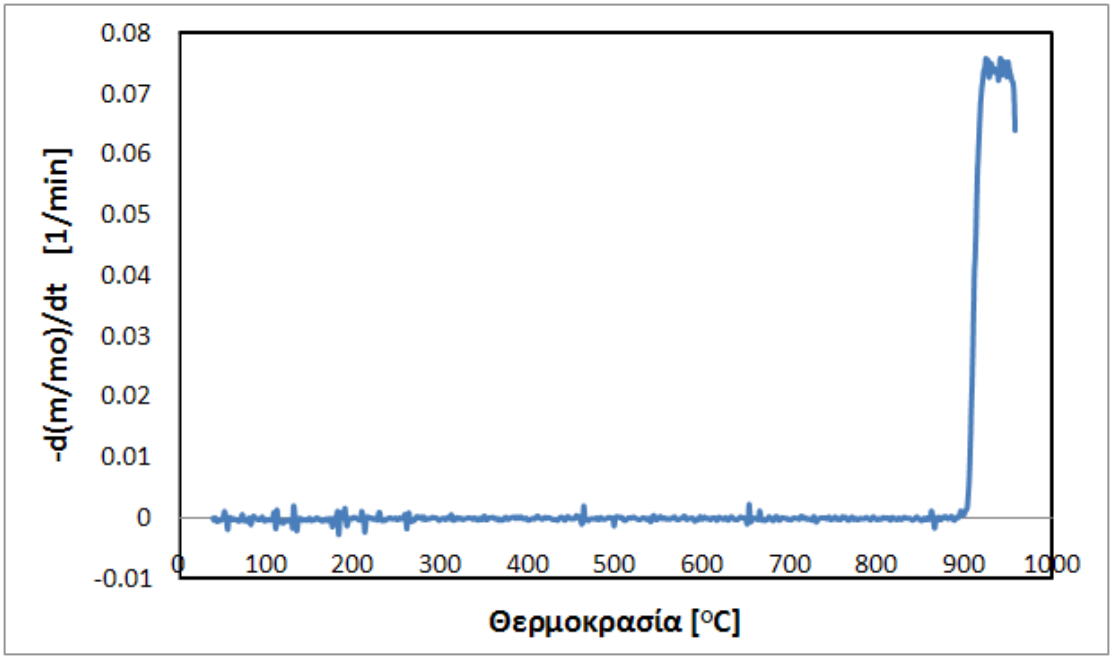


Multi-Point BET χαρτιού μετά από αεριοποίηση

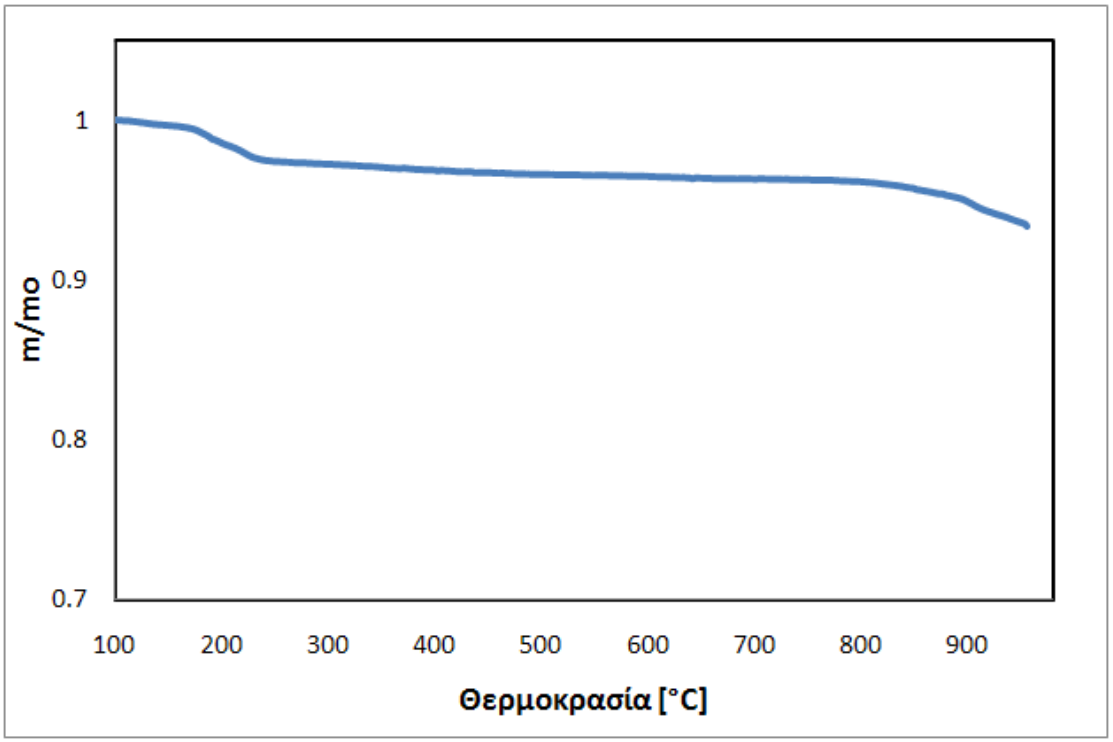
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

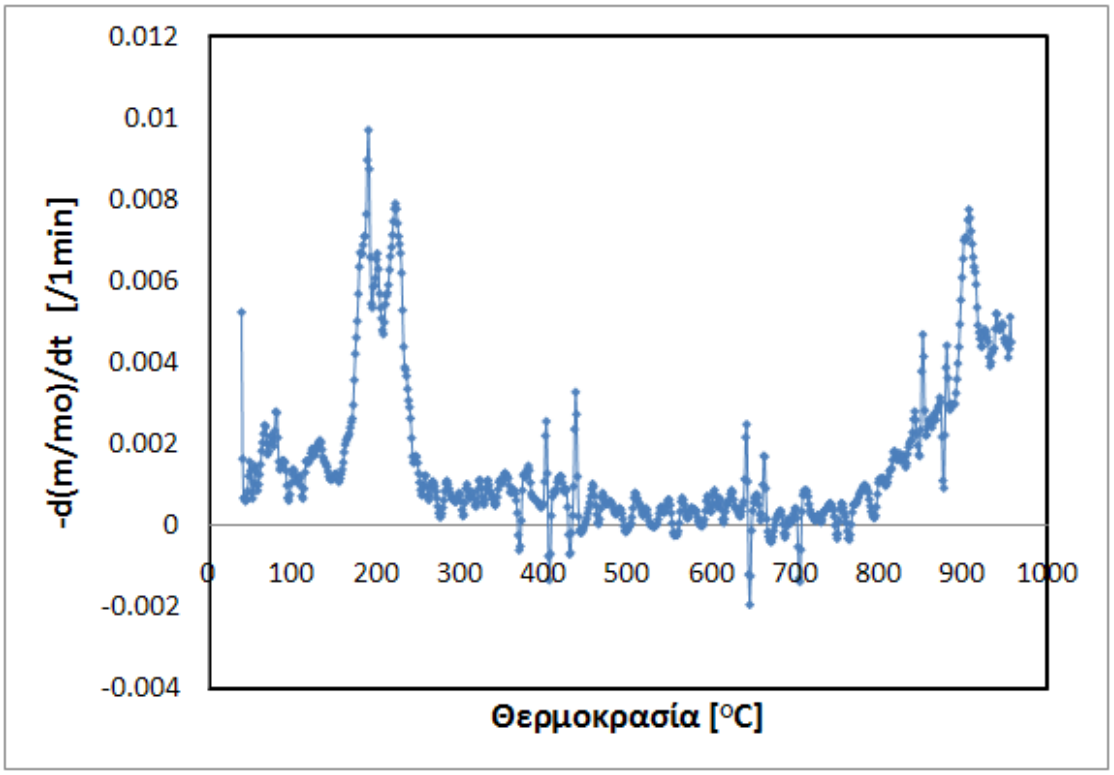
Για το $CaCO_3$:



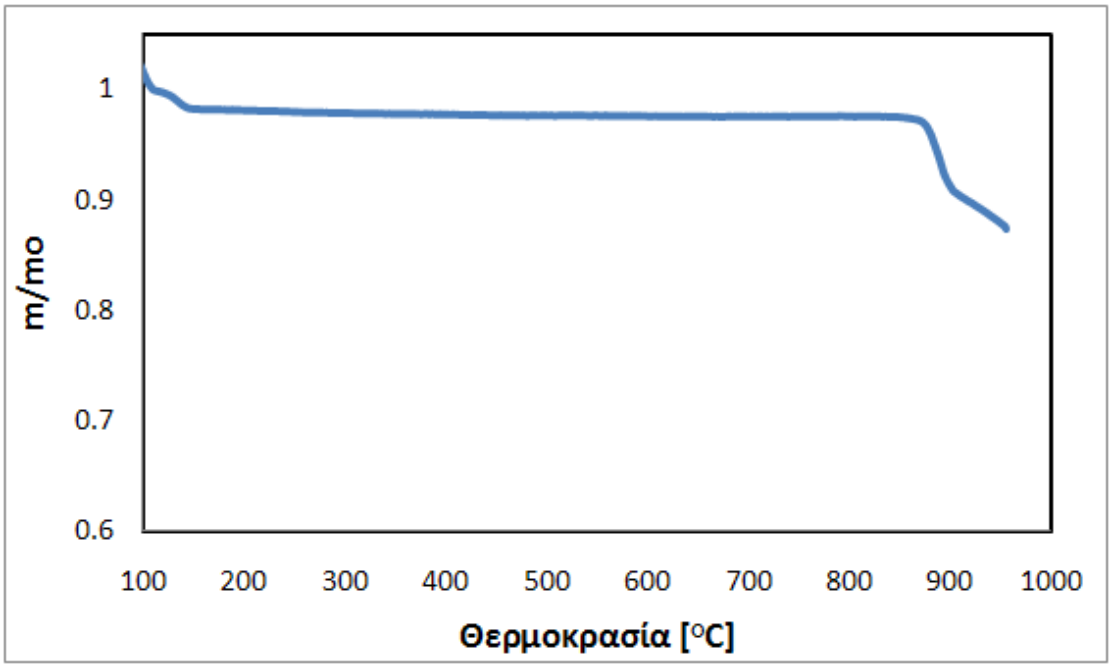


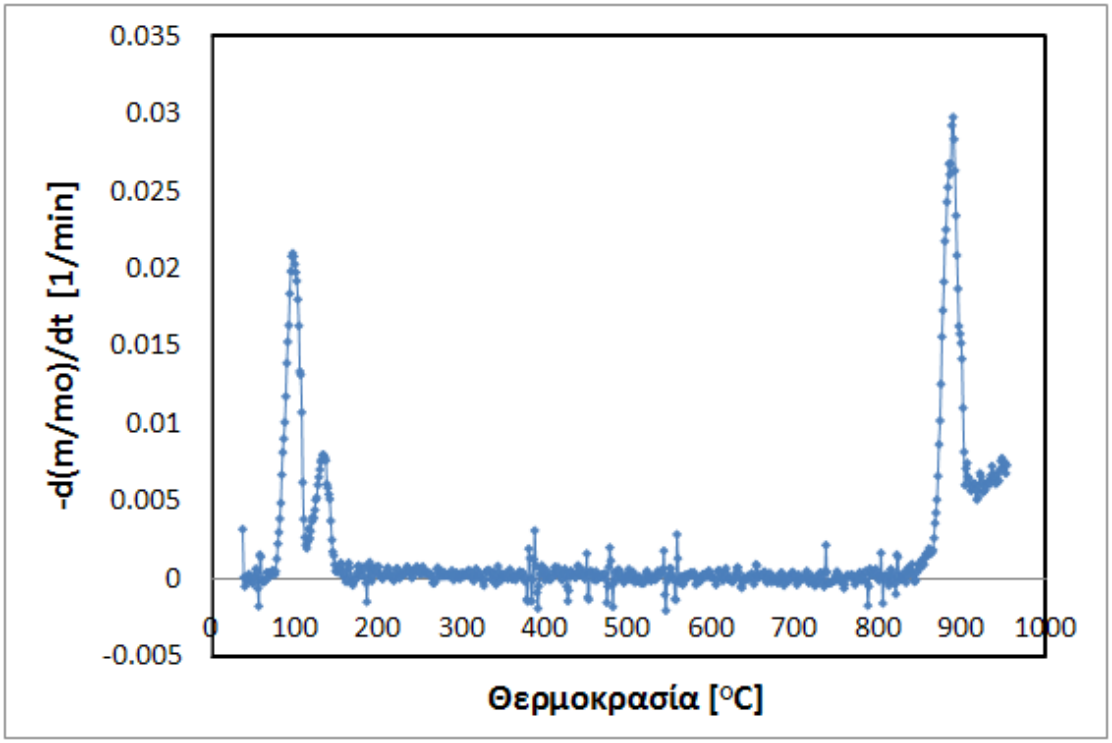
Για το $CaSO_4$:


1
0.9
0.8
0.7
m/mo
100
200
300
400
500
600
700
800
900
Θερμοκρασία [°C]

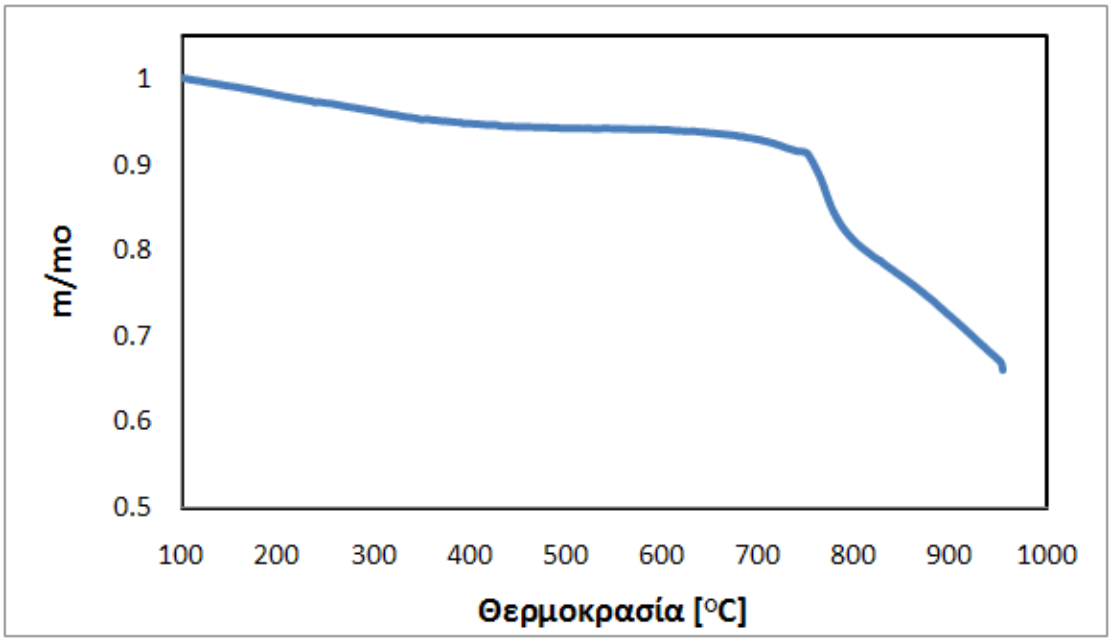

0.012
0.01
0.008
0.006
0.004
0.002
0
-0.002
-0.004
-d(m/mo)/dt [/1min]
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Θερμοκρασία [°C]

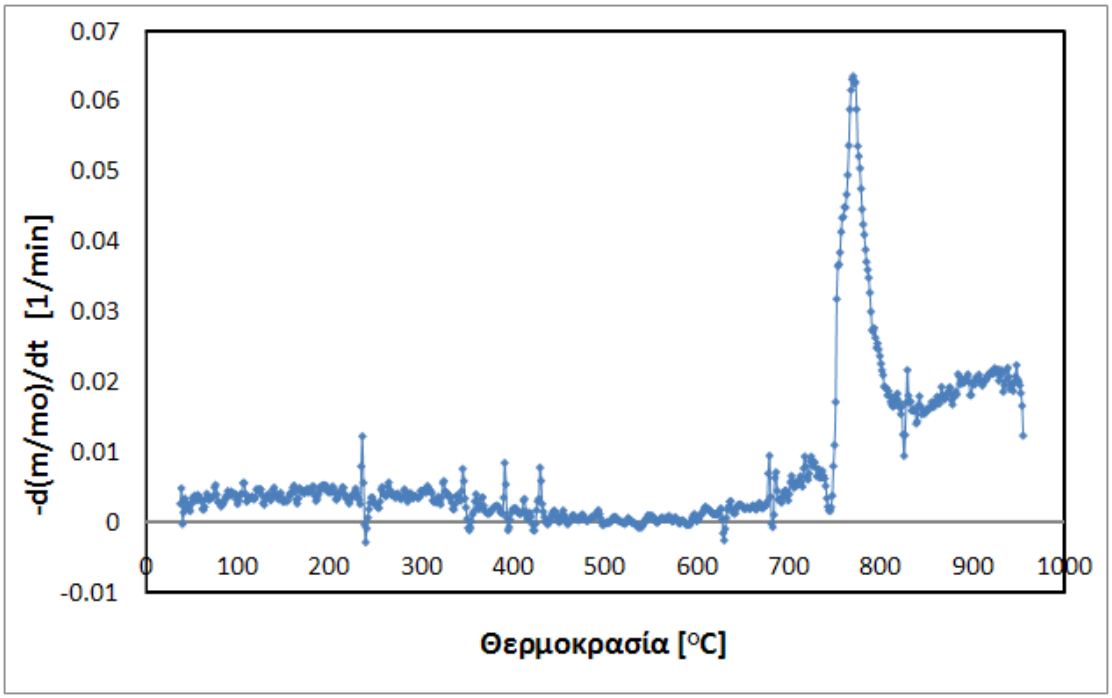
Για το Na_2CO_3:



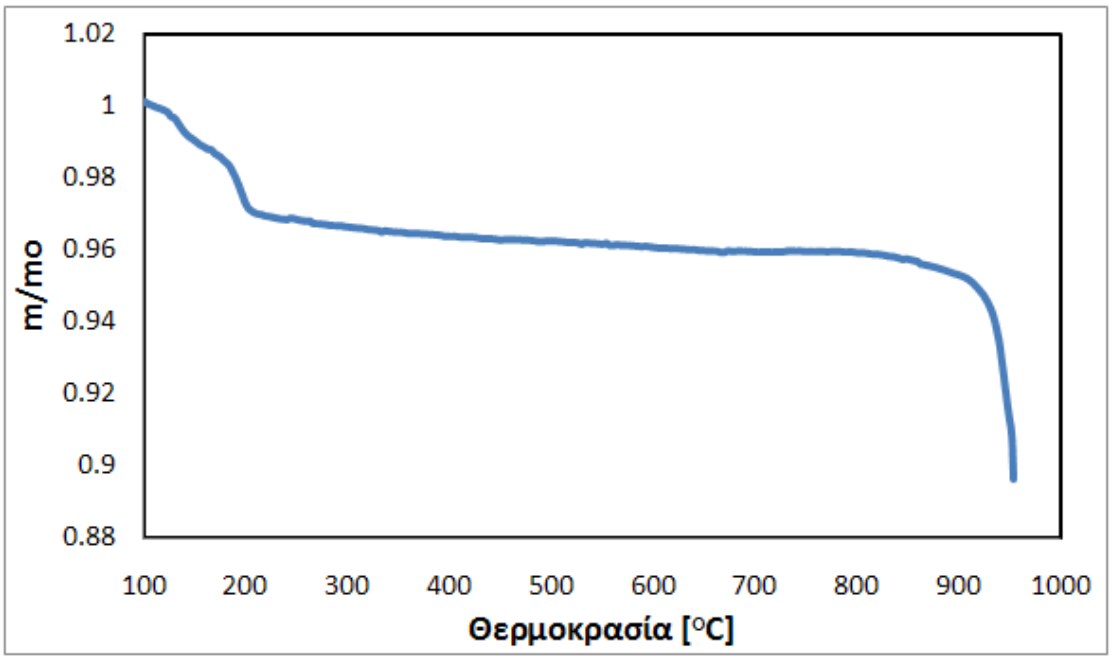


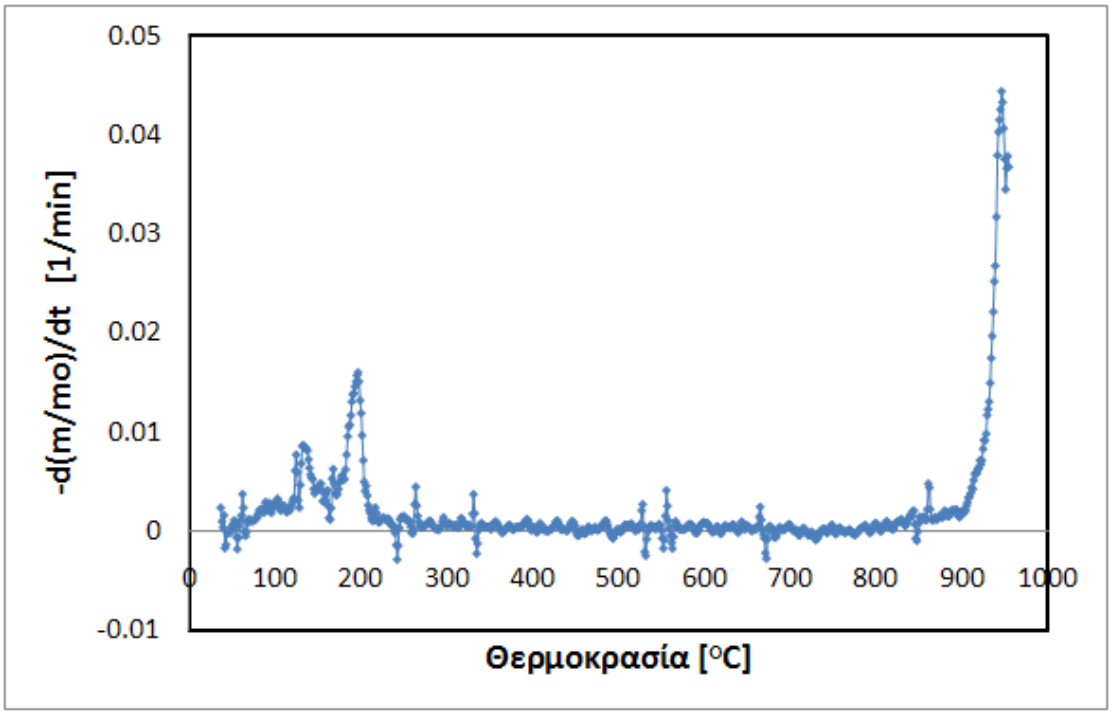
Για το Li_2CO_3:



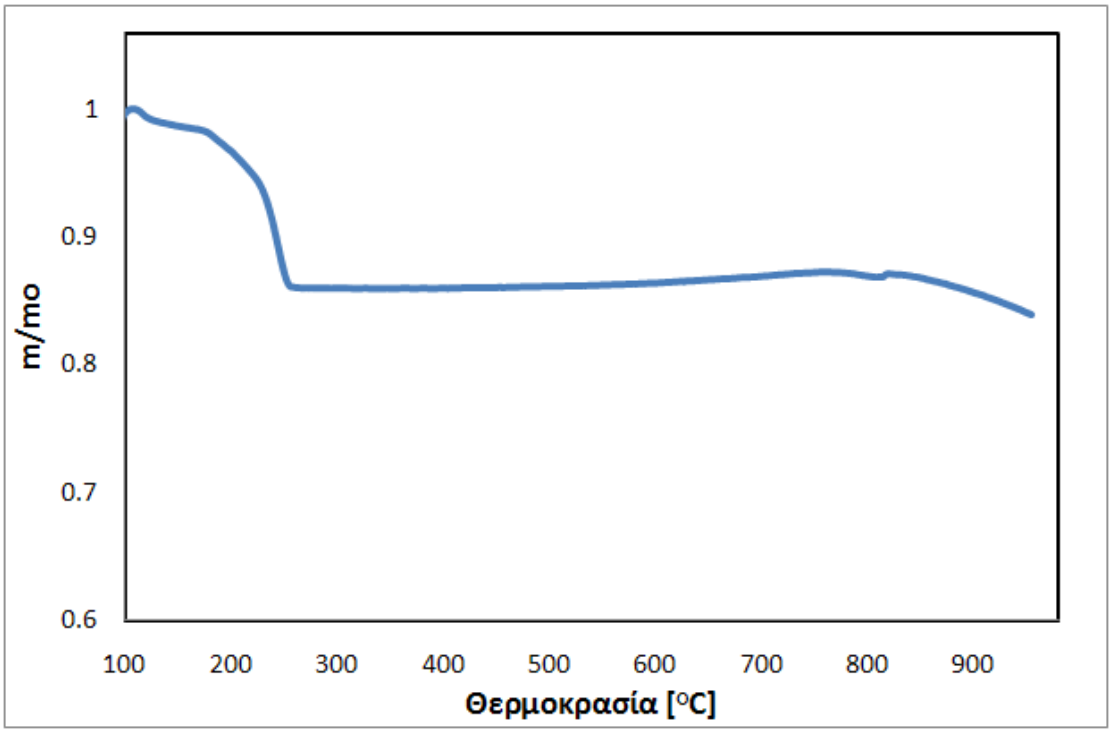


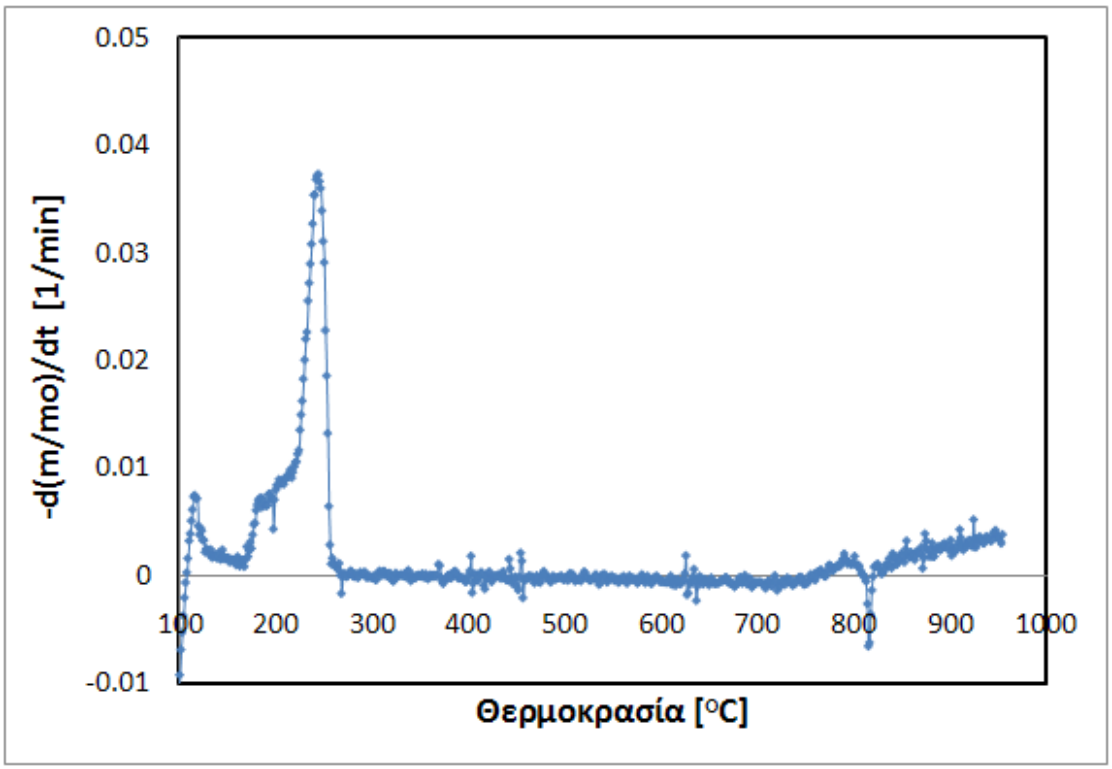
Για το K_2CO_3:


1.02
1
0.98
0.96
0.94
0.92
0.9
0.88
m/mo
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Θερμοκρασία [°C]

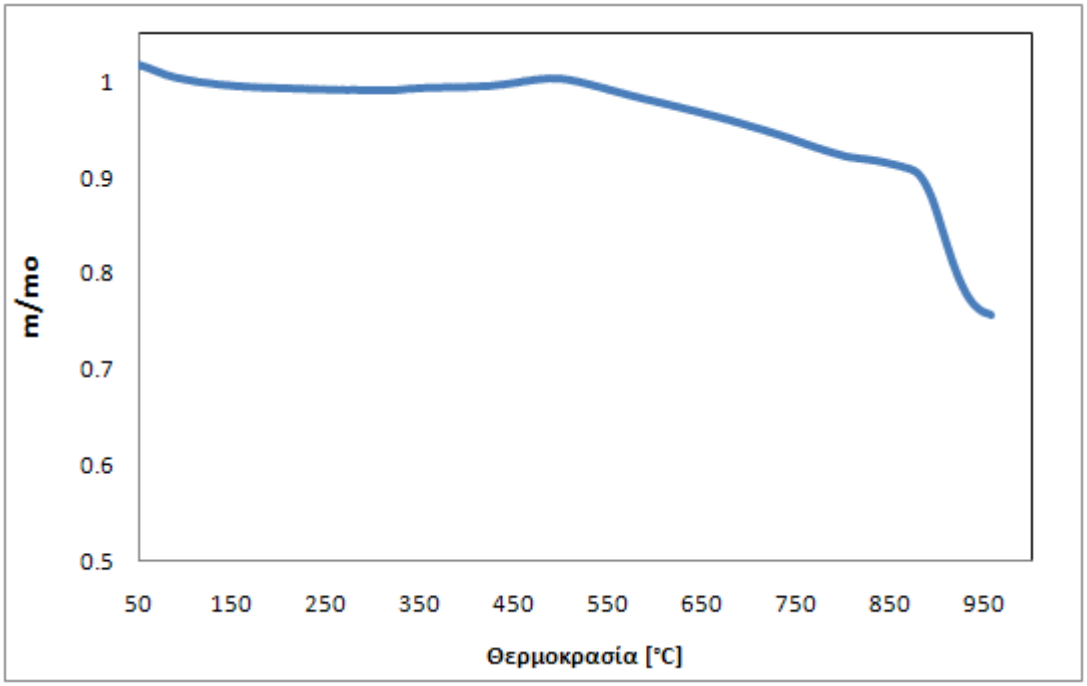

0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0
-0.01
-d(m/mo)/dt [1/min]
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Θερμοκρασία [°C]

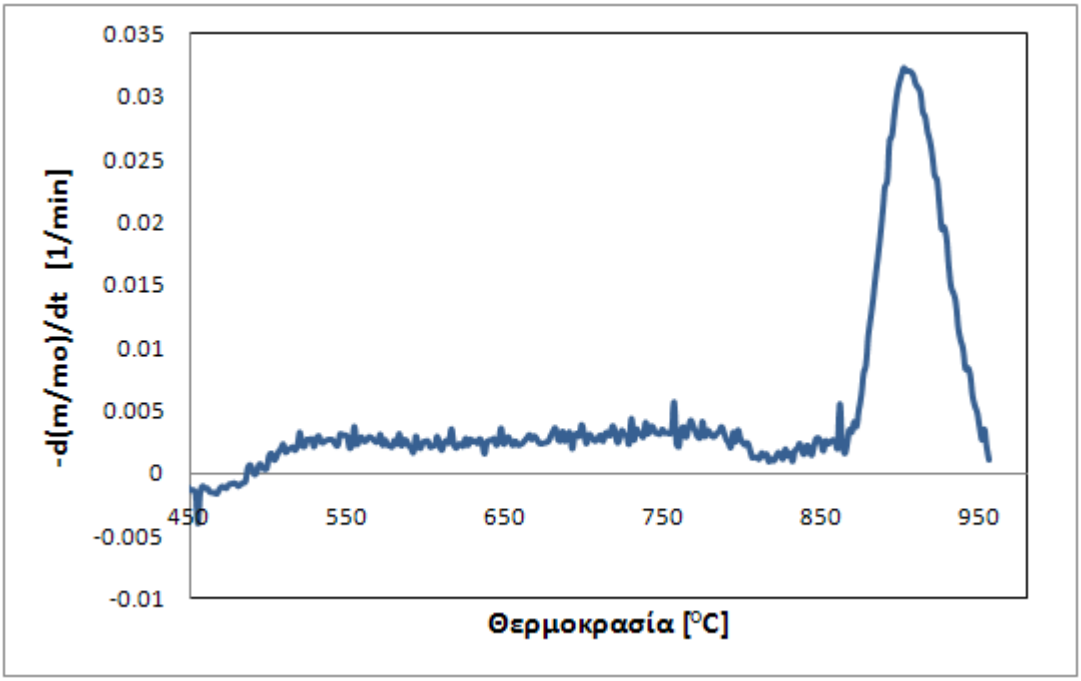
Για το Cs_2CO_3:



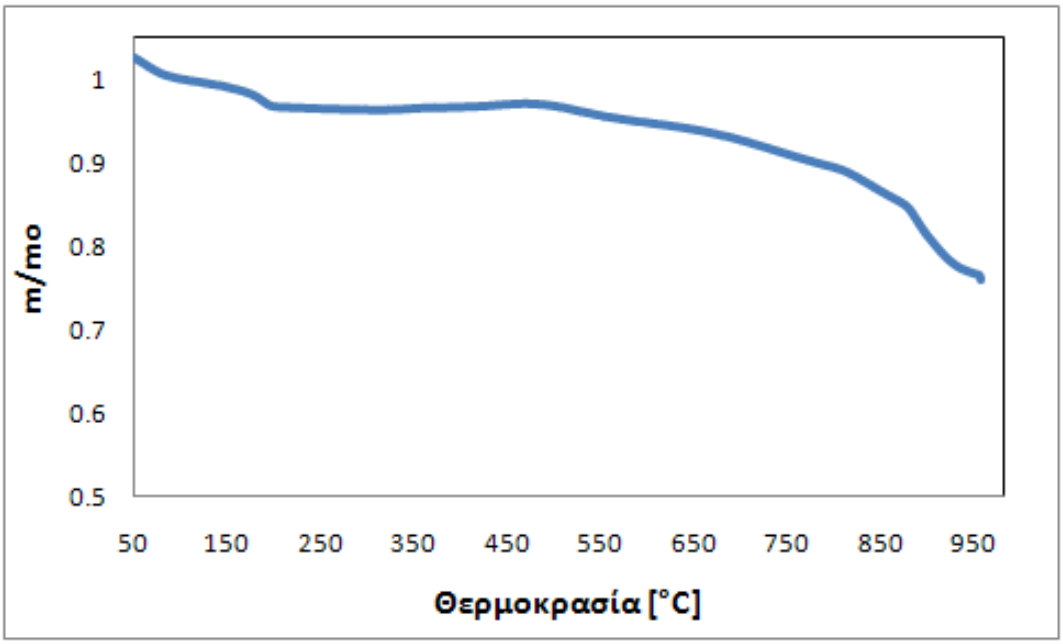


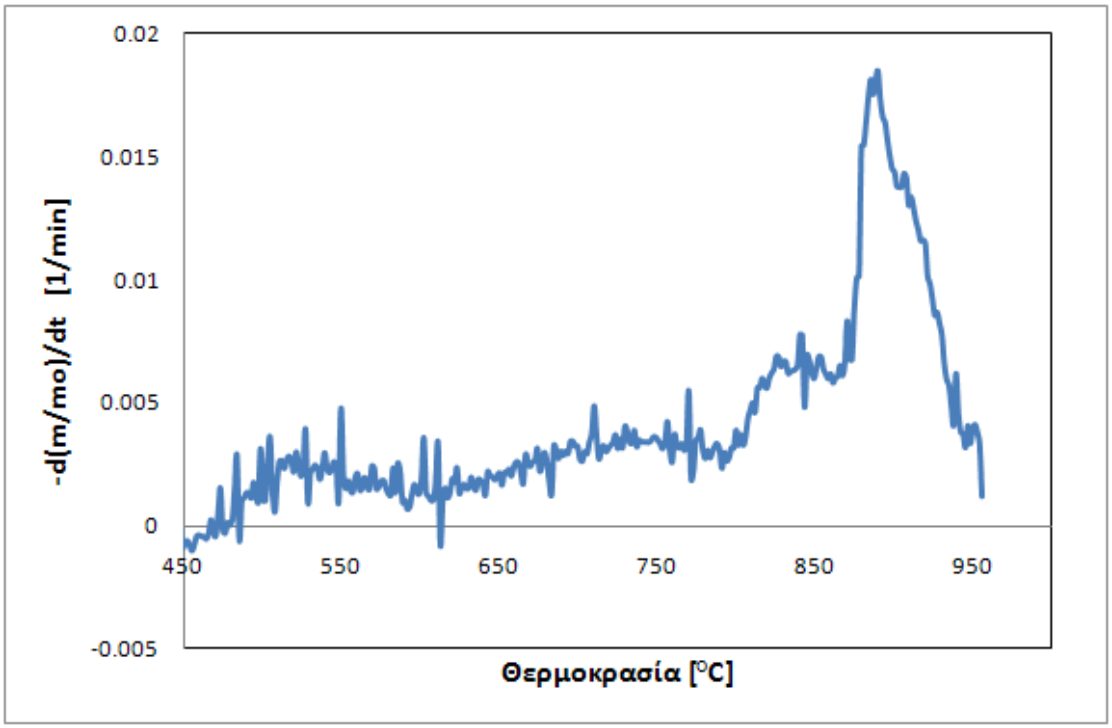
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ



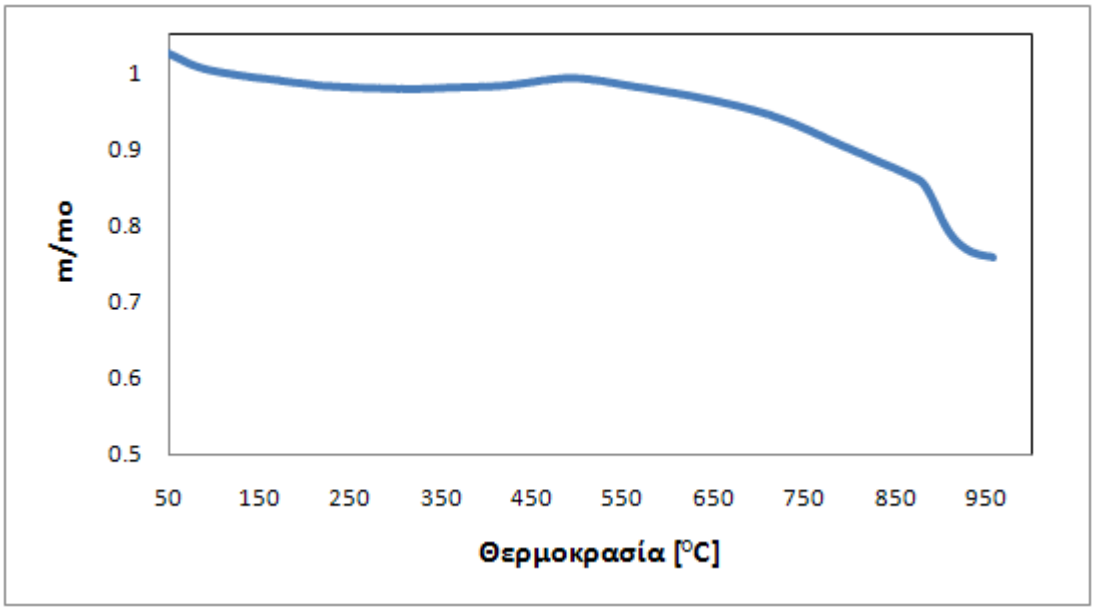


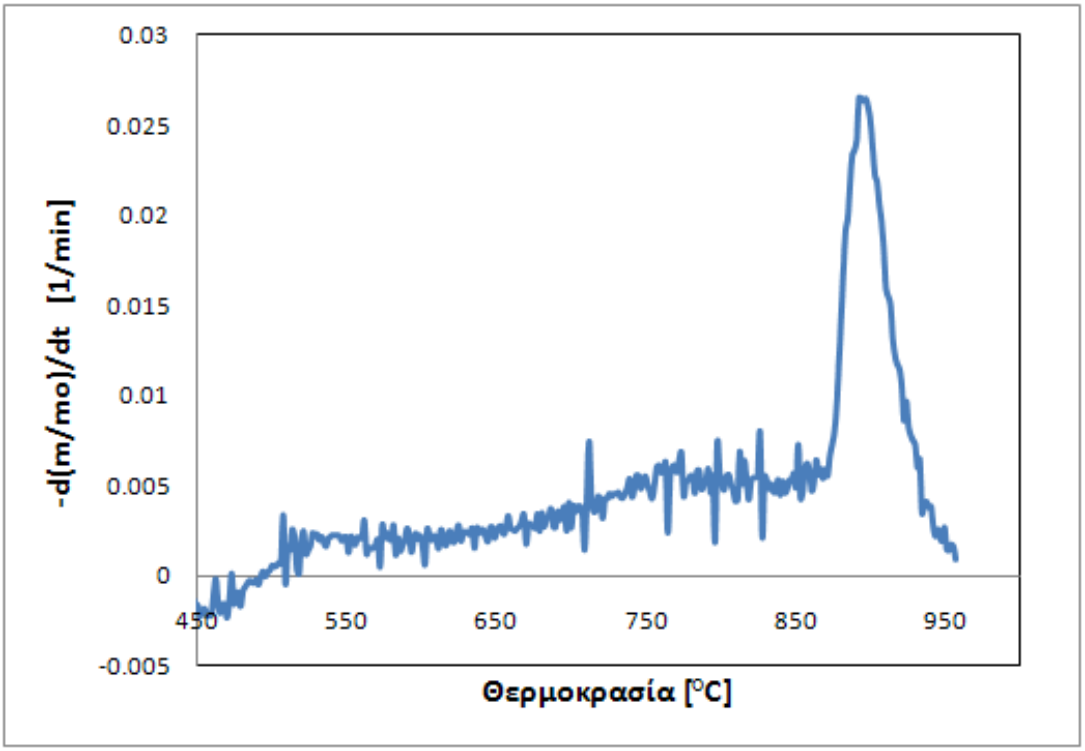
Προφίλ TG/DTG της αεριοποίησης των οργανικών ΑΣΑ με χρήση $CaCO_3$ ως καταλύτη



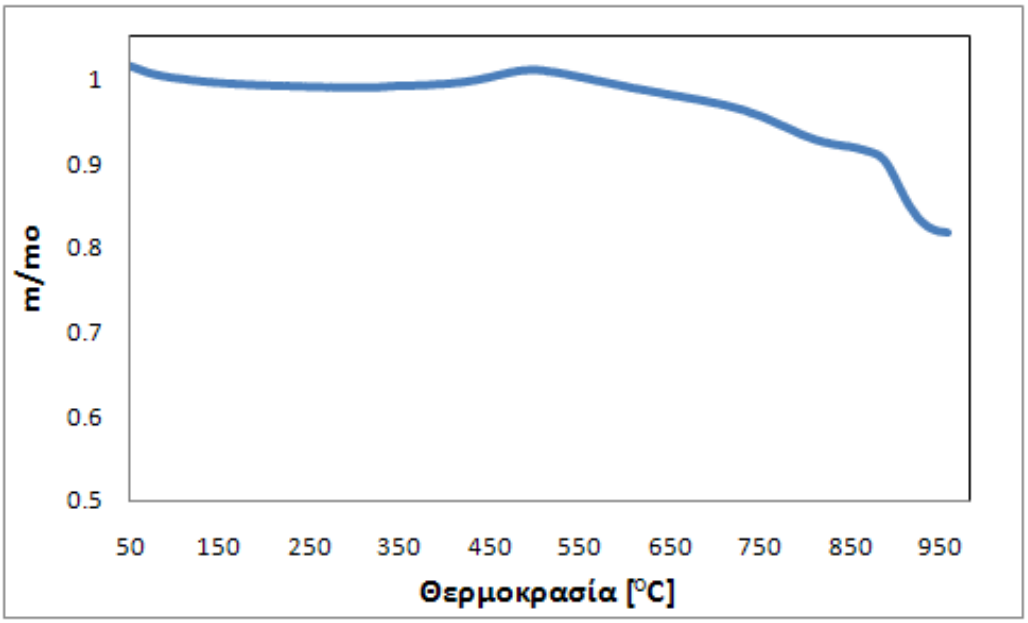


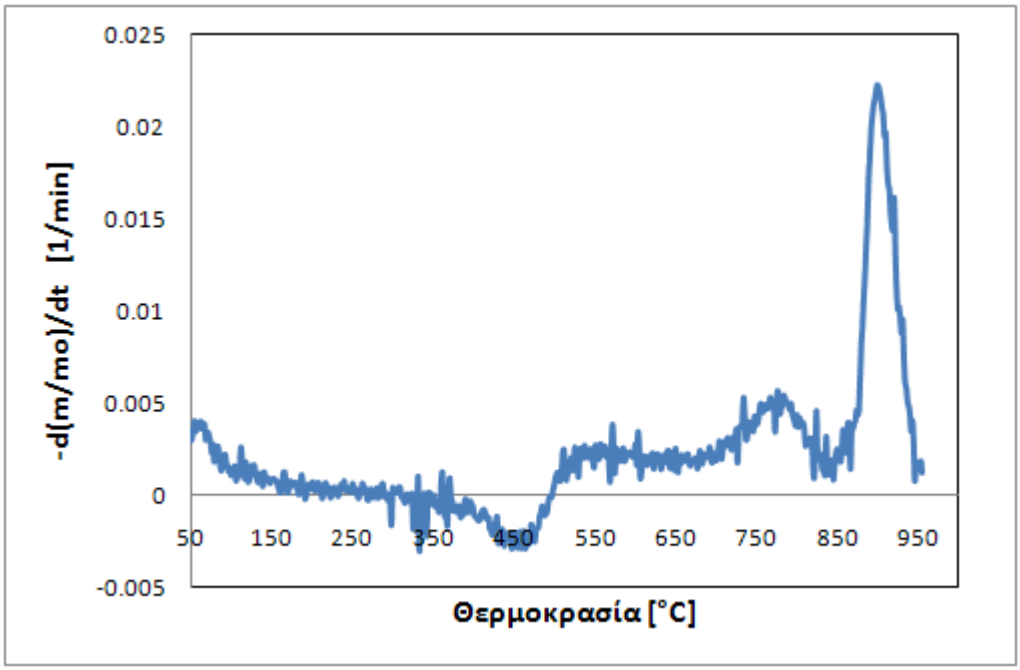
Προφίλ TG/DTG της αεριοποίησης των οργανικών ΑΣΑ με χρήση K_2CO_3 ως καταλύτη



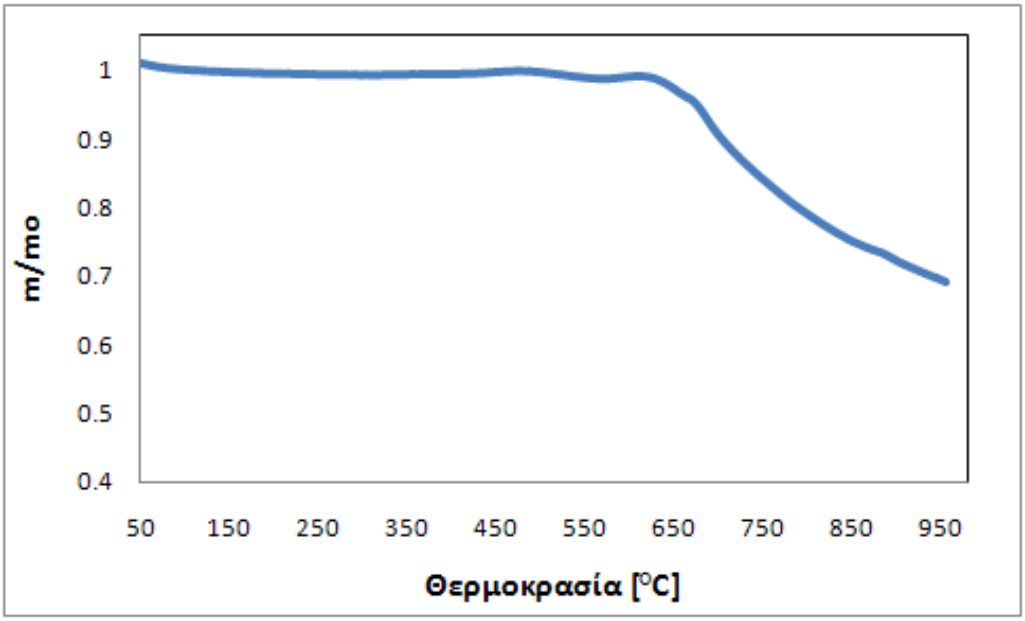


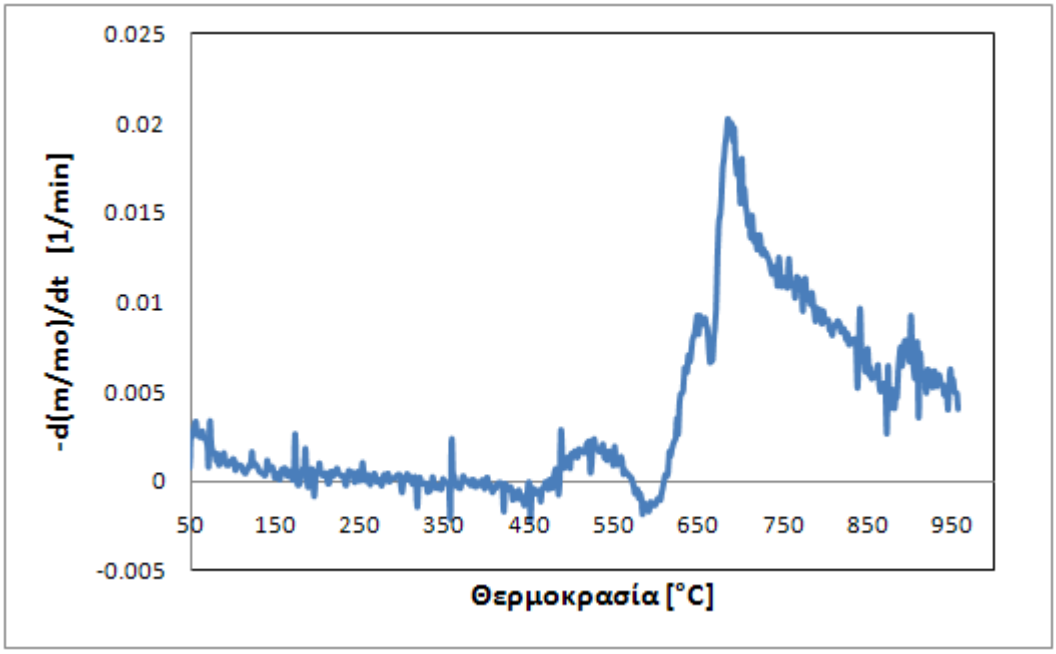
Προφίλ TG/DTG της αεριοποίησης των οργανικών ΑΣΑ με χρήση Cs_2CO_3 ως καταλύτη



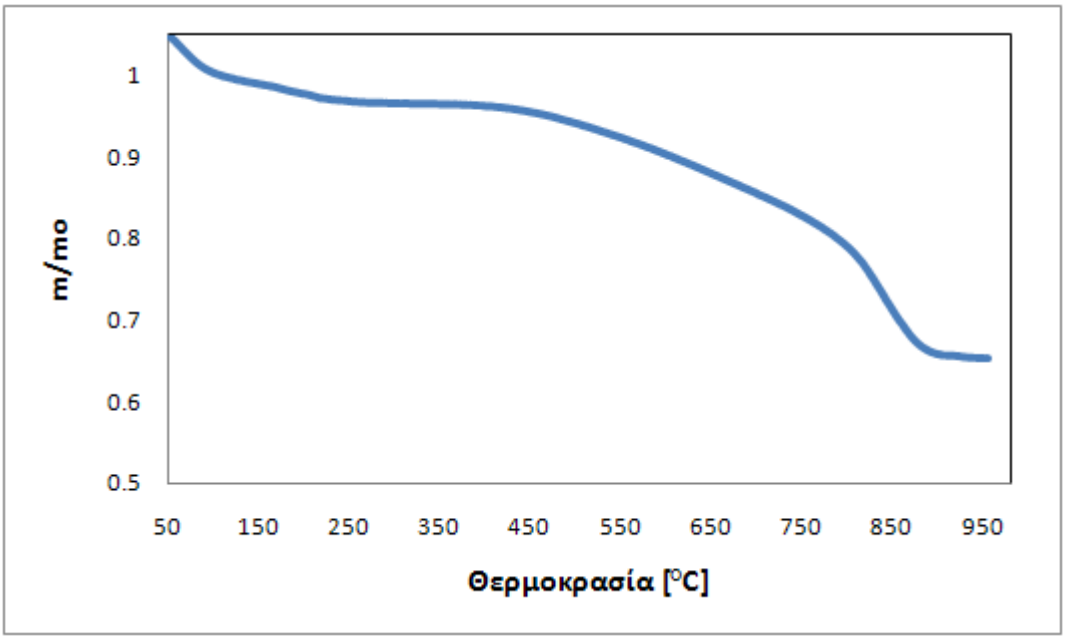


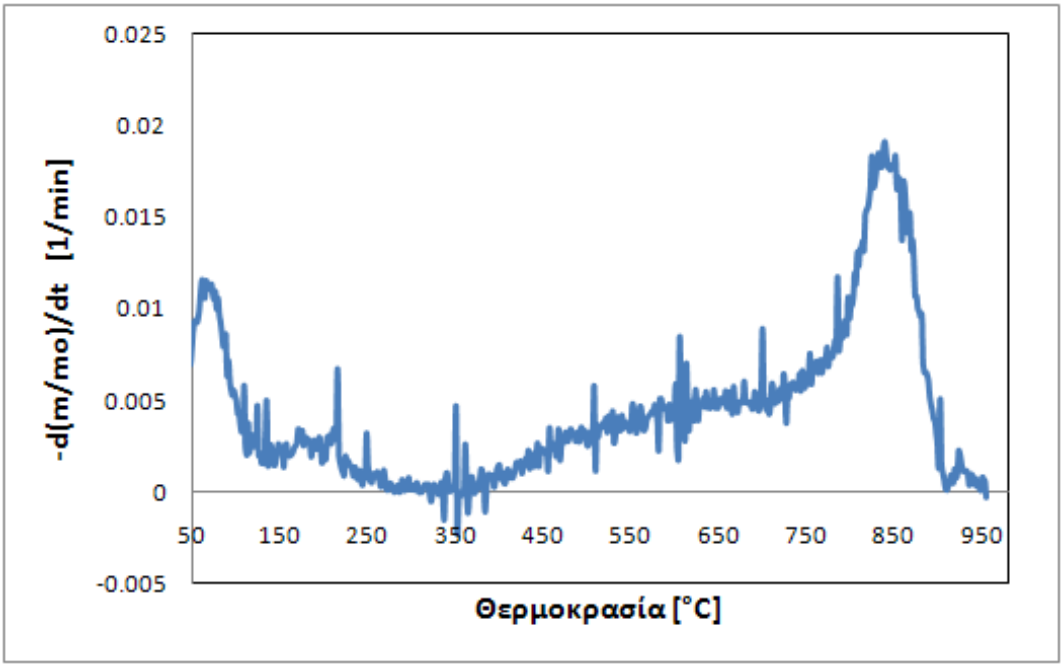
Προφίλ TG/DTG της αεριοποίησης των οργανικών ΑΣΑ με χρήση $CaSO_4$ ως καταλύτη



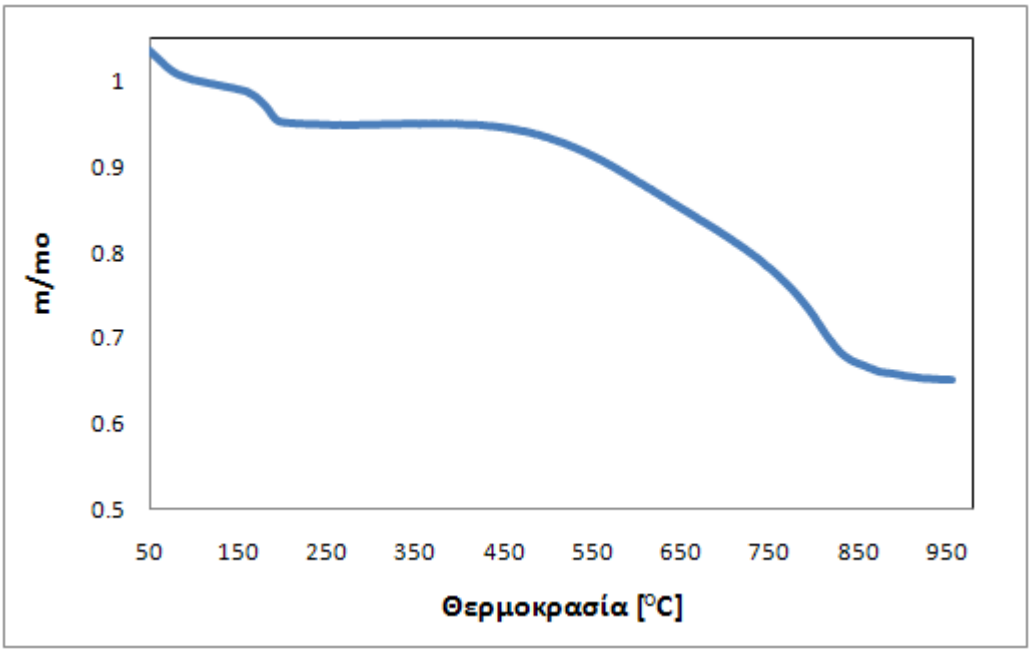


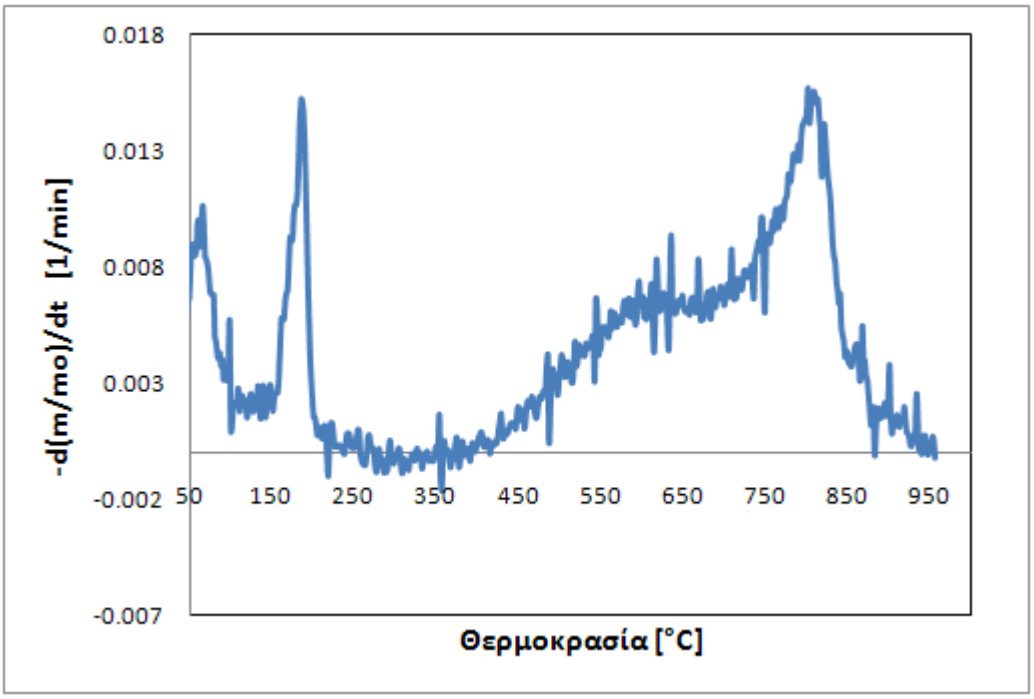
Προφίλ TG/DTG της αεριοποίησης των οργανικών ΑΣΑ με χρήση Li_2CO_3 (50%) ως καταλύτη



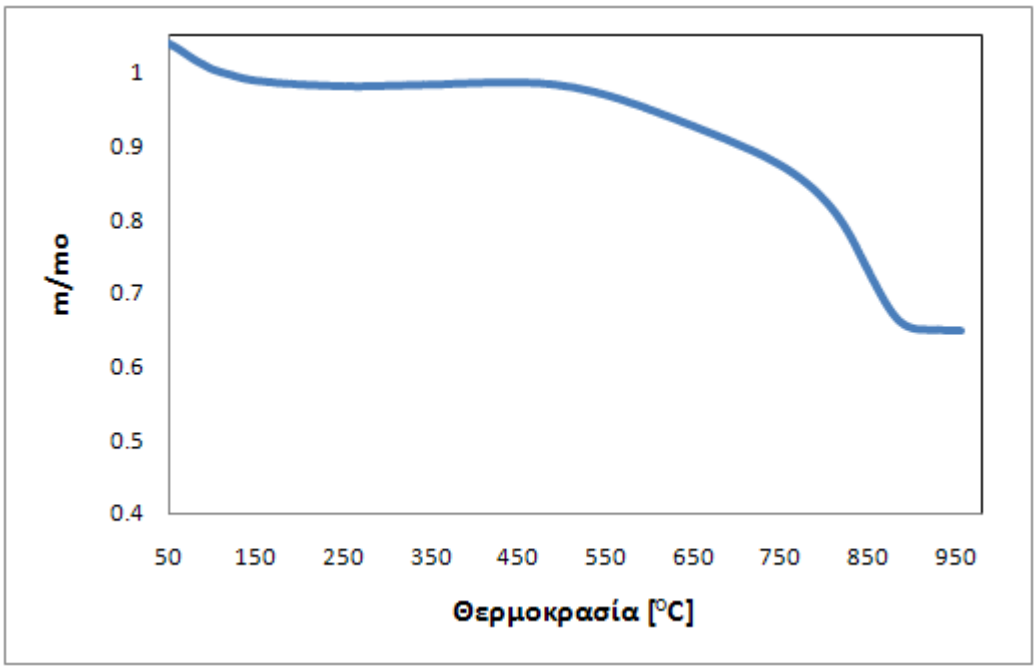


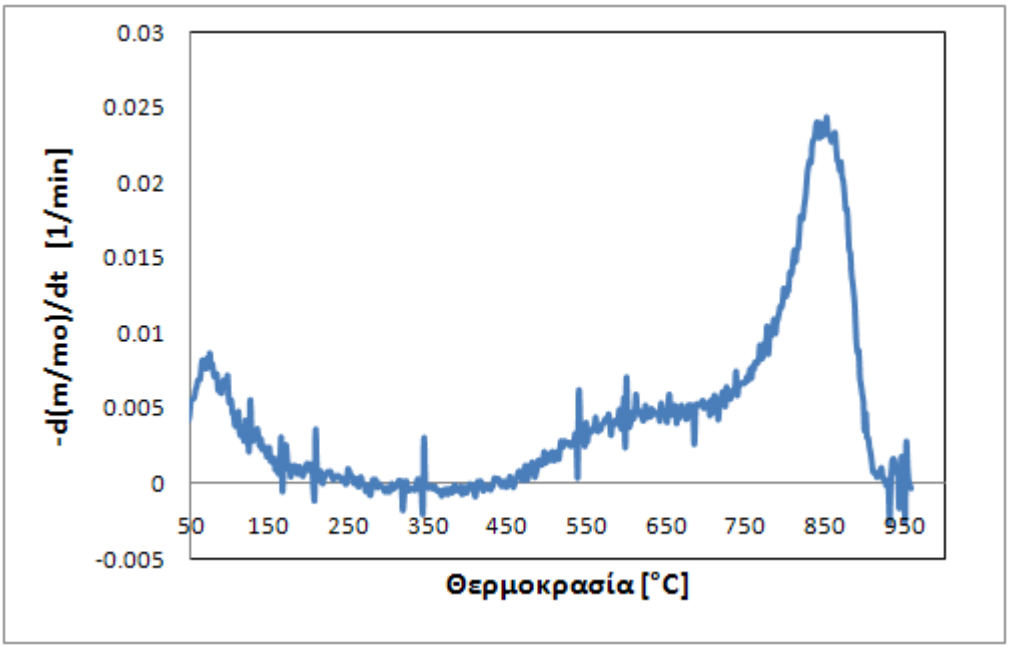
Προφίλ TG/DTG της αεριοποίησης της λυματολάσπης με χρήση Cs_2CO_3 ως καταλύτη



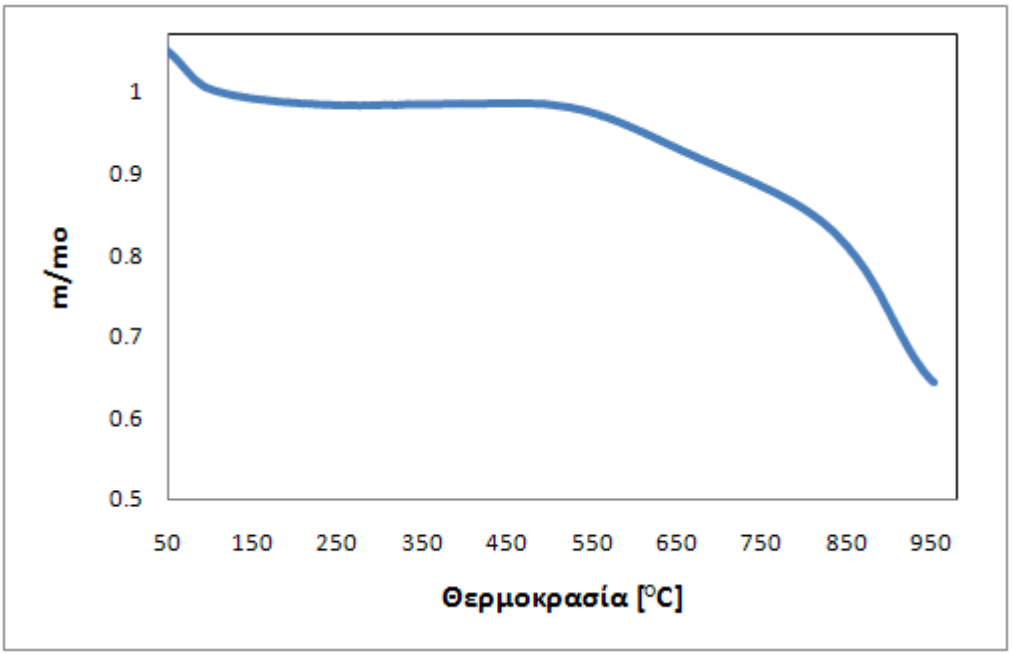


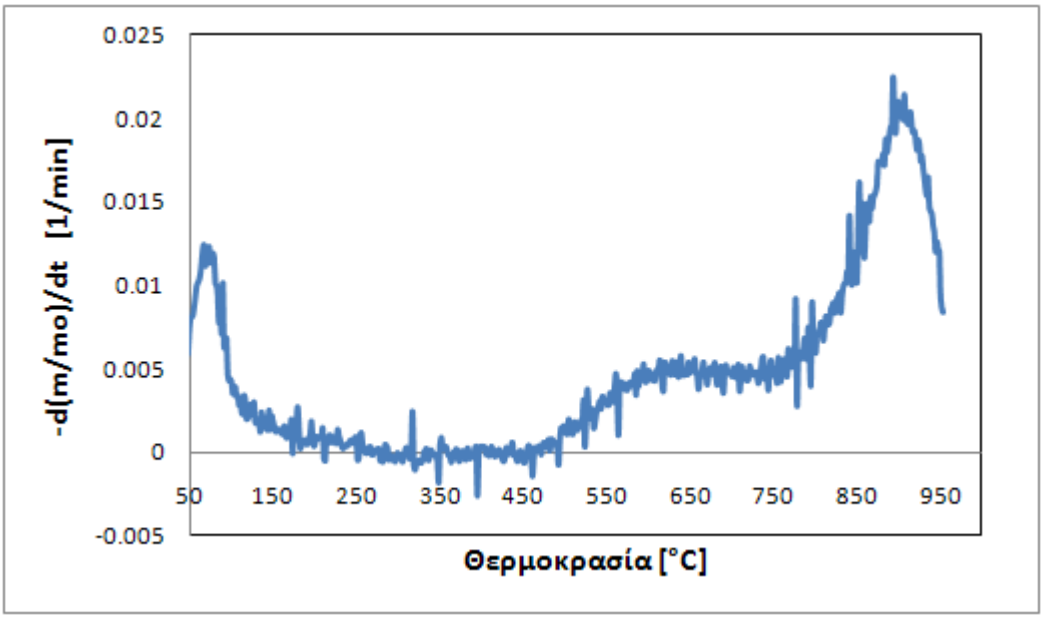
Προφίλ TG/DTG της αεριοποίησης της λυματολάσπης με χρήση K_2CO_3 ως καταλύτη



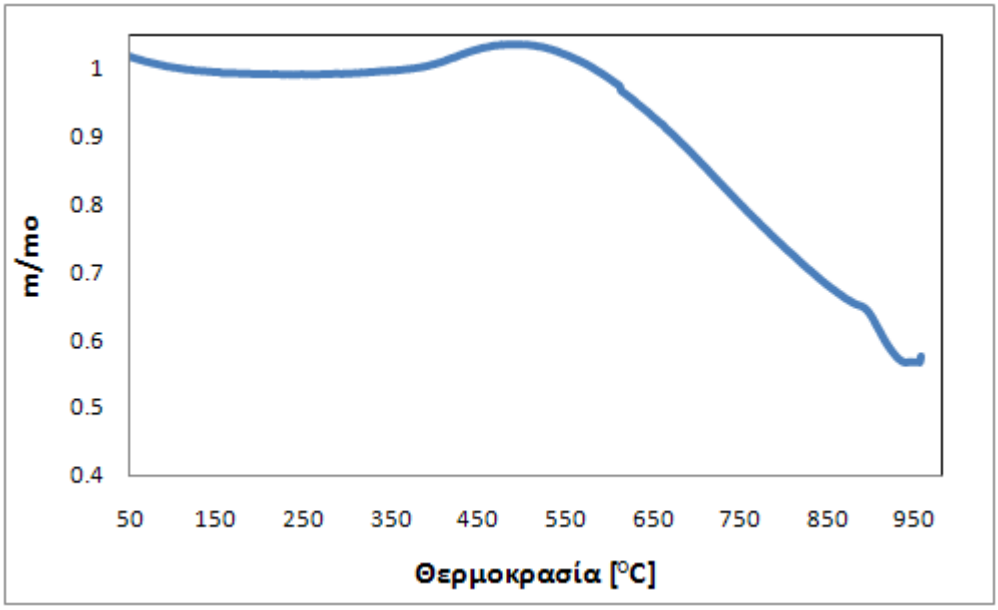


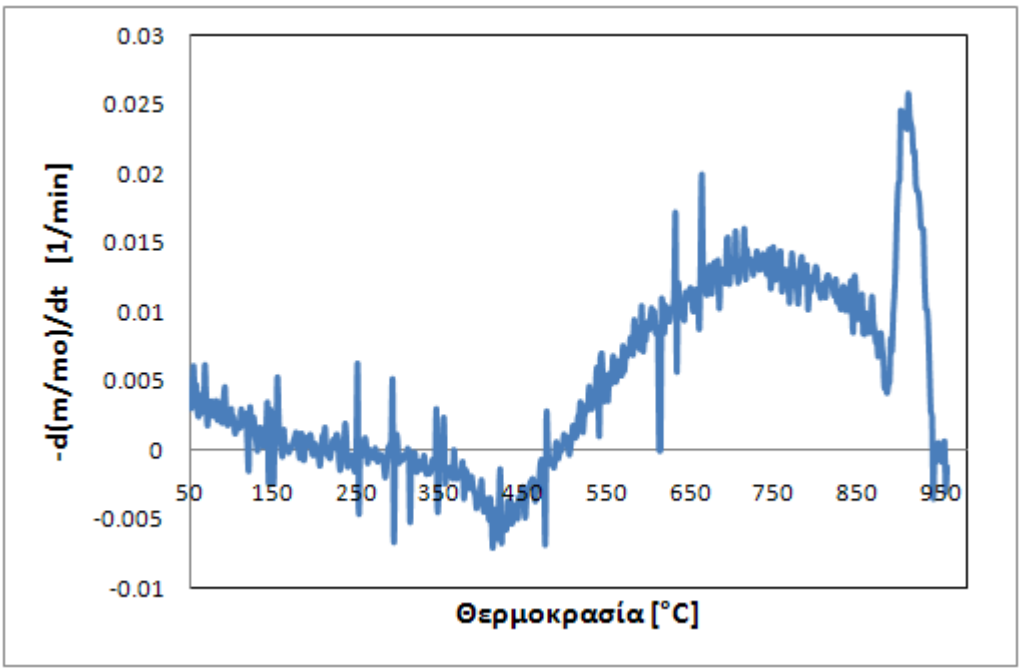
Προφίλ TG/DTG της αεριοποίησης της λυματολάσπης με χρήση Na_2CO_3 ως καταλύτη



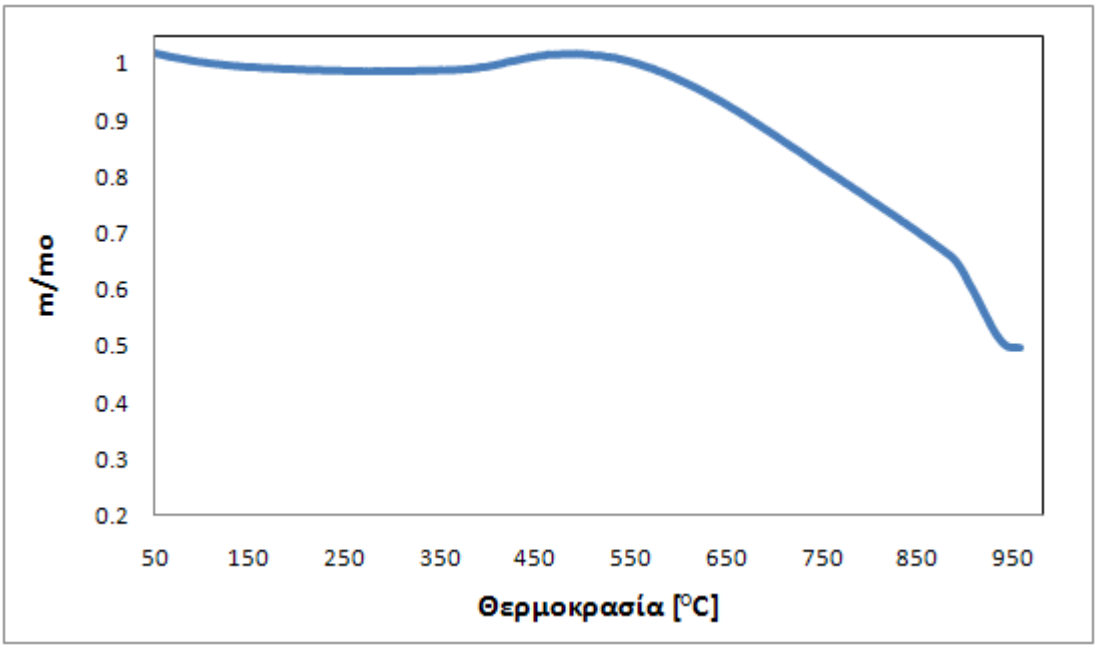


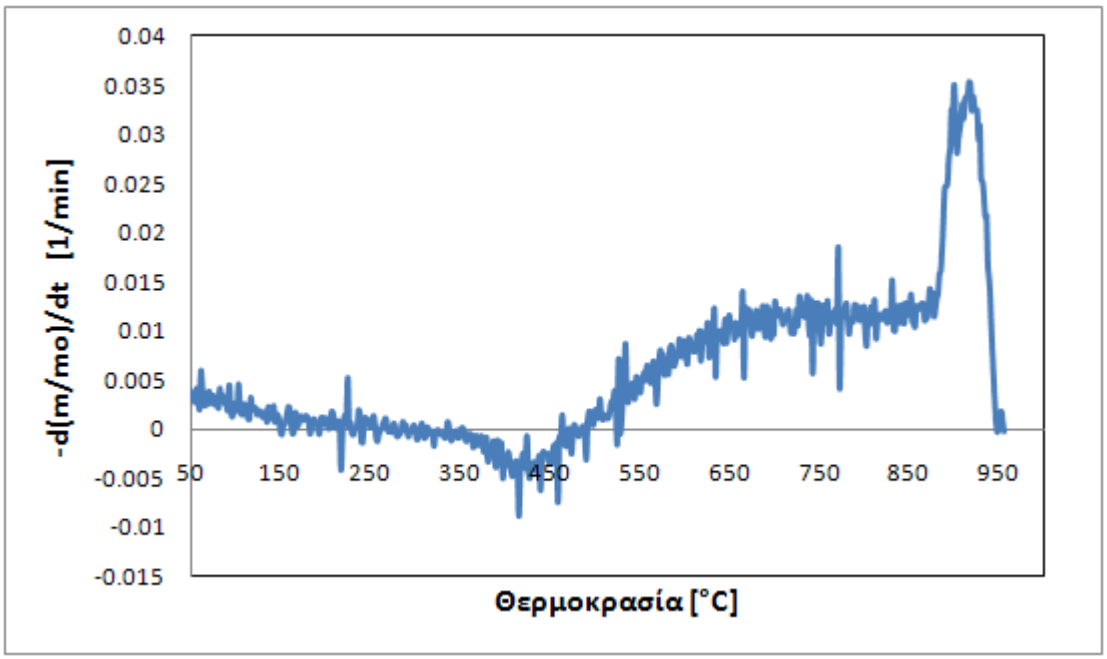
Προφίλ TG/DTG της αεριοποίησης της λυματολάσπης με χρήση $CaSO_4$ ως καταλύτη



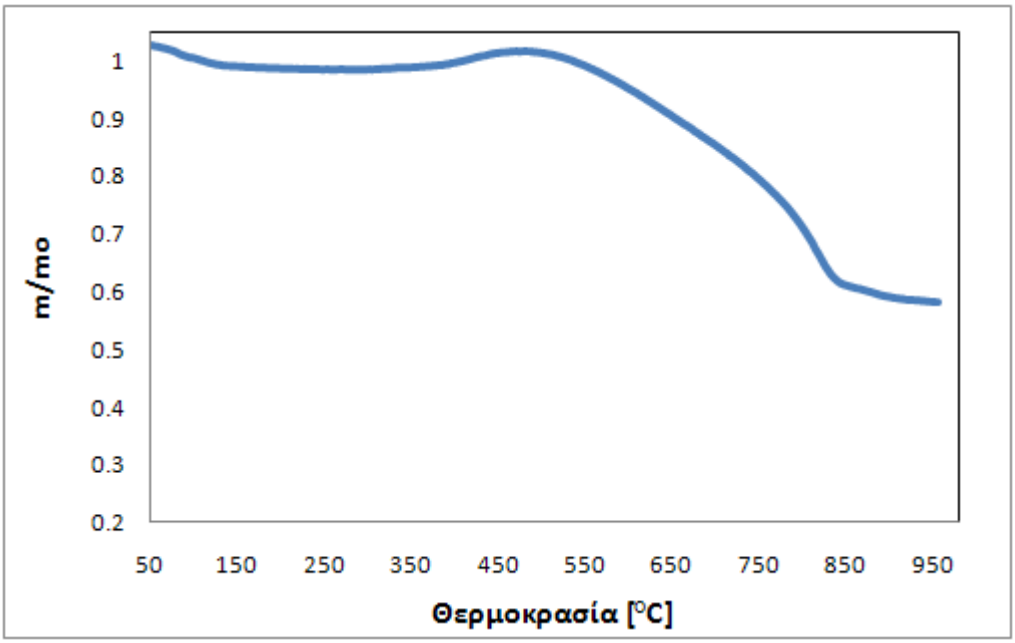


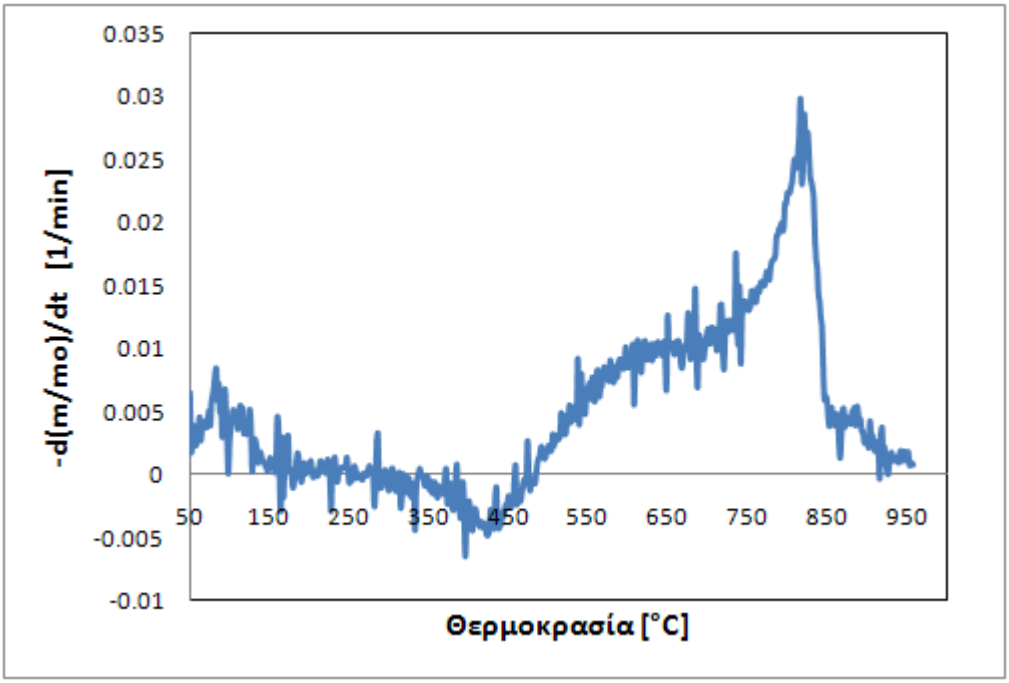
Προφίλ TG/DTG της αεριοποίησης του χαρτιού με χρήση $CaSO_4$ ως καταλύτη



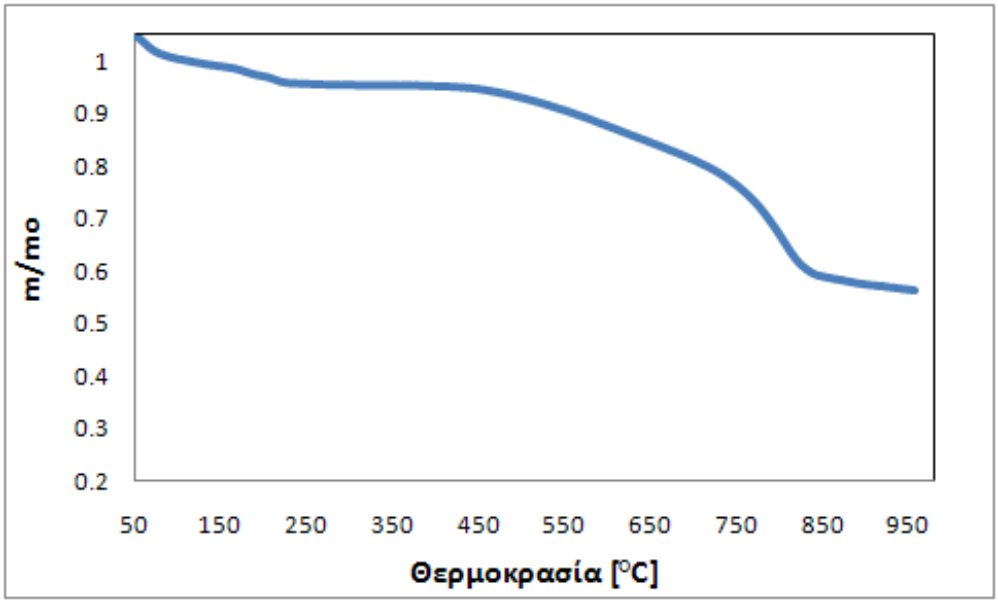


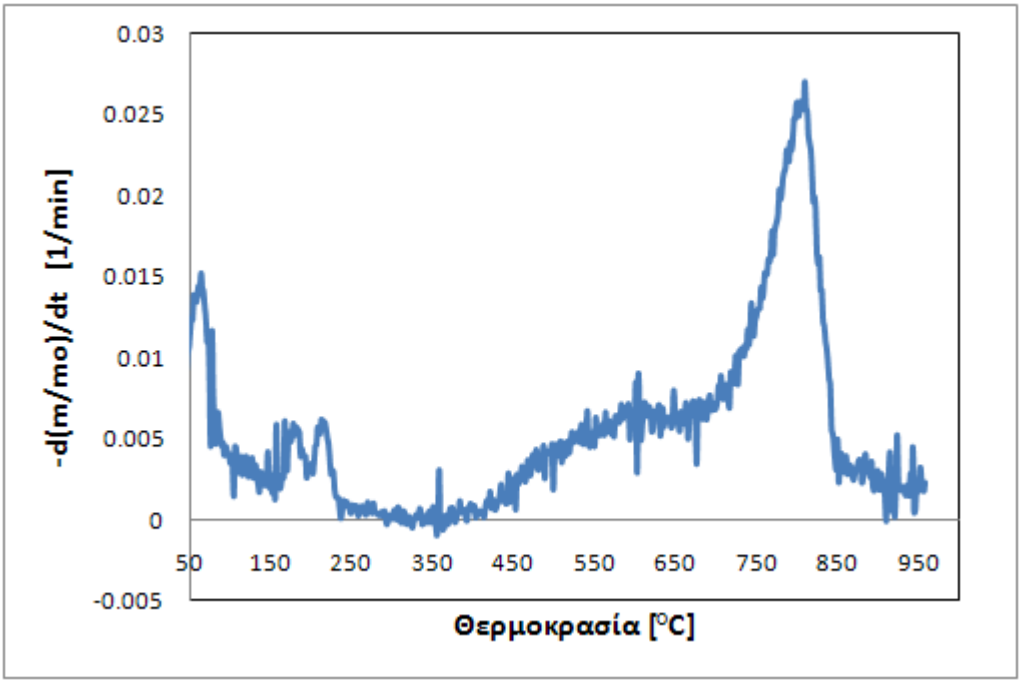
Προφίλ TG/DTG της αεριοποίησης του χαρτιού με χρήση $CaCO_3$ ως καταλύτη



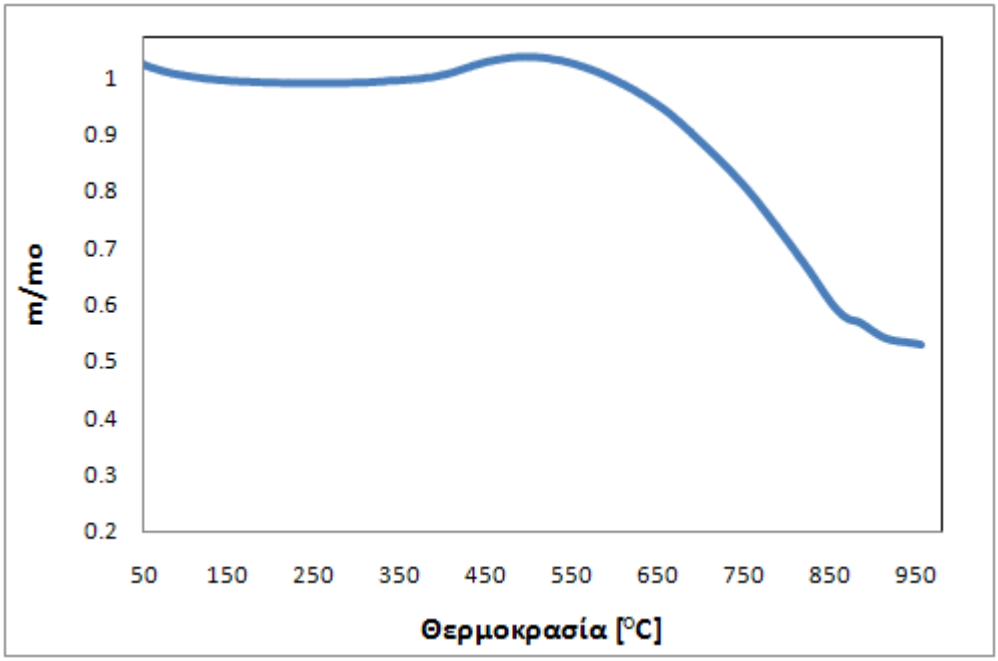


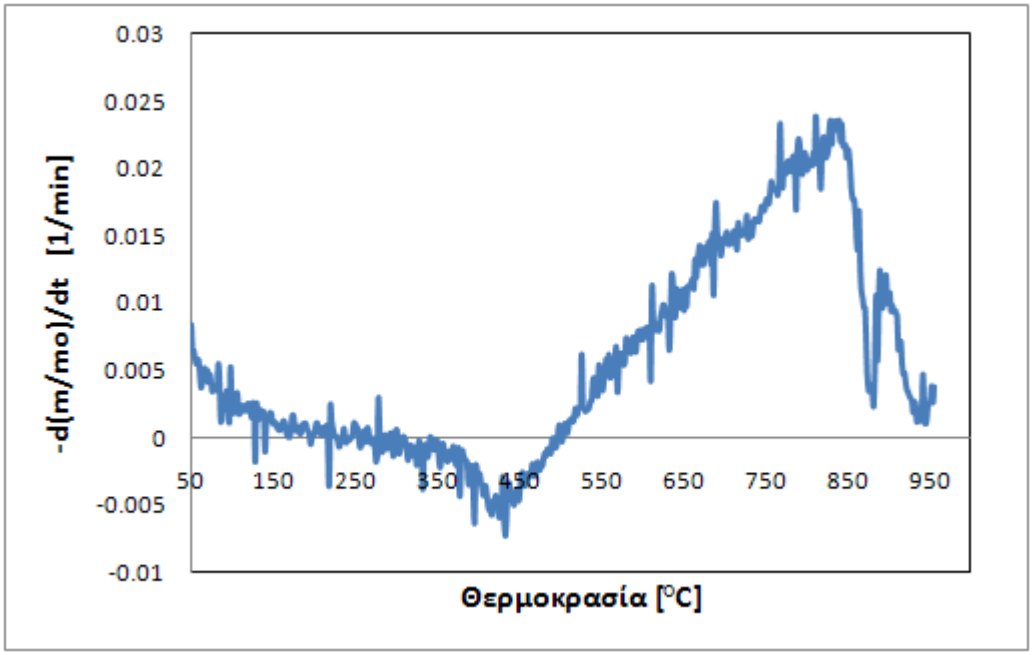
Προφίλ TG/DTG της αεριοποίησης του χαρτιού με χρήση Na_2CO_3 ως καταλύτη



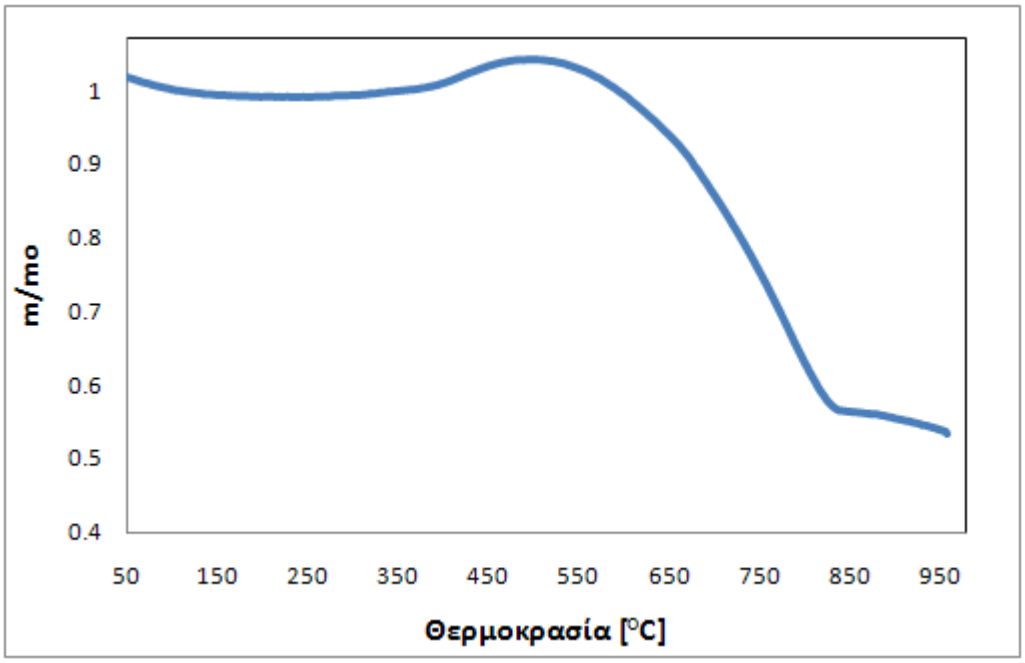


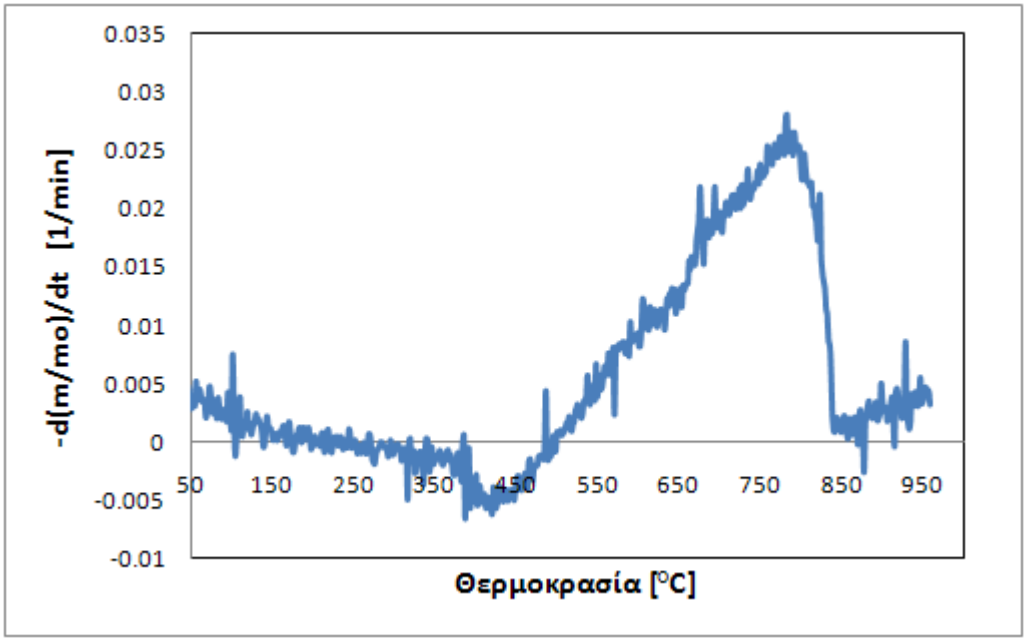
Προφίλ TG/DTG της αεριοποίησης του χαρτιού με χρήση Cs_2CO_3 ως καταλύτη





Προφίλ TG/DTG της αεριοποίησης του χαρτιού με χρήση Li_2CO_3 (5%) ως καταλύτη





Προφίλ TG/DTG της αεριοποίησης του χαρτιού με χρήση Li_2CO_3 (20%) ως καταλύτη