Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σχεδιασμός συστημάτων ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας σε παραγωγικές μονάδες ασβεστοποιίας με τις τεχνολογίες της αεριοποίησης και της φρύξης

Χατζησακούλα Στυλιανή

ΑΕΜ 5348

Υπεύθυνος: Αναπλ. Καθηγητής Παναγιώτης Σεφερλής

Αρμόδιος παρακολούθησης: Δρ. Κυριάκος Πανόπουλος

Θεσσαλονίκη, Νοέμβριος 2016

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία στοχεύει στη μελέτη και τον σχεδιασμό συστημάτων ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας σε βιομηχανίες παραγωγής ασβέστη. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας μελετάται η πλήρης ή η μερική αντικατάσταση του καυσίμου που χρησιμοποιεί μια τυπική βιομηχανία ασβεστοποιίας με τη χρήση βιομάζας, με τις τεχνολογίες της αεριοποίησης και της φρύξης (torrefaction). Όλες οι διεργασίες μοντελοποιήθηκαν με το λογισμικό προσομοίωσης Aspen Plus ™.

Αρχικά, παρουσιάζεται η ανάγκη της ένταξης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας κυρίως σε βιομηχανίες εντάσεως ενέργειας, στις οποίες οι εκπεμπόμενοι ρύποι, ιδιαίτερα του CO_2, είναι ιδιαίτερα αυξημένοι. Στα επόμενα κεφάλαια περιγράφεται με σαφήνεια η βιομηχανία παραγωγής ασβέστη και ακολούθως δίνονται όλα τα απαραίτητα δεδομένα για τα καύσιμα που αποτελούν το αντικείμενο της εν λόγω διπλωματικής εργασίας, δηλαδή το πετρελαϊκό κωκ (pet coke), η βιομάζα που έχει υποστεί αεριοποίηση και η βιομάζα που έχει υποστεί τη διεργασία της φρύξης (torrefaction).

Ακολουθεί η μοντελοποίηση της βιομηχανίας ασβεστοποιίας, όπου προσομοιώνονται οι διεργασίες παραγωγής ασβέστη και καύσης του πετρελαϊκού κωκ. Για τη διεργασία παραγωγής ασβέστη απαιτούνται μεγάλα ποσά ενέργειας τα οποία συγκεντρώνονται από την καύση ορυκτών καυσίμων. Η καύση του συγκεκριμένου ορυκτού καυσίμου προκαλεί ιδιαίτερα αυξημένες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και αυτός είναι ο κύριος λόγος της εκπόνησης αυτής της εργασίας, δηλαδή τα εναλλακτικά σενάρια μέσω των οποίων θα επιτευχθεί μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων.

Στα επόμενα κεφάλαια παρουσιάζονται οι μοντελοποιήσεις των δύο εναλλακτικών σεναρίων με τη χρήση βιομάζας, όπου κατά την ενεργειακή της αξιοποίηση η συνολική επιβάρυνση της ατμόσφαιρας με CO_2 είναι σημαντικά μειωμένη. Αρχικά, παρουσιάζεται η μοντελοποίηση της αεριοποίησης της βιομάζας, όπου πραγματοποιείται επίτευξη πολύ υψηλών αποδόσεων με τη μετατροπή της βιομάζας σε ένα εύχρηστο αέριο μίγμα, το αέριο σύνθεσης (syngas). Ακολουθεί η διεργασία της φρύξης (torrefaction) η οποία είναι μια ήπιας μορφής πυρόλυση, που πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 200 – 300 °C και έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενός αέριου κι ενός στερεού προϊόντος (torrefied biomass).

Τέλος, στα τελευταία κεφάλαια αναλύεται η ολοκλήρωση της αεριοποίησης καθώς και της διεργασίας της φρύξης της βιομάζας σε βιομηχανίες ασβεστοποιίας. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των παραπάνω διεργασιών για μερική ή ολική αντικατάσταση του καυσίμου pet coke, κυρίως των εκπομπών CO_2 και εν κατακλείδι γίνεται φανερή η αναγκαιότητα της ένταξης των συγκεκριμένων διεργασιών για την επίτευξη της μείωσης των εν λόγω εκπεμπόμενων ρύπων.

ABSTRACT

This thesis aims at studying and designing energy systems of biomass utilization in lime industries. In the context of this particular thesis, full or partial replacement of the fuel used in a typical lime industry is examined, by using biomass with the technologies of gasification and torrefaction. All the processes have been modelled with the simulation software Aspen Plus ™.

Firstly, the need of integration of renewable energy sources is presented, especially in energy intensive industries in which the emitted pollutants, particularly of CO_2, are highly increased. In the following chapters the lime industry is described and all the necessary data is given for the fuels that constitute the main subject of this thesis, the petroleum coke, the synthetic gas and the torrefied biomass.

The modeling of the lime industry follows by simulating the lime production process and the combustion of petroleum coke. Large amounts of energy are required for lime production, predominantly derived from fossil fuels combustion. Petroleum coke releases emissions rich in CO_2, fact that constitutes the main reason of this work, which is the comprehensive overview of alternative scenarios leading to the reduction to the pollutants emissions.

The following chapters present the modeling of the two biomass using scenarios, through which the emissions of CO_2 are almost zero. At first, the modeling of the biomass gasification is presented, a process that can achieve very high energy yields by the production of a usable gas mixture, the synthetic gas (or syngas). The modeling of biomass torrefaction follows, which is a mild pyrolysis process carried out at 200 – 300 °C and is considered as an effective thermochemical biomass pre-treatment method due to the production of the torrefied solid product with higher energy density.

Finally, in the last chapters the integrated systems of biomass gasification and torrefaction in lime industries are presented. The main results of the emissions of CO_2 are obtained through the simulation of these processes both for the full and the partial replacement of the petroleum coke scenarios. To conclude, the necessity of the integration of these processes in energy intensive industries, in order to achieve the reduction of the emission of pollutants, becomes evident.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εκπόνηση της διπλωματικής αυτής εργασίας μου έδωσε τη δυνατότητα να εμπλουτίσω τις γνώσεις που απέκτησα καθ' όλη τη διάρκεια της φοιτητικής μου πορείας, καθώς επίσης και να αποκτήσω επιπρόσθετες ικανότητες και γνώσεις σε νέους τομείς που θα μου φανούν χρήσιμες στη μετέπειτα επαγγελματική μου σταδιοδρομία.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή και Πρόεδρο του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Α.Π.Θ. κύριο Παναγιώτη Σεφερλή για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την εκπόνηση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, καθώς και για τη συνεχή καθοδήγηση που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια αυτών των τελευταίων μηνών. Θα ήθελα επίσης να τον ευχαριστήσω για τη δυνατότητα που μου έδωσε να συνεργαστώ με το Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ) και συγκεκριμένα το Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ) και να έρθω σε επαφή με αξιόλογους και ευυπόληπτους ερευνητές, οι οποίοι συνέβαλαν σημαντικά στην εκπόνηση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας.

Συγκεκριμένα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ερευνητή του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης Δρ. Κυριάκο Πανόπουλο, ο οποίος ήταν ο αρμόδιος παρακολούθησης της διπλωματικής μου εργασίας και με τον οποίο είχαμε έως και καθημερινή επικοινωνία για την επίλυση οποιασδήποτε απορίας μου επί του θέματος της διπλωματικής. Ο Δρ. Κυριάκος Πανόπουλος, πάντα πρόθυμος να με καθοδηγήσει σε κάθε βήμα της διπλωματικής εργασίας, ήταν αυτός που με βοήθησε να ξεπεράσω την όποια δυσκολία μου παρουσιαζόταν κατά τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Επιπρόσθετα, πολλές ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω στο διδάκτορα του Τμήματος Θεόδωρο Δαμαρτζή καθώς και στους υποψήφιους διδάκτορες Κυριακίδη Αλέξη και Ζαρογιάννη Θεόδωρο οι οποίοι, με όλη τη διάθεση και το ενδιαφέρον τους, βοήθησαν στην επίλυση γενικής φύσεως προβλημάτων που μου προέκυψαν. Οι συμβουλές τους θα είναι σίγουρα χρήσιμες για τη μετέπειτα επαγγελματική μου πορεία.

Ακόμα, πολλές ευχαριστίες οφείλω στους φίλους μου που με τη θετική τους ενέργεια και τις συμβουλές τους υπήρξαν τα στηρίγματά μου όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.

Τέλος, ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην οικογένειά μου που όλα αυτά τα χρόνια είναι στο πλευρό μου και με υπομονή και κατανόηση υποστηρίζει και επικροτεί τις επιλογές μου. Στους γονείς μου Δημήτρη και Σοφία, στον αδερφό μου Χρήστο και την αδερφή μου Χρύσα οι οποίοι μου προσέφεραν όλα αυτά τα χρόνια τις ηθικές αξίες που αποτελούν βάση της προσωπικότητάς μου καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ **2**

ABSTRACT **3**

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ **4**

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ **5**

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ **8**

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ **9**

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ **12**

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ **14**

1.1 Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας **14**

1.2 Στόχος της διπλωματικής εργασίας **15**

2 Η ΑΝΑΓΚΗ ΧΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΑΠΕ ΣΤΙΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΕΝΤΑΣΕΩΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ **16**

3 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΙΑΣ **19**

3.1 Βασικά Προϊόντα **19**

3.2 Χρήσεις του ασβέστη **20**

3.3 Περιγραφή αντίδρασης ασβέστη **22**

3.4 Περιγραφή της διαδικασίας παραγωγής ασβέστη (CaO) σε βιομηχανική κλίμακα **24**

3.5 Οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα- Το πρόβλημα **30**

3.6 Μέτρα μείωσης των εκπεμπόμενων ρύπων **32**

4 ΕΙΔΗ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΕ ΜΙΑ ΜΟΝΑΔΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΣΒΕΣΤΗ **34**

4.1 Το πετρελαϊκό κωκ **35**

4.1.1 Πλεονεκτήματα χρήσης του πετρελαϊκού κωκ 36

4.1.2 Μειονεκτήματα χρήσης του πετρελαϊκού κωκ 36

4.1.3 Χρήσεις του πετρελαϊκού κωκ 37

4.2 Η βιομάζα ... 38
4.2.1 Βιομάζα - Βιοκαύσιμο ... 39
4.2.2 Τροφοδοσία Βιομάζας ... 40
4.2.3 Πλεονεκτήματα χρήσης της βιομάζας ... 42
4.2.4 Μειονεκτήματα χρήσης της βιομάζας ... 42
4.2.5 Ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας ... 44
4.2.6 Θερμοχημικές διεργασίες μετατροπής βιομάζας σε βιοκαύσιμα ... 45

4.3 Το αέριο σύνθεσης (syngas) ... 46
4.3.1 Σχετικά με τη διεργασία της αεριοποίησης ... 46
4.3.2 Πλεονεκτήματα της διεργασίας της αεριοποίησης ... 49

4.4 Το εξανθράκωμα της βιομάζας (torrefied biomass) ... 50
4.4.1 Ορισμός διεργασίας της φρύξης (torrefaction) ... 50
4.4.2 Μειονεκτήματα της βιομάζας ως καύσιμο ... 51
4.4.3 Πλεονεκτήματα του βιοεξανθρακώματος της βιομάζας (torrefied biomass) ... 51

5 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΣΒΕΣΤΗ ... 54

5.1 Μοντελοποίηση της ασβεστοποίησης ... 54
5.1.1 Συνθήκες διεργασίας ασβεστοποίησης ... 54
5.1.2 Παραδοχές για τη διεργασία ... 54
5.1.3 Ισοζύγιο Μάζας ... 55
5.1.4 Υπολογισμός σύστασης καυσαερίων ... 56
5.1.5 Ισοζύγιο Ενέργειας ... 58

5.2 Μοντελοποίηση της διεργασίας της ασβεστοποίησης ... 59

5.3 Μοντελοποίηση της διεργασίας της καύσης του pet coke ... 64

5.4 Προσομοίωση τις διεργασίας παραγωγής ασβέστη ... 68

6 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ... 70

6.1 Περιγραφή της διεργασίας ... 70

6.2 Μοντελοποίηση της διεργασίας της αεριοποίησης ... 71

6.3 Αποτελέσματα της μοντελοποίησης της αεριοποίησης της βιομάζας ... 75
6.3.1 Ανάλυση ευαισθησίας για διάφορους λόγους ισοδυναμίας στο μοντέλο της διεργασίας ... 77
6.3.2 Ανάλυση ευαισθησίας για διάφορες τιμές θερμοκρασίας στο μοντέλο της διεργασίας ... 80

7 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΦΡΥΞΗΣ (TORREFACTION) ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ... 83

7.1 Μοντελοποίηση της διεργασίας της φρύξης (torrefaction) ... 85

7.2 Ανάλυση και καταγραφή των πειραματικών δεδομένων ... 88
7.2.1 Ρινίσματα πεύκου ... 88
7.2.2 Άχυρο ... 92
7.2.3 Υπολείμματα καλαμποκιού ... 96

7.3 Συμπεράσματα από την ανάλυση του στερεού και του αέριου προϊόντος 100

8 ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗ ΤΗΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΕ ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΑ 103

8.1 Μοντελοποίηση του ολοκληρωμένου συστήματος της αεριοποίησης της βιομάζας σε ασβεστοποιία 104

8.2 Αποτελέσματα της μοντελοποίησης του συνδυασμένου συστήματος της αεριοποίησης της βιομάζας σε ασβεστοποιία..... 106

8.3 Ενεργειακή ανάλυση της μοντελοποίησης του συνδυασμένου συστήματος της αεριοποίησης της βιομάζας σε ασβεστοποιία 109

9 ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΦΡΥΞΗΣ (TORREFACTION) ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΕ ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΑ 111

9.1 Μοντελοποίηση του ολοκληρωμένου συστήματος της φρύξης της βιομάζας σε ασβεστοποιία..... 112

9.2 Αποτελέσματα της μοντελοποίησης του συνδυασμένου συστήματος της διεργασίας της φρύξης (torrefaction) της βιομάζας σε ασβεστοποιία..... 113

9.3 Ενεργειακή ανάλυση της μοντελοποίησης του συνδυασμένου συστήματος της διεργασίας της φρύξης (torrefaction) της βιομάζας σε ασβεστοποιία..... 116

10 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ 118

10.1 Συμπεράσματα 118

10.2 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα 120

11 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ..... 122

12 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ..... 127

12.1 Μοντελοποίηση της διεργασίας ασβεστοποίησης 127

12.2 Μοντελοποίηση της διεργασίας καύσης του πετρελαϊκού κωκ 128

12.3 Μοντελοποίηση της διεργασίας αεριοποίησης της βιομάζας 129

12.4 Ρινίσματα Πεύκου (pine chips) 131

12.5 Άχυρο (straw) 132

12.6 Υπολείμματα καλαμποκιού (corn stover) 133

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 3.1: Βασικά προϊόντα 1. Ασβέστης 2. Υδράσβεστος 3. Ασβεστόγαλα 4.Δολομίτης 20

Εικόνα 3.2: Ο κύκλος του ασβέστη 22

Εικόνα 3.3: Αντίδραση παραγωγής ασβέστη 22

Εικόνα 3.4: Διαδικασία αποσύνθεσης ασβεστόλιθου 23

Εικόνα 3.5: Διαδικασία παραγωγής ασβέστη 24

Εικόνα 3.6 : Διαδικασία παραγωγής ασβέστη:1. Εξόρυξη 2. Μεταφορά θρυμματισμένων κομματιών 3. Θρυμματισμός / Κοσκίνισμα 4.Υψικάμινος (kiln) 5.Συσκευασία και διανομή 26

Εικόνα 3.7: Διάγραμμα ροής παραγωγής ασβέστη μιας τυπικής ασβεστοποιίας 27

Εικόνα 3.8: Κατακόρυφη κάμινος δύο παράλληλων φρεάτων (Parallel flow shaft kiln)..... 29

Εικόνα 4.1: Πετρελαϊκό κωκ 35

Εικόνα 4.2: Ο κύκλος του άνθρακα 38

Εικόνα 4.3: Κατηγοριοποίηση της βιομάζας 40

Εικόνα 4.4:Τα διάφορα ενεργειακά μονοπάτια (energy pathways) της βιομάζας 41

Εικόνα 4.5: Βιοχημικές και Θερμοχημικές Διεργασίες 44

Εικόνα 4.6: Χρήσεις του αερίου σύνθεσης (syngas) 46

Εικόνα 4.7: Διάγραμμα ροής αεριοποίησης της βιομάζας και παραγωγής αερίου σύνθεσης 48

Εικόνα 4.8: Βιοεξανθράκωμα βιομάζας (torrefied biomass) 51

Εικόνα 7.1: Αλλαγές που υφίσταται το πεύκο κατά τη διάρκεια της διεργασίας της φρύξης 1)Αρχικό 2) 200 °C 3) 230 °C 4) 250 °C 5) 280 °C 88

Εικόνα 7.2: Αλλαγές που υφίσταται το άχυρο κατά τη διάρκεια της διεργασίας της φρύξης 1)Αρχικό 2) 200 °C 3) 230 °C 4) 250 °C 5) 280 °C 92

Εικόνα 7.3: Αλλαγές που υφίσταται το καλαμπόκι κατά τη διάρκεια της διεργασίας της φρύξης 1) Αρχικό 2) 200 °C 3) 230 °C 4) 250 °C 5) 280 °C 96

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 2.1: Συνολικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα ανά τα έτη 16

Διάγραμμα 2.2 : Κατανάλωση ενέργειας 18

Διάγραμμα 3.1: Η αγορά των προϊόντων του ασβέστη βάσει της χρήσης τους 21

Διάγραμμα 3.2: Ενεργειακή χρήση καυσίμων στην παραγωγή ασβέστη 30

Διάγραμμα 3.3: Εκπομπές CO_2 κατά την παραγωγή ασβέστη 31

Διάγραμμα 4.1: Κατηγοριοποίηση καυσίμων που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανίες παραγωγής ασβέστη. 34

Διάγραμμα 4.2: Παγκόσμια χρήση του πετρελαϊκού κωκ. 37

Διάγραμμα 4.3: Σχηματική παράσταση των χαρακτηριστικών της αρχικής βιομάζας και αυτής που υποβλήθηκε στη διεργασία της φρύξης (torrefaction) 53

Διάγραμμα 5.1:Ισοζύγιο μάζας ασβεστοποιίας..... 55

Διάγραμμα 5.2:Διάγραμμα ροής της μοντελοποίησης της ασβεστοποίησης..... 60

Διάγραμμα 5.3: Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας συναρτήσει της θερμοκρασίας. 62

Διάγραμμα 5.4: Λόγος οξειδίου του ασβεστίου προς ανθρακικό ασβέστιο συναρτήσει της θερμοκρασίας 63

Διάγραμμα 5.5: Διάγραμμα τις μοντελοποίησης τις καύσης του πετρελαϊκού κωκ..... 65

Διάγραμμα 5.6: Διάγραμμα της μοντελοποίησης διεργασίας παραγωγής ασβέστη. 68

Διάγραμμα 6.1: Διάγραμμα της μοντελοποίησης της αεριοποίησης της βιομάζας 72

Διάγραμμα 6.2: Επίδραση του λόγου ισοδυναμίας στη σύσταση του αερίου σύνθεσης. 78

Διάγραμμα 6.3: Επίδραση του λόγου ισοδυναμίας στην κατώτερη θερμογόνο δύναμη (Lower Heating Value) 78

Διάγραμμα 6.4: Επίδραση της θερμοκρασίας στη σύσταση του αερίου σύνθεσης. 81

Διάγραμμα 6.5: Επίδραση της θερμοκρασίας στην κατώτερη θερμογόνο δύναμη (Lower Heating Value) 81

Διάγραμμα 7.1: Βήματα για τη μοντελοποίηση της διεργασίας της φρύξης (torrefaction)..... 83

Διάγραμμα 7.2: Προϊόντα της διεργασίας της φρύξης της βιομάζας (biomass torrefaction) .. 84

Διάγραμμα 7.3: Διάγραμμα της μοντελοποίησης της διεργασίας της φρύξης της βιομάζας... 85

Διάγραμμα 7.4: Στοιχειακή ανάλυση του στερεού προϊόντος για τα ρινίσματα του πεύκου 1)Αναλογία άνθρακα 2) Αναλογία οξυγόνου 3) Αναλογία υδρογόνου 4) Αναλογία αζώτου. 89

Διάγραμμα 7.5: Τυπική ανάλυση του στερεού προϊόντος για τα ρινίσματα του πεύκου 1)Αναλογία στερεής μορφής άνθρακα 2) Αναλογία πτητικής ύλης 3) Αναλογία τέφρας. 90

Διάγραμμα 7.6: Σύσταση αέριου προϊόντος των ρινισμάτων του πεύκου 91

Διάγραμμα 7.7: Στοιχειακή ανάλυση του στερεού προϊόντος για το άχυρο 1) Αναλογία άνθρακα, 2) Αναλογία οξυγόνου, 3) Αναλογία υδρογόνου, 4) Αναλογία αζώτου. 93

Διάγραμμα 7.8: Τυπική ανάλυση του στερεού προϊόντος για το άχυρο 1) Αναλογία στερεής μορφής άνθρακα, 2) Αναλογία πτητικής ύλης, 3) Αναλογία τέφρας. 94

Διάγραμμα 7.9: Σύσταση αέριου προϊόντος του άχυρου 95

Διάγραμμα 7.10: Στοιχειακή ανάλυση του στερεού προϊόντος για τα υπολείμματα του καλαμποκιού 1) Αναλογία άνθρακα, 2) Αναλογία οξυγόνου, 3) Αναλογία υδρογόνου, 4) Αναλογία αζώτου. 97

Διάγραμμα 7.11: Τυπική ανάλυση του στερεού προϊόντος για τα υπολείμματα του καλαμποκιού 1) Αναλογία στερεής μορφής άνθρακα 2) Αναλογία πτητικής ύλης 3) Αναλογία τέφρας..... 98

Διάγραμμα 7.12: Σύσταση αέριου προϊόντος των υπολειμμάτων του καλαμποκιού 99

Διάγραμμα 7.13: Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη 1)Ρινίσματα πεύκου, 2) Άχυρο, 3) Υπολείμματα καλαμποκιού 100

Διάγραμμα 7.14: Πορεία του στερεού προϊόντος (solid yield) για τα τρία είδη βιομάζας 1)Ρινίσματα πεύκου, 2) Άχυρο, 3) Υπολείμματα καλαμποκιού 101

Διάγραμμα 8.1: Σχηματική παράσταση της ολοκλήρωσης της αεριοποίησης στη βιομηχανία ασβεστοποιίας. 103

Διάγραμμα 8.2: Διάγραμμα της μοντελοποίησης διαδικασίας παραγωγής ασβέστη με αεριοποίηση βιομάζας. 105

Διάγραμμα 8.3: Εκπομπές CO_2 για τις διεργασίες καύσης του pet coke και αεριοποίησης της βιομάζας 107

Διάγραμμα 8.4: Ενεργειακή ανάλυση των ολοκληρωμένων συστημάτων ανά περίπτωση μελέτης 109

Διάγραμμα 9.1: Σχηματική παράσταση της ολοκλήρωσης της διεργασίας της φρύξης (torrefaction) στη βιομηχανία ασβεστοποιίας. 111

Διάγραμμα 9.2: Εκπομπές CO_2 για τις διεργασίες καύσης του pet coke και φρύξης της βιομάζας 114

Διάγραμμα 9.3: Ενεργειακή ανάλυση των ολοκληρωμένων συστημάτων ανά περίπτωση μελέτης 116

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3.1: Ποσότητες εκπομπών CO_2 κατά τη διεργασία παραγωγής ασβέστη 31

Πίνακας 3.2: Βασικοί παράγοντες για την επιλογή καυσίμου 33

Πίνακας 4.1: Παράγοντες που επηρεάζουν την τιμή της βιομάζας 43

Πίνακας 4.2: Βασικά χαρακτηριστικά των θερμοχημικών διεργασιών 45

Πίνακας 4.3: Συγκεντρωτικός πίνακας με βασικά χαρακτηριστικά της τεχνολογίας της αεριοποίησης 49

Πίνακας 4.4: Μειονεκτήματα της αρχικής βιομάζας (raw biomass) που χρησιμοποιείται για θερμοχημικές διεργασίες 52

Πίνακας 5.1: Ανάλυση σύστασης καυσαερίων 57

Πίνακας 5.2: Κατηγορίες ουσιών και χημικών ενώσεων στο λογισμικό μοντελοποίησης 59

Πίνακας 5.3: Συγκεντρωτικός πίνακας με τα αποτελέσματα των ρευμάτων της μοντελοποίησης της ασβεστοποίησης 61

Πίνακας 5.4: Ανάλυση ευαισθησίας της παραγωγής του ασβέστη συναρτήσει της θερμοκρασίας της διεργασίας της ασβεστοποίησης. 63

Πίνακας 5.5: Κατηγορίες ουσιών και χημικών ενώσεων στο λογισμικό μοντελοποίησης 64

Πίνακας 5.6: Στοιχειακή και τυπική ανάλυση του pet coke. 66

Πίνακας 5.7: Συγκεντρωτικός πίνακας με τα αποτελέσματα των ρευμάτων τις μοντελοποίησης τις καύσης του πετρελαϊκού κωκ 67

Πίνακας 5.8: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα του ρεύματος των εκπομπών CO_2 και των θερμοτήτων. 69

Πίνακας 6.1: Κατηγορίες ουσιών και χημικών ενώσεων στο λογισμικό μοντελοποίησης 71

Πίνακας 6.2: Στοιχειακή και τυπική ανάλυση της βιομάζας. 73

Πίνακας 6.3: Συγκεντρωτικός πίνακας με τα αποτελέσματα των ρευμάτων της μοντελοποίησης της αεριοποίησης της βιομάζας 75

Πίνακας 6.4: Μοριακή σύσταση του αερίου σύνθεσης (% v/v) για λ=0,3. 76

Πίνακας 6.5: Μοριακή σύσταση (% v/v) του αερίου σύνθεσης σε υγρή βάση για διάφορους λόγους ισοδυναμίας λ. 77

Πίνακας 6.6: Κατώτερη θερμογόνο δύναμη του αερίου σύνθεσης σε υγρή βάση για διάφορους λόγους ισοδυναμίας λ. 79

Πίνακας 6.7: Μοριακή σύσταση (% v/v) του αερίου σύνθεσης σε υγρή βάση για διάφορες τιμές θερμοκρασίας. 80

Πίνακας 6.8: Κατώτερη θερμογόνος δύναμη του αερίου σύνθεσης σε υγρή βάση για διάφορες τιμές θερμοκρασίας. 82

Πίνακας 8.1: Περιπτώσεις μερικής ή ολικής αντικατάστασης του πετρελαϊκού κωκ 104

Πίνακας 8.2: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τις εκπομπές CO_2 από τη μοντελοποίηση των διεργασιών 106

Πίνακας 8.3: Δεδομένα παροχών μάζας [kg/s] που χρησιμοποιήθηκαν για τα συνδυασμένα συστήματα 108

Πίνακας 8.4: Ενεργειακή ανάλυση διεργασιών 110

Πίνακας 9.1: Περιπτώσεις μερικής ή ολικής αντικατάστασης του πετρελαϊκού κωκ 112

Πίνακας 9.2: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τις εκπομπές CO_2 από τη μοντελοποίηση των διεργασιών 113

Πίνακας 9.3: Δεδομένα παροχών μάζας [kg/s] που χρησιμοποιήθηκαν για τα συνδυασμένα συστήματα 115

Πίνακας 9.4: Ενεργειακή ανάλυση διεργασιών 117

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας

Τα τελευταία χρόνια η ανάγκη για την προστασία του περιβάλλοντος φαίνεται να είναι έντονη και επιτακτική όσο ποτέ άλλοτε. Η επιστήμη έχει αποδείξει πως η ανθρωπότητα απειλείται από μεγάλες περιβαλλοντικές καταστροφές με αιχμή του δόρατος την παγκόσμια κλιματική αλλαγή ως συνέπεια των διαρκώς αυξανόμενων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Η ύπαρξη αυτών των κινδύνων είναι απόρροια κυρίως της αλόγιστης χρήσης ορυκτών καυσίμων και κατανάλωσης της ενέργειας τις τελευταίες δεκαετίες στις βιομηχανίες εντάσεως ενέργειας. Μια προτεινόμενη λύση για τον περιορισμό των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα είναι η αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων, που χρησιμοποιούνται στις εν λόγω βιομηχανίες, με βιοκαύσιμα.

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας μελετάται μια τυπική ασβεστοποιία, στην οποία η παραγωγή ασβέστη γίνεται μέσω της καύσης του πετρελαϊκού κωκ (pet coke). Η επιλογή της ασβεστοποιίας ως τύπος βιομηχανίας παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των καυσαερίων που παράγονται και τα οποία παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένη σύσταση σε διοξείδιο του άνθρακα. Η αυξημένη αυτή σύσταση οφείλεται τόσο στη διεργασία της ασβεστοποίησης, όσο και στην διεργασία της καύσης. Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία η προσοχή εστιάζεται στην καύση του εν λόγω ορυκτού καυσίμου, το οποίο επιφέρει πολύ υψηλές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και έτσι η μερική ή ολική αντικατάστασή του αποτελεί επιτακτική ανάγκη.

Η βιομάζα αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο εναλλακτικό καύσιμο, το οποίο μπορεί να ελαττώσει σημαντικά τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα που εκπέμπονται σε μια τυπική ασβεστοποιία από την καύση ορυκτών καυσίμων. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας μελετάται η βιομάζα από τη στιγμή που θα εισέλθει στη βιομηχανία για την όποια επεξεργασία της.

Μελετήθηκαν λοιπόν δύο τεχνολογίες αξιοποίησης της βιομάζας και έγινε η μοντελοποίηση των δύο αυτών τεχνολογιών. Αρχικά, μελετήθηκε η αεριοποίηση της βιομάζας, μια πολλά υποσχόμενη θερμοχημική διεργασία αξιοποίησης της βιομάζας. Δευτερευόντως, μελετήθηκε η διεργασία φρύξης (torrefaction) της βιομάζας, η οποία αποτελεί μια διεργασία αναβάθμισης του στερεού προϊόντος της βιομάζας. Η μοντελοποίηση των παραπάνω δύο διεργασιών και η ανάλυση των προϊόντων τους είναι ουσιαστικά το αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας.

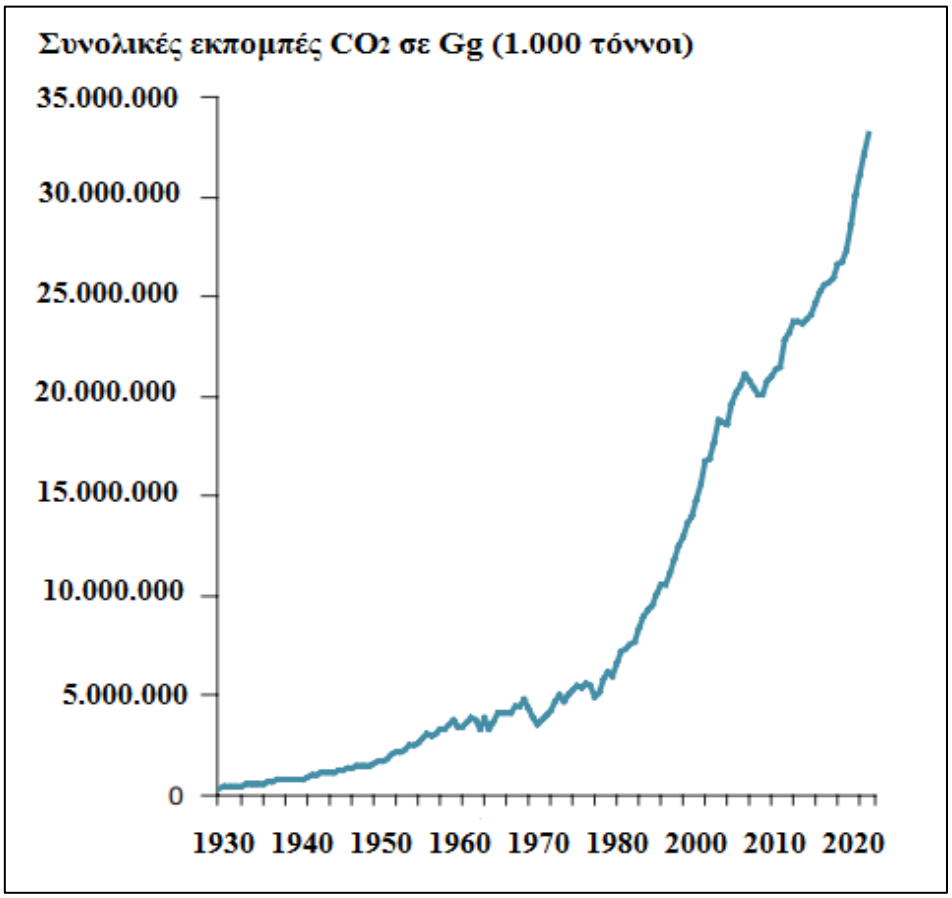
Τέλος, παρατίθενται δύο κεφάλαια με τα ολοκληρωμένα συστήματα (integrated systems) με τις δύο διεργασίες αντίστοιχα σε μια τυπική ασβεστοποιία. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των μοντελοποιήσεων τους σε συνδυασμό με τη μοντελοποίηση της διεργασίας της ασβεστοποίησης. Η μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα είναι ιδιαίτερα σημαντική με τη χρήση της βιομάζας και στις δύο περιπτώσεις, είτε πρόκειται για μερική είτε για ολική αντικατάσταση του πετρελαϊκού κωκ.

1.2 Στόχος της διπλωματικής εργασίας

Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ολοκληρωμένη προσέγγιση σχεδιασμού και μοντελοποίησης διεργασιών ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας σε μια τυπική ασβεστοποιία. Η βιομάζα αποτελεί μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας που αποσκοπεί στην ελάττωση χρήσης των ορυκτών καυσίμων ιδιαίτερα σε βιομηχανίες εντάσεως ενέργειας, όπου οι εκπεμπόμενοι ρύποι είναι ιδιαίτερα αυξημένοι. Σκοπός λοιπόν της διπλωματικής αυτής εργασίας είναι η ανάδειξη και ανάλυση εναλλακτικών διεργασιών που αποσκοπούν στην ελάττωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα.

2 Η ΑΝΑΓΚΗ ΧΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΑΠΕ ΣΤΙΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΕΝΤΑΣΕΩΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

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 εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα αποτελούν δυσεπίλυτα προβλήματα. [1] Η αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που εντείνεται όλο και παραπάνω μέσα στα χρόνια, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 2.1.



Διάγραμμα 2.1: Συνολικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα ανά τα έτη [2]

Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν τρόποι για να περιοριστούν τα προβλήματα αυτά όπως [1]:

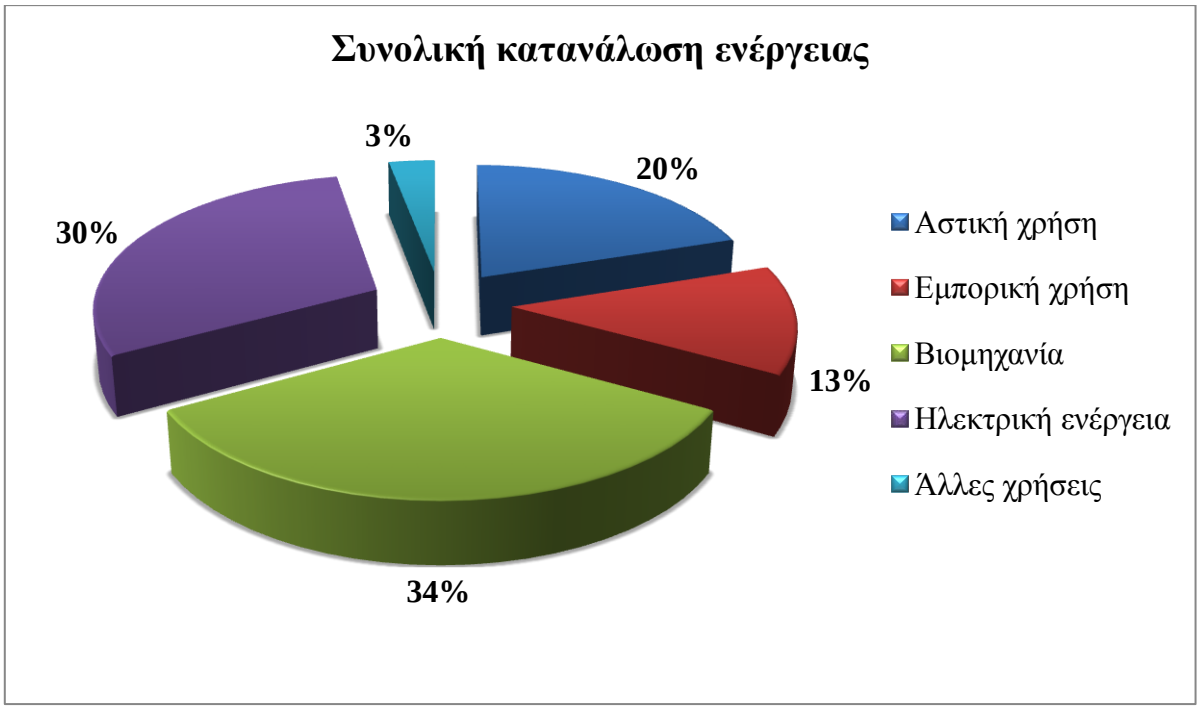
a) Η αποτελεσματικότερη μετατροπή των ορυκτών καυσίμων (αύξηση της απόδοσης της καύσης τους)
b) Η χρήση ορυκτών καυσίμων με μειωμένα επίπεδα άνθρακα και η μείωση των εκπομπών
c) Η μείωση του άνθρακα στα καύσιμα και στα απαέρια και η δέσμευση του CO_2
d) Η αύξηση της χρήσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ)

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.

Η εκμετάλλευση των ΑΠΕ και των σχετικών με αυτές τεχνολογιών αποτελεί κύριο παράγοντα για τη βιώσιμη ανάπτυξη, για τους παρακάτω λόγους [3]:

1. Έχουν πολύ μικρότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε σύγκριση με άλλες πηγές ενέργειας
2. Διατίθενται σε αφθονία, δεν εξαντλούνται και είναι ευρέως διαθέσιμες, σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα. Αν χρησιμοποιηθούν έξυπνα, σε κατάλληλες και αποδοτικές εφαρμογές, μπορούν να παρέχουν μία αξιόπιστη και βιώσιμη παροχή ενέργειας σχεδόν επ’ αόριστον.
3. 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.

Σύμφωνα με το ενεργειακό ισοζύγιο, η συμμετοχή της βιομηχανίας στη συνολική κατανάλωση της τελικής ενέργειας ανέρχεται περίπου στο 34%, όπως φαίνεται και στο παρακάτω Διάγραμμα 2.2. Αντικείμενο μελέτης της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι οι βιομηχανίες εντάσεως ενέργειας (energy intensive industries), οι οποίες έχουν πολύ υψηλή κατανάλωση σε ηλεκτρισμό και καύσιμα. Το μεγαλύτερο ποσοστό των βιομηχανιών αποτελούν οι βιομηχανίες εντάσεως ενέργειας και αυτός είναι ο λόγος που αυτές μελετώνται.



Διάγραμμα 2.2 : Κατανάλωση ενέργειας [4]

Στην κατηγορία των βιομηχανιών εντάσεως ενέργειας υπάγονται οι παρακάτω [5]:

- βιομηχανία τσιμέντου και ασβέστη
- βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα
- διυλιστήρια πετρελαίου
- υαλουργία
- βιομηχανία επεξεργασίας μετάλλων

Είναι σημαντικό σε αυτό το σημείο να τονισθεί πως οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα που αναφέρθηκαν και παραπάνω προέρχονται σε πολύ μεγάλο ποσοστό από την ίδια τη διεργασία που λαμβάνει χώρα σε μια από τις παραπάνω βιομηχανίες. Έτσι, για την σημαντική μείωση των εκπομπών αυτών, η αναγκαιότητα χρήσης των ΑΠΕ είναι επιτακτική.

Αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η βιομηχανία παραγωγής ασβέστη, μιας βιομηχανίας εντάσεως ενέργειας, που αποτελεί ένα αρκετά μεγάλο ποσοστό στο ισοζύγιο της ενεργειακής κατανάλωσης. Θα μελετηθεί η βιομηχανία αυτή ως έχει και ακολούθως θα αναλυθεί και θα μελετηθεί η χρήση των ΑΠΕ και συγκεκριμένα της αντικατάστασης του καυσίμου με βιομάζα για τη μείωση των εκπομπών CO_2.

3 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΑΣ

Ο ασβεστόλιθος στη μορφή του ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή του ασβέστη. [6] Ιδιαίτερα ευρύ είναι το φάσμα εφαρμογών του ασβέστη ως υλικό. Ο ασβέστης είναι ένα φυσικό προϊόν που δεν μπορεί να συγκριθεί με καμία άλλη χημική ένωση. Οι δυνατότητές του πολλές και ανάμεσά τους είναι ο καθαρισμός των λυμάτων, η προετοιμασία του πόσιμου νερού μας και η απορρόφηση των ρύπων από την ατμόσφαιρα. Επίσης, βελτιώνει την ποιότητα του εδάφους και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ευρέως στη γεωργία, εξασφαλίζοντας μια πιο πλούσια συγκομιδή. Ο ασβέστης επιπρόσθετα χρησιμοποιείται για την απολύμανση στην κτηνοτροφία αποτρέποντας το ξέσπασμα ασθενειών. Ακόμη, ο ασβέστης είναι ένα πολύ σημαντικό συστατικό στη βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα, στις κατασκευές, στην προστασία του περιβάλλοντος και σε πολυάριθμες χημικές διεργασίες. Το ευρύ φάσμα της χρήσης του έχει υποστηρίξει την εξέλιξη του πολιτισμού μας για χιλιετίες. [7]

3.1 Βασικά Προϊόντα [8]

1) **Ασβέστης CaO:** Προϊόν της καύσης επιλεγμένων ασβεστολιθικών και δολομιτικών πετρωμάτων σε εξειδικευμένα καμίνια PRFK (Parallel Regenerative Flow Kilns) και RCE (υψηλών θερμοκρασιών).

2) **Υδράσβεστος $Ca(OH)_2$:** Προϊόν της ελεγχόμενης ενυδάτωσης ασβέστη σε εξειδικευμένους αντιδραστήρες. Στη συνέχεια για τη βελτίωση των φυσικών ιδιοτήτων τους χρησιμοποιούνται συστήματα άλεσης και αεροταξινόμησης.

3) **Ασβεστόγαλα $Ca(OH)_2$ (aq):** Παραγωγή διαλύματος υδροξειδίου του ασβεστίου (milk of lime) για βιομηχανικές και περιβαλλοντικές χρήσεις.

4) **Δολομίτης $CaMg(CO_3)_2$:** Ο δολομίτης είναι ανθρακικό ορυκτό του ασβεστίου και του μαγνησίου και αποτελεί προϊόν της καύσης επιλεγμένων δολομιτικών πετρωμάτων σε εξειδικευμένα καμίνια PRFK (Parallel Regenerative Flow Kilns) και RCE (υψηλών θερμοκρασιών) για εξειδικευμένες βιομηχανικές χρήσεις.

Εικόνα 3.1: Βασικά προϊόντα 1. Ασβέστης 2. Υδράσβεστος 3. Ασβεστόγαλα 4. Δολομίτης [8]

3.2 Χρήσεις του ασβέστη

Τα προϊόντα του ασβέστη είναι σημαντικά στις διεργασίες των **βιομηχανιών σιδήρου και χάλυβα**. Ο ασβέστης λειτουργεί ως παράγοντας καθαρισμού με την απομάκρυνση προσμίξεων, όπως αργιλικά, πυριτικά, θείο και φώσφορο, μέσω σχηματισμού σκωρίας. Τα προϊόντα του ασβέστη χρησιμοποιούνται επίσης για τη βελτίωση της παραγωγικότητας του ιμάντα σύντηξης. Επίσης, στην παραγωγή χυτοσίδηρων και μη σιδηρούχων μετάλλων παρουσιάζουν αντίστοιχο ρόλο καθαρισμού, όπως και στις διεργασίες παραγωγής χαλύβων.

Ακόμα, τα προϊόντα του ασβέστη χρησιμοποιούνται ως συνδετικοί παράγοντες στα οικοδομικά υλικά στον **τομέα των κατασκευών**, για παράδειγμα σε ελαφρά δομικά υλικά και σε δομικά υλικά με υψηλές θερμομονωτικές δυνατότητες, όπως κονιάματα.

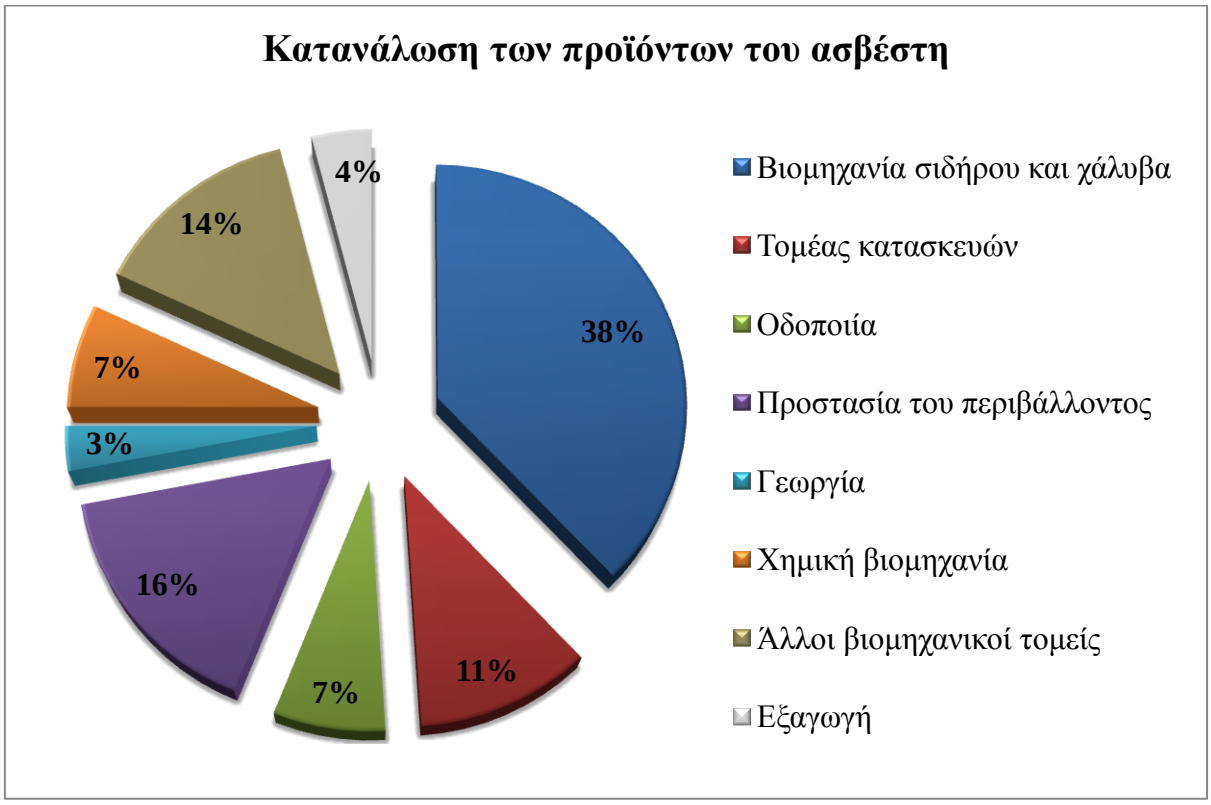
Έχουν ακόμα ευρεία χρήση στην **κατεργασία του εδάφους** και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να στεγνώσουν το υγρό χώμα και να παρέχουν σταθερότητα και αντοχή του εδάφους.

Για την **προστασία του περιβάλλοντος** βρίσκουν πολλές εφαρμογές με βασική την επεξεργασία του νερού για την αφαίρεση των προσμίξεων. Όσον αφορά στο πόσιμο νερό, βοηθούν στη ρύθμιση του pH και στη σκληρότητά του.

Στη **γεωργία**, τα προϊόντα του ασβέστη μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε λιπάσματα που περιέχουν άζωτο και φώσφορο. Επίσης, αποτελούν ένα πολύ σημαντικό υλικό για την παραγωγή των προϊόντων διατροφής των ζώων. Ακόμα, χρησιμοποιούνται για την υγιεινή των ζώων, αποστειρώνοντας το περιβάλλον του αγροκτήματος και αποτρέποντας το ξέσπασμα και την εξάπλωση των ασθενειών. Γενικά, η χρήση τους βελτιώνει τις φυσικές ιδιότητες του εδάφους και εξουδετερώνει τα όξινα εδάφη και τους παθογόνους μικροοργανισμούς.

Τα προϊόντα του ασβέστη χρησιμοποιούνται σε διάφορες **χημικές και βιομηχανικές χρήσεις** για: εξουδετέρωση, εξευγενισμό και ρευστοποίηση. Η άσβεστος χρησιμοποιείται στην κατασκευή πολλών ανόργανων και οργανικών χημικών και φαρμακευτικών προϊόντων. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιείται για την παραγωγή σόδας, ζάχαρης καθώς και στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών.

Τέλος, τα προϊόντα του ασβέστη έχουν εφαρμογή στην παραγωγή χαρτιού και αποτελούν συστατικό για την παραγωγή γυαλιού. Παρά το γεγονός ότι ο τομέας αυτός είναι σχετικά μικρός, είναι προφανές πως ο ασβέστης είναι πολύ σημαντικός για πολλούς άλλους βιομηχανικούς τομείς. [9]

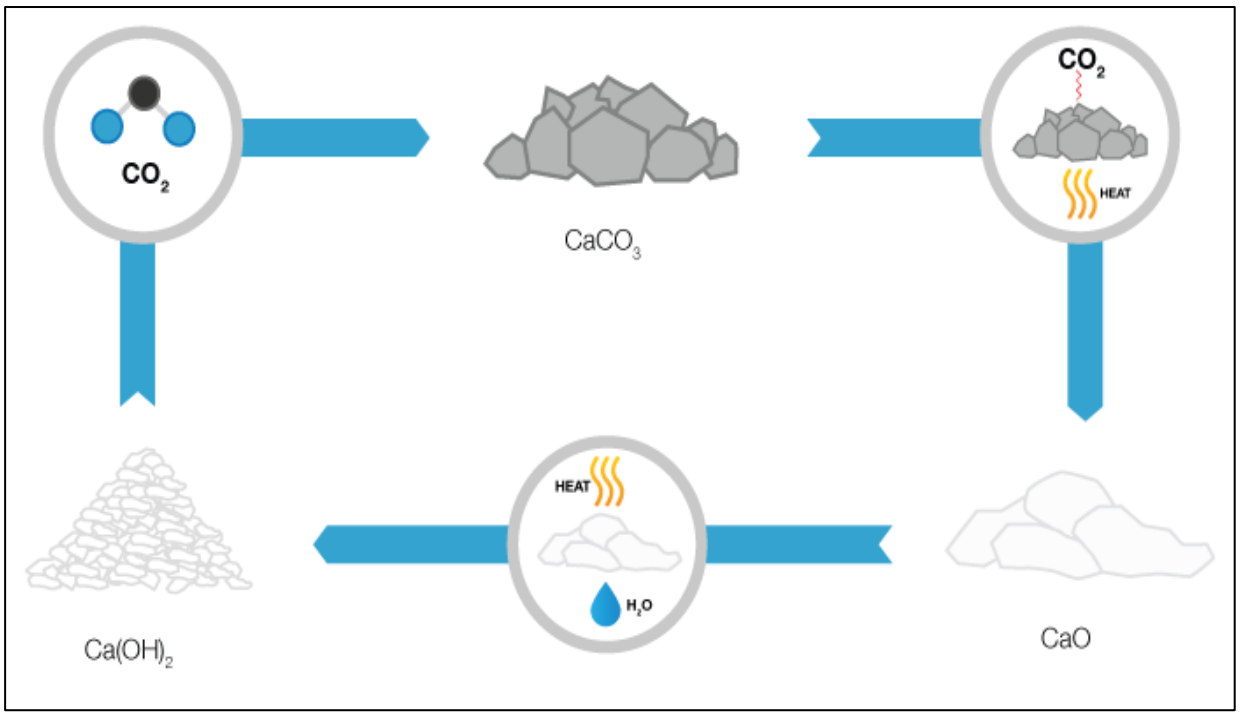


Διάγραμμα 3.1: Η αγορά των προϊόντων του ασβέστη βάσει της χρήσης τους [10]

Αξίζει σε αυτό το σημείο να παρατεθεί το παραπάνω Διάγραμμα 3.1 που απεικονίζει την κατανάλωση των προϊόντων του ασβέστη βάσει των διαφόρων εφαρμογών τους, όπως αναλύθηκαν παραπάνω. Είναι φανερό πως το μεγαλύτερο ποσοστό κατέχουν οι βιομηχανίες του σιδήρου και του χάλυβα, γεγονός λογικό καθώς οι βιομηχανίες αυτές έχουν τη μεγαλύτερη κατανάλωση σε ασβέστη.

3.3 Περιγραφή αντίδρασης ασβέστη

Στο κεφάλαιο αυτό θα περιγραφεί η αντίδραση παραγωγής του ασβέστη. Αρχικά, αξίζει να παρατεθεί και να αναλυθεί η Εικόνα 3.2 όπου φαίνεται ο κύκλος του ασβέστη (lime cycle). Ο κύκλος ξεκινάει με τον ασβεστόλιθο, δηλαδή με το ανθρακικό ασβέστιο, το οποίο με την πρόσδοση θερμότητας και σε υψηλή θερμοκρασία μετατρέπεται στον ασβέστη. Αυτή η διεργασία είναι η διεργασία της παραγωγής ασβέστη κατά την οποία παράγεται και διοξείδιο του άνθρακα. Στη συνέχεια, στον ασβέστη προστίθεται νερό και παράγεται ο υδράσβεστος και τέλος λαμβάνει χώρα η διεργασία της ενανθράκωσης. Κατά τη διεργασία αυτή παράγεται πάλι ασβεστόλιθος και κλείνει έτσι ο κύκλος του ασβέστη. [11]



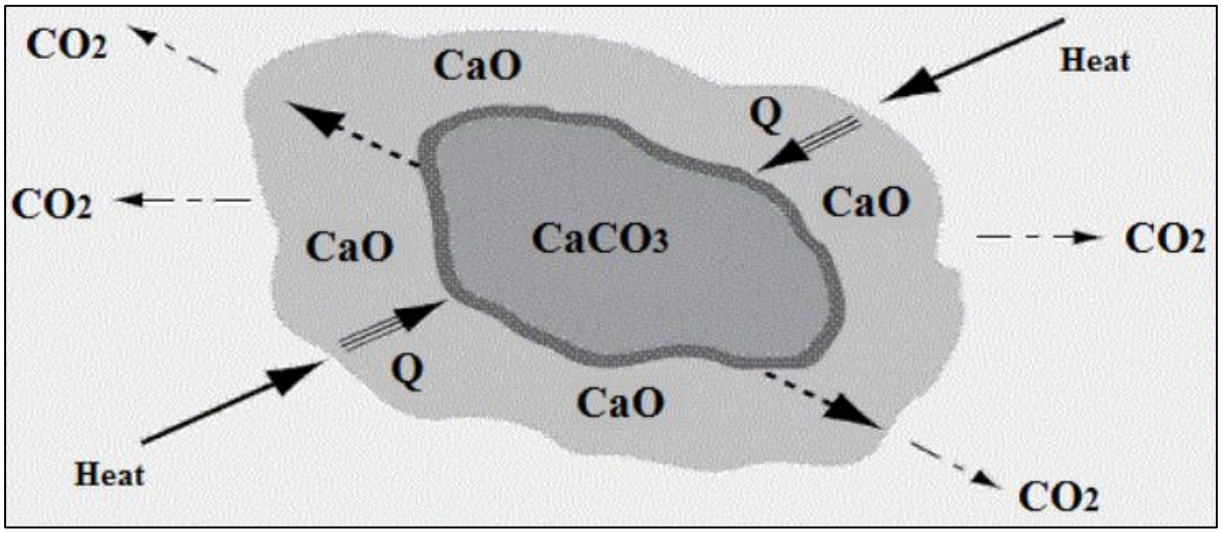
Εικόνα 3.2: Ο κύκλος του ασβέστη [11]

Στην Εικόνα 3.3 φαίνεται η αντίδραση της παραγωγής του ασβέστη, η οποία αποτελεί αντικείμενο μελέτης των κεφαλαίων που αναφέρονται στη μοντελοποίηση της ασβεστοποίησης .

$$CaCO_3 + \text{Ενέργεια} \longrightarrow CaO + CO_2$$

Εικόνα 3.3: Αντίδραση παραγωγής ασβέστη

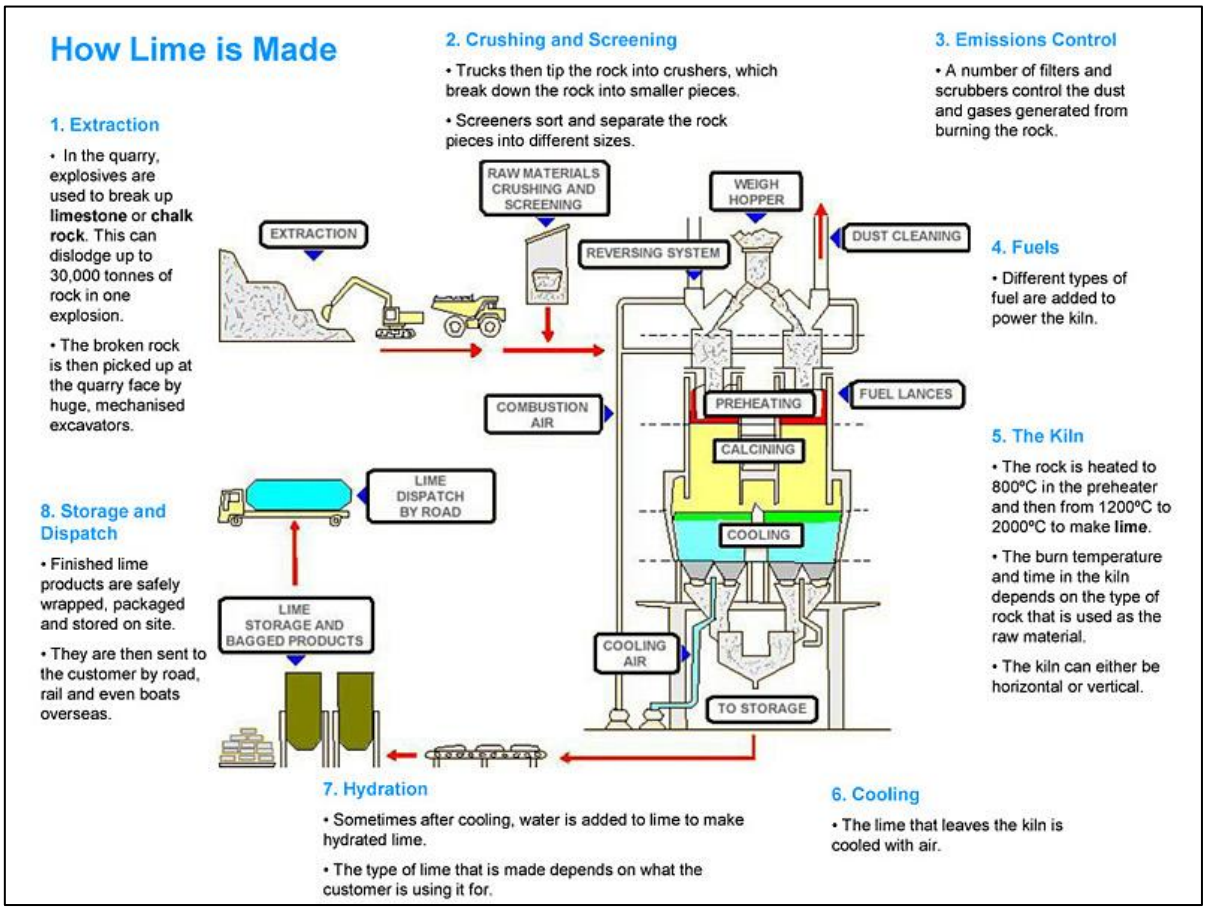
Ο ασβέστης παράγεται από τον ασβεστόλιθο με τη διεργασία της ασβεστοποίησης σε υψηλές θερμοκρασίες ώστε να γίνει η αποσύνθεση του ασβεστόλιθου σε ασβέστη. Λόγω της πύρωσης αυτής το προϊόν ονομάζεται μερικές φορές καμένων άσβεστος ή για συντομογραφία ασβέστης. Το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται επίσης στη διεργασία αυτή είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί, γιατί οι εκπομπές αυτές δεν είναι αμελητέες και θα μελετηθούν σε επόμενα κεφάλαια. Η διεργασία της προοδευτικής αλλαγής του ασβεστόλιθου σε άσβεστο παρατίθεται στην Εικόνα 3.4.



Εικόνα 3.4: Διαδικασία αποσύνθεσης ασβεστόλιθου [12]

3.4 Περιγραφή της διαδικασίας παραγωγής ασβέστη (CaO) σε βιομηχανική κλίμακα

Για την περιγραφή της μονάδας της ασβεστοποιίας παρατίθεται ένα σχετικό διάγραμμα όπου αναγράφονται όλες οι διεργασίες που πραγματοποιούνται για την παραγωγή του ασβέστη και οι οποίες αξίζει να αναλυθούν για την καλύτερη κατανόηση της παραγωγικής μονάδας. [13]



Εικόνα 3.5: Διαδικασία παραγωγής ασβέστη [13]

1) Αρχικά εκμεταλλεύονται τα ασβεστολιθικά πετρώματα με επιφανειακή μέθοδο εξόρυξης. Χρησιμοποιούνται εκρηκτικά προκειμένου να διασπαστεί ο ασβεστόλιθος. Με μία μόνο έκρηξη μπορούν να απομακρυνθούν μερικές χιλιάδες τόνοι ασβεστόλιθου.

2) Ο ασβεστόλιθος στη συνέχεια μεταφέρεται στους θραυστήρες όπου και θρυμματίζεται στο απαραίτητο μέγεθος, που είναι συνήθως 5 έως 200 mm, ανάλογα με την υψικάμινο που χρησιμοποιείται. Οι πρώτοι θραυστήρες παραλαμβάνουν μεγάλους ασβεστόλιθους που έχουν διάμετρο μέχρι και ένα μέτρο και μειώνουν διαδοχικά το μέγεθος έως 100-250 mm.

3) Ακολούθως, οι θρυμματισμένοι ασβεστόλιθοι μεταφέρονται μέσω μεταφορικών ταινιών σε παλινδρομικά κόσκινα. Μέσω της διεργασίας του κοσκινίσματος τα μεγάλα κομμάτια διαχωρίζονται και ανακυκλώνονται ενώ αυτά που τα διαπερνούν, είτε διοχετεύονται απευθείας στον κλίβανο, είτε περνούν από δευτερεύοντα θρυμματισμό, όπου το μέγεθος των χαλικιών μειώνεται σε 10-50 mm. Η πρώτη ύλη λοιπόν μεταφέρεται στην εγκατάσταση και αποθηκεύεται σε εξωτερικούς χώρους.

4) Από το χώρο αποθήκευσης η πρώτη ύλη μεταφέρεται σε ειδικά σιλό και στη συνέχεια περνά από μηχανικό κόσκινο και καθαρίζεται από χώματα και προσμίξεις.

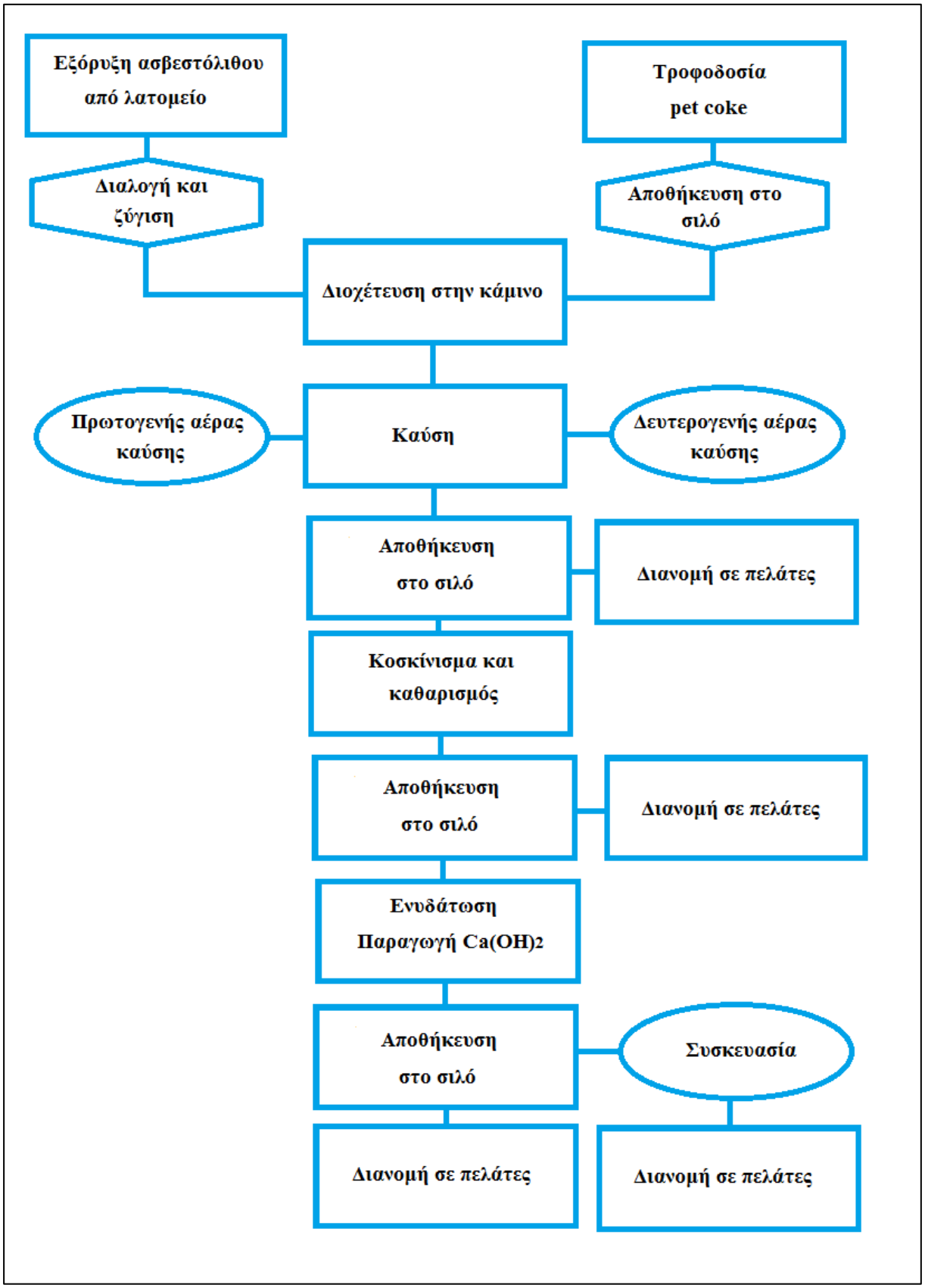
5) Ο ασβεστόλιθος στη συνέχεια διοχετεύεται στην κάμινο όπου καίγεται με τη χρήση καυσίμου ανάλογα με τον τύπο της υψικαμίνου. Συνήθη καύσιμα είναι το μαζούτ, το πετρελαϊκό κωκ (petroleum coke), βιομάζα κα. Το καύσιμο λοιπόν αποθηκεύεται σε σιλό και μεταφέρεται στην κάμινο με σωληνώσεις και με τη βοήθεια πεπιεσμένου αέρα εισάγεται από μπεκ στην κάμινο, όπου είναι ο χώρος καύσης με τον τεμαχισμένο ασβεστόλιθο. Η επιλογή του καυσίμου είναι σημαντική παράμετρος γιατί το κόστος του καυσίμου ανά τόνο ασβέστη μπορεί να φθάσει μέχρι και το 40-50% του κόστους παραγωγής. Ένα ακατάλληλο καύσιμο μπορεί να προκαλέσει ασύμφορα υψηλό κόστος λειτουργίας ή μπορεί να επηρεάσει την ποιότητα της ασβέστου, την δραστικότητα και το περιεχόμενο σε θείο. Επιπλέον, η επιλογή του καυσίμου μπορεί να έχει ισχυρή επίδραση στις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, των οξειδίων του αζώτου, του διοξειδίου του θείου, του καπνού και της σκόνης και γενικότερα να έχει σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον.

6) Καθώς η πρώτη ύλη κατέρχεται στην ορθοκάμινο, τα ανθρακικά άλατα $CaCO_3$ διασπώνται προς οξείδια του ασβεστίου και διοξείδιο του άνθρακα. Το προϊόν (άνυδρος ασβέστης) αποτελείται κυρίως από οξείδια του ασβεστίου και δευτερευόντως από οξείδια του μαγνησίου και εξέρχεται από τη βάση της καμίνου.

7) Ο παραγόμενος άνυδρος ασβέστης απομακρύνεται από τη βάση της καμίνου υφίσταται άλλες διεργασίες και έπειτα λαμβάνει χώρα η συσκευασία και η διανομή των παραγόμενων προϊόντων.

Εικόνα 3.6 : Διαδικασία παραγωγής ασβέστη: 1. Εξόρυξη 2. Μεταφορά θρυμματισμένων κομματιών 3. Θρυμματισμός / Κοσκίνισμα 4. Υψικάμινος (kiln) 5. Συσκευασία και διανομή [13]

Μελετήθηκε το διάγραμμα ροής μιας τυπικής βιομηχανίας παραγωγής ασβέστη, το οποίο παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον και παρατίθεται ακολούθως στην Εικόνα 3.7.



Εικόνα 3.7: Διάγραμμα ροής παραγωγής ασβέστη μιας τυπικής ασβεστοποιίας [36]

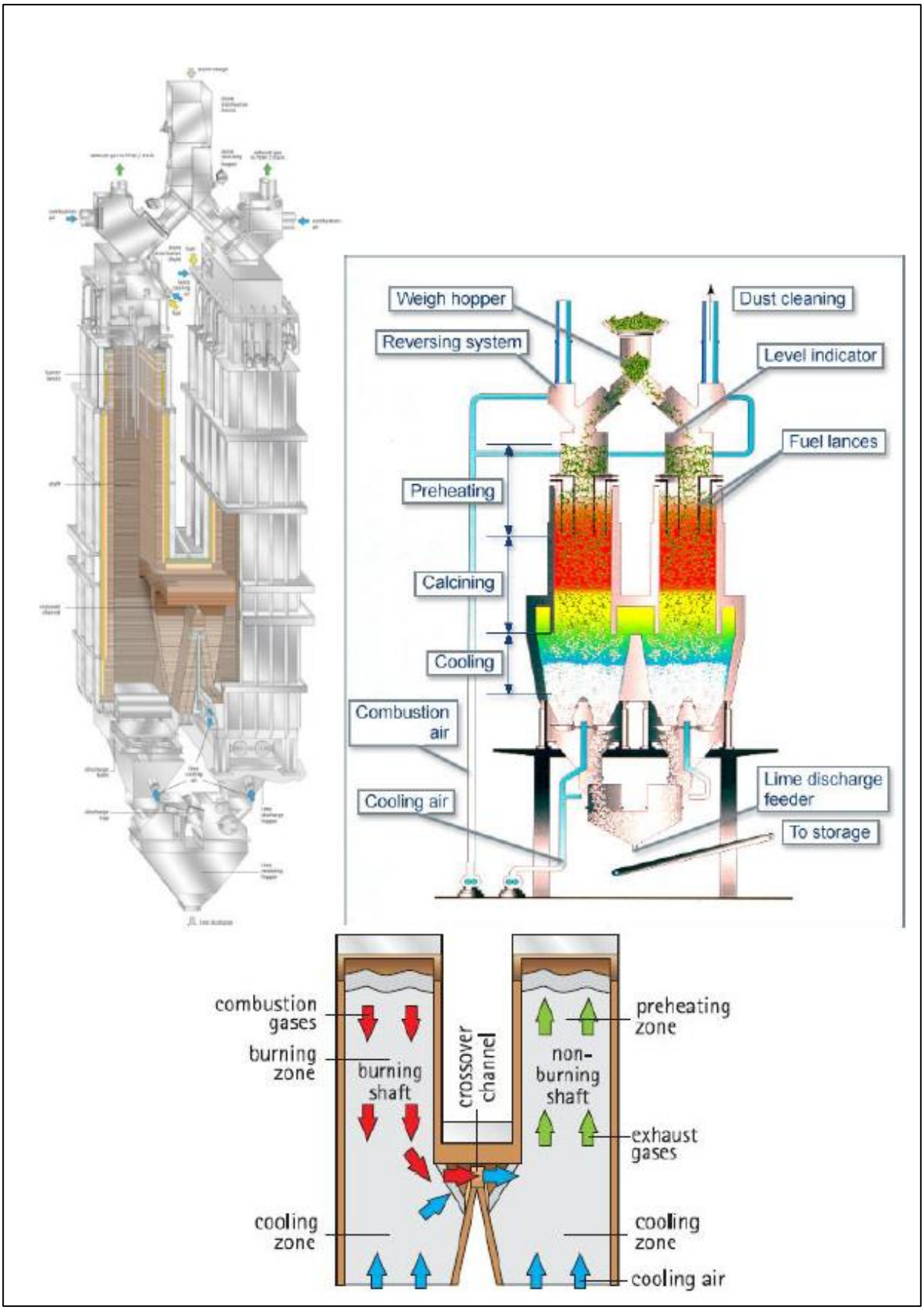
Για την παραγωγή του ασβέστη σε βιομηχανική κλίμακα χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη ασβεστόλιθοι, δολομίτες, μάρμαρα και γενικά όλα τα πετρώματα που περιέχουν ανθρακικό ασβέστιο σε μεγάλη αναλογία. Προτιμάται η επιλογή ασβεστόλιθων που περιέχουν μεγαλύτερη αναλογία σε ανθρακικό ασβέστιο και λιγότερες προσμίξεις. Οι προσμίξεις αυτές που εμπεριέχονται στους ασβεστόλιθους μπορεί να είναι οξείδια του μαγνησίου (MgO), του πυριτίου (SiO_2), του σιδήρου (Fe_2O_3). Κατά το πέρας της διεργασίας της ασβεστοποίησης λοιπόν αυτές οι προσμίξεις παραμένουν αναμεμειγμένες με τον παραγόμενο ασβέστη και υποβαθμίζουν έτσι την ποιότητά του. [14]

Η πύρωση γίνεται σε ειδικά καμίνια. Οι ασβεστοκάμινοι διακρίνονται σε περιοδικής και συνεχούς λειτουργίας. Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται αναφορά μόνο σε ασβεστοκάμινο συνεχούς λειτουργίας, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως σε βιομηχανική κλίμακα.

Συγκεκριμένα, αναλύεται η κατακόρυφη κάμινος δύο παράλληλων φρεάτων (Parallel Flow Shaft Kiln).[15] Σχετικά με αυτή την κάμινο, το υλικό από το οποίο κατασκευάζεται είναι είτε τοιχοποιία, είτε οπλισμένο σκυρόδεμα, είτε σιδερένιες λαμαρίνες ενισχυμένες με σιδερένια ελάσματα και το εσωτερικό του έχει ισχυρή θερμική και πυρίμαχη μόνωση. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της καμίνου τέτοιου τύπου είναι η χοάνη φορτώσεως, οι οπές μέσα από τις οποίες θα εισέλθουν οι φλόγες της καύσιμης ύλης, καθώς και ο θάλαμος ψύξης στον οποίο καταλήγει ο ασβέστης μετά την πύρωση με στόχο να κρυώσει. Μια μεταφορική ταινία χρησιμοποιείται για την τροφοδοσία της καμίνου με ασβεστόλιθους, η οποία είναι συνήθως διαμέτρου 30mm με 125mm.

Ο κάθε θάλαμος λειτουργεί σε δύο φάσεις: τη φάση της καύσης και της μη καύσης. Όταν ο ένας θάλαμος είναι στη φάση της καύσης, τότε ο άλλος είναι στη φάση της μη καύσης. Τα παραγόμενα καυσαέρια από τη διεργασία της ασβεστοποίησης εξέρχονται από το θάλαμο της καύσης και εισέρχονται στο διπλανό θάλαμο μέσω ενός καναλιού που ενώνει τους δύο θαλάμους (cross-channel). Κατ’ αυτόν τον τρόπο, τα θερμά καυσαέρια προθερμαίνουν τον ασβεστόλιθο που βρίσκεται στο θάλαμο που είναι στη φάση μη καύσης και μέσω του προθερμασμένου ασβεστόλιθου προθερμαίνεται αργότερα ο υπό πίεση εισερχόμενος αέρας καύσης (η ροή των καυσαερίων είναι αντίθετη από αυτή του εισερχόμενου ασβεστόλιθου).

Ο παραγόμενος ασβέστης (lime) εξέρχεται και από τους δύο θαλάμους με συνεχή ροή. Επίσης, αξίζει να τονισθεί πως αέρας ψύξης εισέρχεται και στους δύο θαλάμους με στόχο να μειώσει τη θερμοκρασία του παραγόμενου ασβέστη. Όταν αλλάζει η φάση του θαλάμου από φάση καύσης σε φάση μη καύσης (reversal period), ο θάλαμος αποσυμπιέζεται και ο ασβέστης μεταφέρεται με μεταφορικές ταινίες. Γενικά, η κατακόρυφη κάμινος δύο παράλληλων φρεάτων μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένα σύστημα υψηλής ενεργειακής απόδοσης. [15]

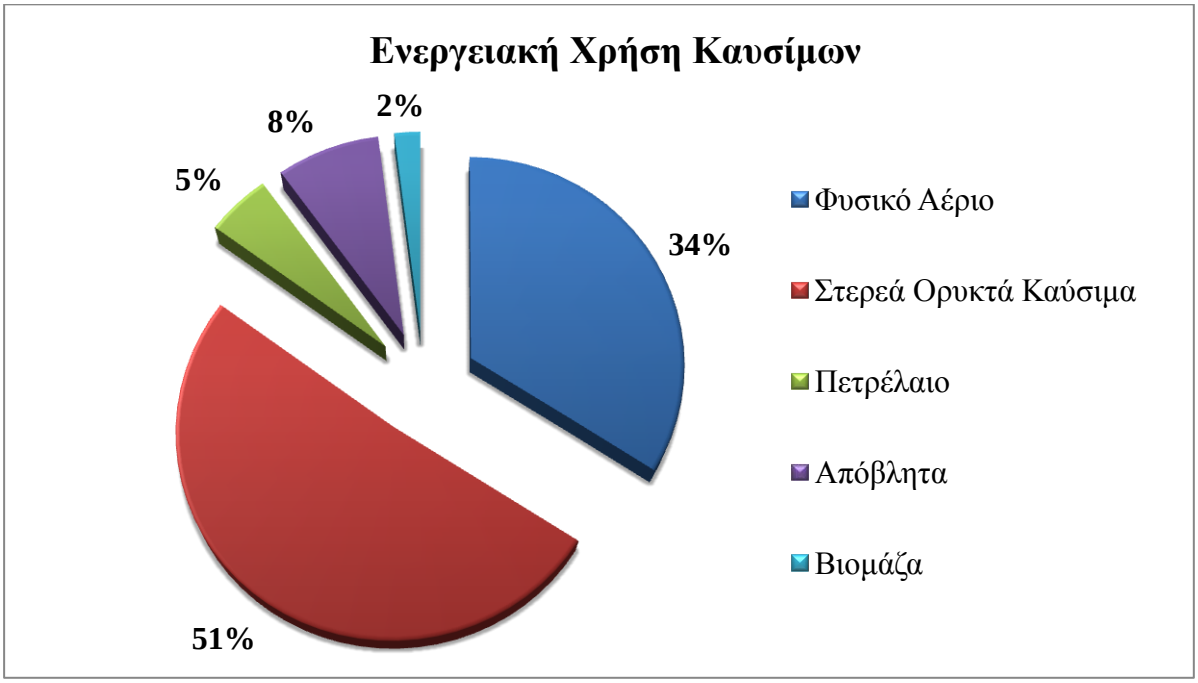


Εικόνα 3.8: Κατακόρυφη κάμινος δύο παράλληλων φρεάτων (Parallel flow shaft kiln) [15]

3.5 Οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα- Το πρόβλημα

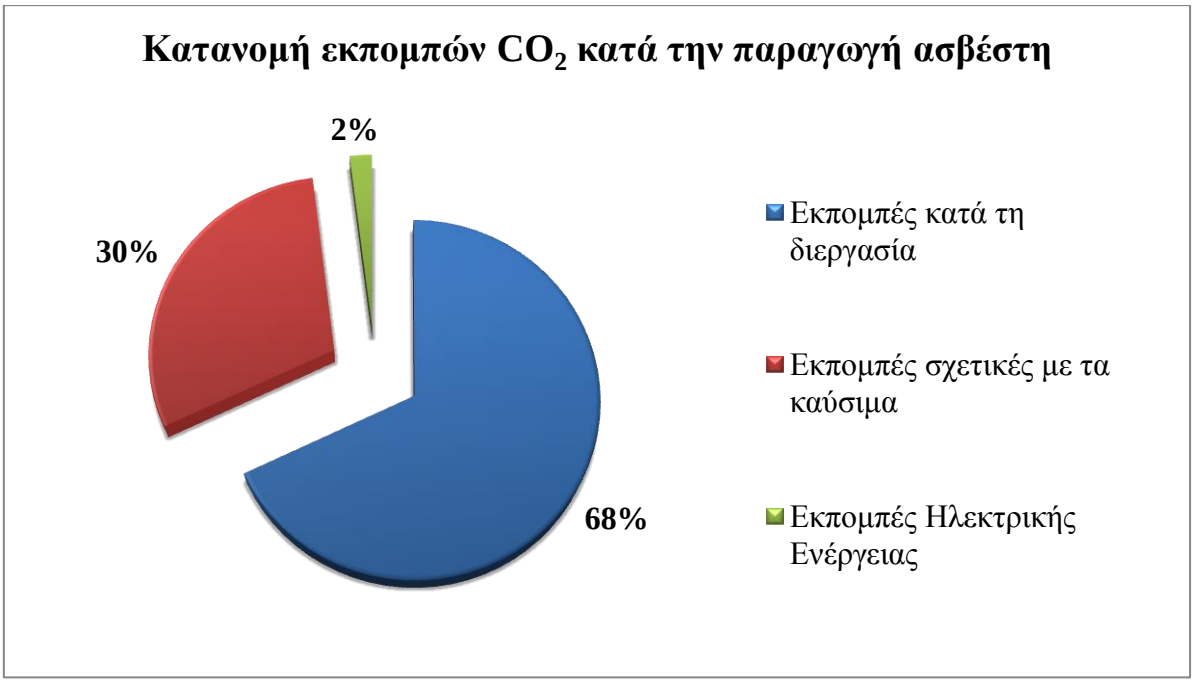
Η παραγωγή ασβέστη απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας και οδηγεί σε αυξημένες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Η ενέργεια χρησιμοποιείται κυρίως στο βήμα της διεργασίας της ασβεστοποίησης. Καθόσον η ασβεστοποίηση αποτελεί το πιο έντονο ενεργειακά βήμα της παραγωγής ασβέστη, η ενεργειακή απόδοση των κλιβάνων που χρησιμοποιούνται στη διεργασία αυτή έχει πολύ μεγάλο αντίκτυπο στη συνολική ενεργειακή απόδοση και αυτομάτως και στην παραγωγή του ασβέστη.

Όπως προαναφέρθηκε, η πλειοψηφία της ενεργειακής κατανάλωσης στην διεργασία παραγωγής ασβέστη παρατηρείται στη διεργασία της ασβεστοποίησης. Η ενέργεια αυτή προέρχεται είτε από ορυκτά καύσιμα, όπως το φυσικό αέριο, ορυκτά στερεά καύσιμα και πετρέλαιο, είτε από απόβλητα και βιομάζα. Στο Διάγραμμα 3.2 παρουσιάζεται η ενεργειακή χρήση για τα διάφορα είδη καυσίμου. [10]



Διάγραμμα 3.2: Ενεργειακή χρήση καυσίμων στην παραγωγή ασβέστη [10]

Για την παραγωγή ενέργειας για τη διεργασία παραγωγής ασβέστη, πραγματοποιείται καύση ορυκτών καυσίμων. Η καύση αυτή των ορυκτών καυσίμων έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή υψηλών ποσοτήτων διοξειδίου του άνθρακα. Η συντριπτική πλειοψηφία των εκπομπών αυτών των ορυκτών καυσίμων προέρχεται από τους κλιβάνους. Για το λόγο αυτό δεν δίνεται ιδιαίτερη έμφαση σε άλλα μέρη της διαδικασίας παραγωγής ασβέστη, λόγω δηλαδή του μικρού μεγέθους των εκπομπών συγκριτικά με αυτές στους κλιβάνους. [16] Για παράδειγμα, οι εκπομπές κατά τη διάρκεια της κατάντη επεξεργασίας αποτελούν το 1,5% των συνολικών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, ενώ οι εκπομπές κατά τη διάρκεια της εξόρυξης και της επεξεργασίας της πέτρας αποτελούν μόλις το 0,7% των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα στο σύνολο της διαδικασίας παραγωγής ασβέστη. [10]



Διάγραμμα 3.3: Εκπομπές CO_2 κατά την παραγωγή ασβέστη [10]

Παράλληλα, και η χημική αντίδραση παραγωγής ασβέστη οδηγεί στην παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.3 στην παράγραφο 3.3. Εκτός από τις εκπομπές που αποδίδονται στην κατανάλωση ενέργειας της διαδικασίας παραγωγής του ασβέστη, αυτή η ποσότητα αποτελεί μια ακόμα πηγή εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Οι εκπομπές αυτές είναι σταθερές και η ποσότητα τους ανέρχεται σε 0,785 τόνους CO_2 ανά τόνο ασβέστη και 0,913 τόνους CO_2 ανά τόνο δολομιτικού ασβέστη. [17] Στο Διάγραμμα 3.3 που παρατέθηκε παραπάνω φαίνεται καθαρά η κατανομή των διαφόρων αιτιών των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα.

Στον Πίνακα 3.1 παρατίθενται οι ποσότητες εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα για διάφορα προϊόντα ασβέστη. Οι εκπομπές που αναγράφονται στον πίνακα αναφέρονται σε τόνους CO_2 ανά τόνο παραγωγής προϊόντος ασβέστη.

Πίνακας 3.1: Ποσότητες εκπομπών CO_2 κατά τη διεργασία παραγωγής ασβέστη. [10]

Προϊόν ασβέστη	Εκπομπές κατά τη διεργασία	Εκπομπές κατά την καύση	Εκπομπές Ηλεκτρικής Ενέργειας	Συνολικές Εκπομπές
Άσβεστος	0,751	0,322	0,019	1,092
Δολομίτης	0,807	0,475		1,301

3.6 Μέτρα μείωσης των εκπεμπόμενων ρύπων

Σύμφωνα με τα όσα αναφέρθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους, θεωρείται αναγκαία η λήψη μέτρων για την ουσιαστική μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων και κυρίως του διοξειδίου του άνθρακα. Στην παρούσα παράγραφο, λοιπόν, θα αναφερθούν οι διάφορες μέθοδοι για την αποτελεσματική μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα κατά την παραγωγή ασβέστη. [10]

1) Μέτρα ενεργειακής απόδοσης
    a. Εξοικονόμηση καυσίμων
        - Αντικατάσταση κλιβάνων
        - Βελτιωμένη χρήση της θερμότητας των αποβλήτων
        - Αποτελεσματική μόνωση για την ελαχιστοποίηση των απωλειών ενέργειας του κελύφους
        - Βελτιστοποίηση της διεργασίας της καύσης
        - Βελτίωση της διεργασίας και του ελέγχου εισόδου
        - Βέλτιστη ενεργειακή διαχείριση κατά τη διάρκεια αλλαγών του προϊόντος
        - Βέλτιστη συντήρηση
    b. Εξοικονόμηση ηλεκτρικής ενέργειας

2) Χαμηλότερες ενεργειακές πηγές άνθρακα
    a. Εναλλαγή καυσίμων
        - Χρήση αέριου αντί για στερεό ορυκτό καύσιμο
        - Χρήση των αποβλήτων ως καύσιμο
        - Χρήση στερεής βιομάζας ως καύσιμο
        - Χρήση αέριας βιομάζας ως καύσιμο
        - Χρήση ηλεκτρικής ενέργειας για τη θέρμανση του κλιβάνου
        - Χρήση ηλιακής ενέργειας για τη διεργασία της ασβεστοποίησης

3) Δέσμευση και αποθήκευση του άνθρακα (Carbon Capture and Storage CCS)
4) Δέσμευση και αξιοποίηση του άνθρακα (Carbon Capture and Utilization CCU)
5) Φυσική ενανθράκωση (natural carbonation)

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενες παραγράφους, οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα που προκύπτουν κατά την αντίδραση της ασβεστοποίησης δεν μπορούν να αποφευχθούν. Για την αντίδραση της ασβεστοποίησης απαιτείται ένα μεγάλο ποσό θερμότητας, το οποίο εκλύεται κατά την καύση κάποιου ορυκτού καυσίμου. Η εν λόγω διεργασία της καύσης παρουσιάζει ιδιαίτερα αυξημένες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.2, γεγονός που την καθιστά άξια για μελέτη.

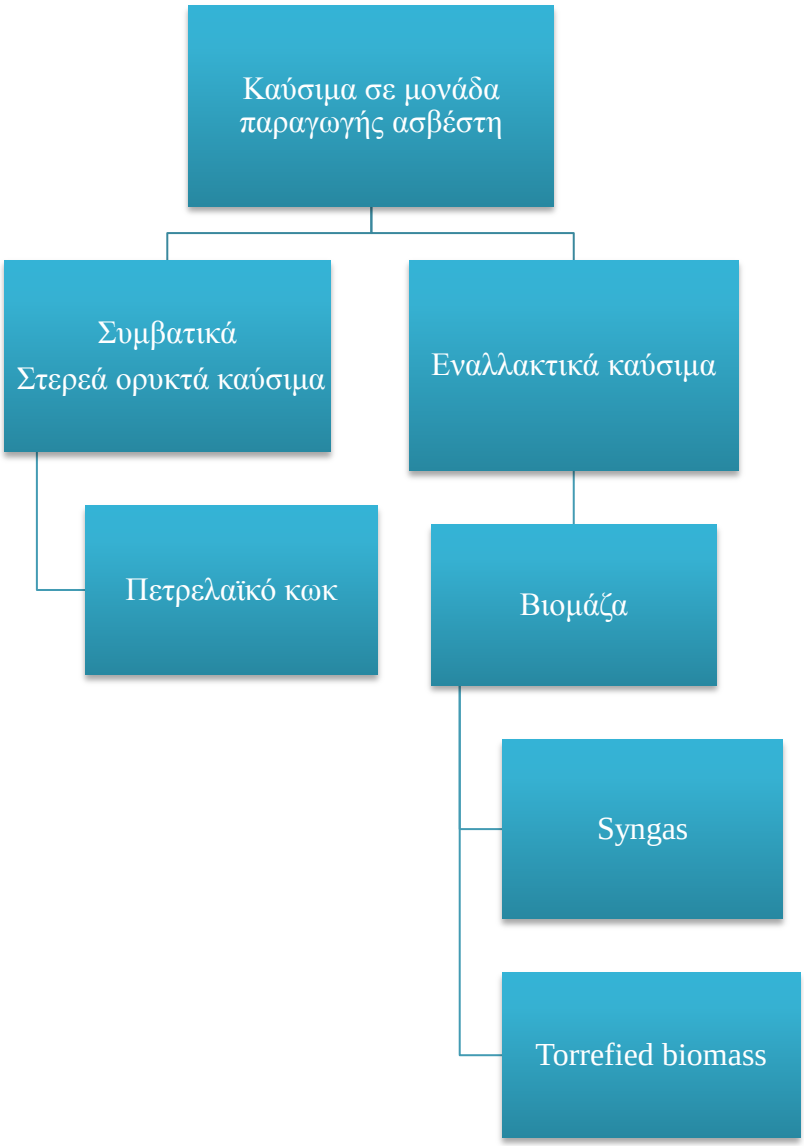
Έτσι, στην εν λόγω διπλωματική θα αναλυθεί λεπτομερώς το μέτρο μείωσης εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα μέσω εναλλαγής του καυσίμου. Συγκεκριμένα, θα αναλυθεί η αντικατάσταση του ορυκτού καυσίμου που χρησιμοποιείται στην υπάρχουσα κατάσταση με τη χρήση βιομάζας, η οποία παρουσιάζει έως και μηδενικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Βασικοί παράγοντες για την επιλογή καυσίμου [10]

Χαρακτηριστικό	Στερεά ορυκτά καύσιμα	Αέρια καύσιμα	Βιομάζα
Εκπομπές CO_2	Υψηλές	Μέτριες	Καμία
Άλλες εκπομπές	Υψηλές (σωματίδια, θείο)	Χαμηλές	Μέτριες
Επίδραση στην τιμή του άνθρακα	Υψηλή	Μέτρια	Καμία

4 ΕΙΔΗ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΕ ΜΙΑ ΜΟΝΑΔΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΣΒΕΣΤΗ

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλυθούν τα διάφορα είδη καυσίμων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως τροφοδοσία σε μια βιομηχανία για την παραγωγή ενέργειας. Στο Διάγραμμα 4.1 παρατίθενται τα καύσιμα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μια τυπική βιομηχανία παραγωγής ασβέστη και τα οποία θα μελετηθούν στο εν λόγω κεφάλαιο.



Διάγραμμα 4.1: Κατηγοριοποίηση καυσίμων που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανίες παραγωγής ασβέστη.

4.1 Το πετρελαϊκό κωκ

Ο πετρελαϊκός οπτάνθρακας (pet coke) είναι παραπροϊόν της διύλισης του πετρελαίου. Παράγεται κατά την πυρόλυση των υπολειμμάτων της τροφοδοσίας και κατά την απόσταξη των πιο βαρέων πετρελαίων. Αποτελείται κυρίως από άνθρακα και πρόκειται για ένα μαύρο κοκκώδες υλικό. Η χημική του σύσταση ποικίλλει ανάλογα με την ποιότητα του πετρελαίου από το οποίο προήλθε. Ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει τη σύστασή του είναι οι μέθοδοι επεξεργασίας του. Για τη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε πετρελαϊκό κωκ με στοιχειακή και τυπική ανάλυση, η οποία θα παρατεθεί σε επόμενο κεφάλαιο, όπου θα αναλυθεί και η μοντελοποίηση της καύσης του εν λόγω καυσίμου. [18]

Το pet coke εμπορεύεται και διακινείται κυρίως σε κοκκώδη μορφή και σε μερικές περιπτώσεις διαλυμένο σε νερό. Αξίζει να αναφερθεί πως πριν την καύση του θρυμματίζεται έτσι ώστε να αποκτήσει μικρότερη κοκκομετρία. Επίσης, όταν μεταφέρεται σε μορφή σκόνης σημαντικό είναι να ληφθούν τα απαραίτητα μέτρα προφύλαξης για την αποφυγή της διασποράς του.

Χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο ως καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας ενώ πιο εξευγενισμένες ποιότητές του χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτροδίων.

Εικόνα 4.1: Πετρελαϊκό κωκ [18]

4.1.1 Πλεονεκτήματα χρήσης του πετρελαϊκού κωκ

Το βασικό πλεονέκτημα του πετρελαϊκού κωκ ως καύσιμο είναι η πολύ καλή αναλογία θερμογόνου ικανότητας και τιμής. Αξίζει να τονισθεί πως κατά τα τελευταία χρόνια η παραγωγή του έχει αυξηθεί σε μεγάλο ποσοστό, καθώς τα διυλιστήρια χρησιμοποιούν ολοένα και πιο βαριές ποιότητες πετρελαίου. Τέλος, καθόσον πρόκειται για ένα παραπροϊόν, οι ποσότητες που παράγονται δεν ακολουθούν τους νόμους προσφοράς και ζήτησης. [19]

4.1.2 Μειονεκτήματα χρήσης του πετρελαϊκού κωκ

Το βασικό μειονέκτημα του πετρελαϊκού κωκ είναι η χαμηλή του περιεκτικότητα σε πτητικές ενώσεις, γεγονός που καθιστά την ανάφλεξή του δύσκολη και αυτό έχει ως επακόλουθο την απαίτηση για υψηλότερες θερμοκρασίες για την καύση του. Ένα ακόμη μειονέκτημα που παρουσιάζει είναι το σημαντικό στερεό υπόλειμμα που επικάθεται υπό μορφή σκόνης μετά την καύση, το οποίο μπορεί να προκαλέσει βλάβες και προβλήματα στον ηλεκτρομηχανολογικό εξοπλισμό. Σημαντικό επακόλουθό του είναι η μεγαλύτερη απαίτηση σε συντήρηση και σε επισκευές.

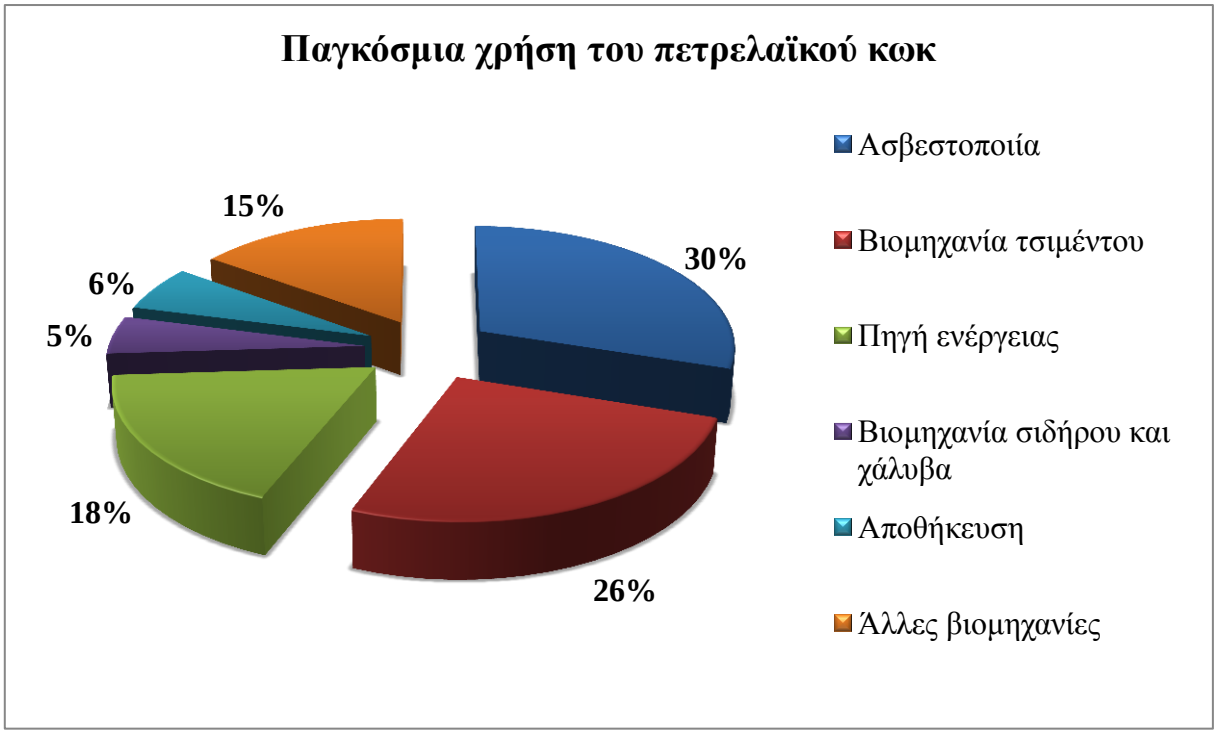
Το πετρελαϊκό κωκ παρουσιάζει και μειονεκτήματα περιβαλλοντικού περιεχομένου. Τόσο η ιδιαίτερα υψηλή του περιεκτικότητα σε θείο, όσο και οι ποσότητες βαρέων μετάλλων που υπάρχουν στην τέφρα, αποτελούν σημαντικούς κινδύνους σε περιοχές όπου πραγματοποιείται καύση με pet coke.

Αξίζει να γίνει αναφορά σε ορισμένα τοξικά προϊόντα της διεργασίας αυτής. Αρχικά, το παραγόμενο διοξείδιο του θείου έχει ιδιαίτερα τοξικές δράσεις προκαλώντας διάφορα πνευμονολογικά προβλήματα και επίσης θεωρείται καρκινογόνο. Επιπρόσθετα, το βανάδιο έχει κι αυτό τοξικές δράσεις κυρίως στα μάτια και την ανώτερη αναπνευστική οδό. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η συστηματική έκθεση σε τέτοια τοξικά μέταλλα μπορεί να προκαλέσει οξείες και χρόνιες νόσους του αναπνευστικού συστήματος, όπως λόγου χάρη εμφύσημα, καρκίνο του πνεύμονα, άσθμα κ.α. Επίσης, το νικέλιο, ο σίδηρος και ο χαλκός έχουν πολλές τοξικές δράσεις, όπως η καρκινογένεση. Τέλος, ο στοιχειακός άνθρακας (αιθάλη) είναι υπαίτιος της χρόνιας βρογχίτιδας, του άσθματος καθώς και της πνευμονοκονίωσης.

Τέλος, είναι σημαντικό να τονισθεί πως τα ποσοστά των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα από την καύση του πετρελαϊκού κωκ είναι ιδιαίτερα αυξημένα, γεγονός που καθιστά την αντικατάσταση του καυσίμου αυτού απαραίτητη. Αυτό είναι και το αντικείμενο της διπλωματικής αυτής εργασίας, τα καύσιμα που μπορούν να αντικαταστήσουν τη χρήση του πετρελαϊκού κωκ για τη διεργασία της ασβεστοποίησης. [19]

4.1.3 Χρήσεις του πετρελαϊκού κωκ

Το πετρελαϊκό κωκ χρησιμοποιείται κυρίως ως πηγή ενέργειας αλλά και ως πηγή άνθρακα για βιομηχανική εφαρμογή. Το πετρελαϊκό κωκ ως καύσιμο αντιπροσωπεύει σχεδόν το 80% της παγκόσμιας παραγωγής και είναι μια πηγή καυσίμου για κλιβάνους τσιμέντου και εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Ο πυρωμένος οπτάνθρακας (calcined pet coke) έχει την υψηλότερη καθαρότητα σε άνθρακα και χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας, καθώς επίσης και στις βιομηχανίες αλουμινίου, ηλεκτροδίων γραφίτη, χάλυβα και σιδήρου και σε άλλες βιομηχανίες που καταναλώνουν άνθρακα. [20]



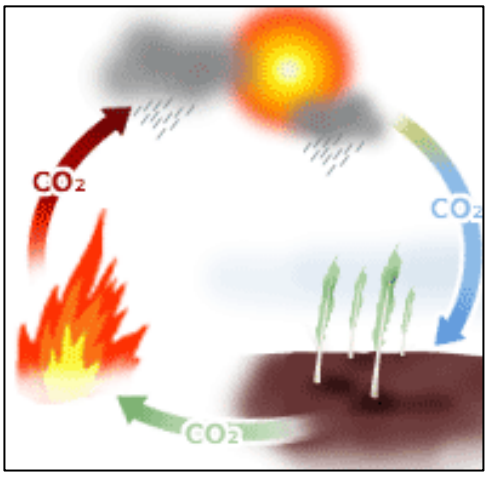
Διάγραμμα 4.2: Παγκόσμια χρήση του πετρελαϊκού κωκ. [20]

4.2 Η βιομάζα

Αρχικά, αξίζει να δοθεί ένας σαφής ορισμός της έννοιας βιομάζα. [21] Βιομάζα, λοιπόν, είναι ένας ευρύς όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει κάθε υλικό οργανικής προέλευσης από φυτική ή ζωική ύλη. Η οργανική αυτή ύλη περιλαμβάνει ξύλο, ξυλώδη φυτά, γρασίδια, δασικά, αγροτικά και κτηνοτροφικά υπολείμματα, οργανικά συστατικά αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων. Από τη βιομάζα εξαιρούνται οργανικά υλικά τα οποία έχουν μετατραπεί μέσω γεωλογικών διεργασιών σε ορυκτά καύσιμα όπως λιθάνθρακας, πετρέλαιο και φυσικό αέριο.

Η χημική σύσταση της βιομάζας ποικίλει ουσιαστικά λόγω του ευρέως φάσματος των συστατικών που περιέχει. Παρ' όλα αυτά, τα κύρια συστατικά της είναι οι υδατάνθρακες ή σάκχαρα, τα άκαυστα και η υγρασία. Η βιομάζα στη φυσική της κατάσταση είναι ιδιαίτερα μη ομοιογενής και έχει θερμογόνο δύναμη μικρότερη από αυτή του λιθάνθρακα. Ο μη ομοιογενής χαρακτήρας των περισσότερων πηγών βιομάζας, όπως για παράδειγμα ο φλοιός καλαμποκιού (cornhusks), το χόρτο ενεργειακής καλλιέργειας (switchgrass), το άχυρο κα, δημιουργεί δυσκολίες στη διατήρηση σταθερού ρυθμού τροφοδοσίας.

Εξ ορισμού η βιομάζα είναι ανανεώσιμο υλικό. Η χρήση βιομάζας σε αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων μπορεί να ελαττώσει τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου. Η καύση της βιομάζας εκλύει διοξείδιο του άνθρακα, ωστόσο η ίδια ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα επαναδεσμεύεται στην ανάπτυξη νέας βιομάζας μέσω της φωτοσύνθεσης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.2 όπου απεικονίζεται ο κύκλος του άνθρακα. Έτσι, από τη στιγμή που δεν απελευθερώνεται διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια παραγωγής της βιομάζας (ανάπτυξη, συγκομιδή και επεξεργασία) τελικά η συνολική επιβάρυνση της ατμόσφαιρας με διοξείδιο του άνθρακα είναι μηδενική, γεγονός που αποτελεί το κυριότερο κίνητρο για την ολοένα και περισσότερη χρήση του υλικού αυτού για την παραγωγή ενέργειας.



Εικόνα 4.2: Ο κύκλος του άνθρακα [22]

Η ίδια θεώρηση ισχύει για τη χρήση της βιομάζας στην παραγωγή καυσίμων και χημικών προϊόντων. Μέχρι σήμερα, σχεδόν όλα τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στις μεταφορές παράγονται από αργό πετρέλαιο ή φυσικό αέριο. Στο μέλλον η μείωση των αποθεμάτων αυτών των ορυκτών υλών θα προκαλέσει τη βαθμιαία αύξηση των τιμών τους. Έτσι, η αξιοποίηση μιας εναλλακτικής πηγής άνθρακα αποτελεί ένα ισχυρό κίνητρο για τη διατήρηση των ίδιων επιπέδων παραγωγής. Η βιομάζα, λοιπόν, είναι η μόνη πηγή άνθρακα που είναι ανανεώσιμη και έτσι μπορεί να γίνει η μελλοντική πρώτη ύλη για την παραγωγή καυσίμων για τις μεταφορές και για την παραγωγή χημικών προϊόντων.

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. Η πρόκληση έγκειται στην επίτευξη βιώσιμης διαχείρισης, μετατροπής και διανομής στην αγορά υπό τη μορφή σύγχρονων και ανταγωνιστικών ενεργειακών υπηρεσιών. [23]

Η περιεκτικότητα σε υγρασία αποτελεί το σύνολο της ποσότητας του νερού που εμπεριέχεται στη βιομάζα. Οι συνήθεις τιμές υγρασίας της βιομάζας κυμαίνονται από 10-80% για τα διάφορα είδη βιοκαυσίμων. Για την αποδοτική ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας, η περιεκτικότητα σε υγρασία δε θα πρέπει να υπερβαίνει το ποσοστό των 50%. Όσο μεγαλύτερα είναι τα ποσοστά της υγρασίας της βιομάζας, τόσο υψηλότερα είναι τα ποσά ενέργειας που πρέπει να καταναλωθούν για την εξάτμιση της κατά τη διεργασία της καύσης. Σε βιοκαύσιμα υψηλής περιεκτικότητας σε υγρασία χρησιμοποιούνται συνήθως βιοχημικές διεργασίες.

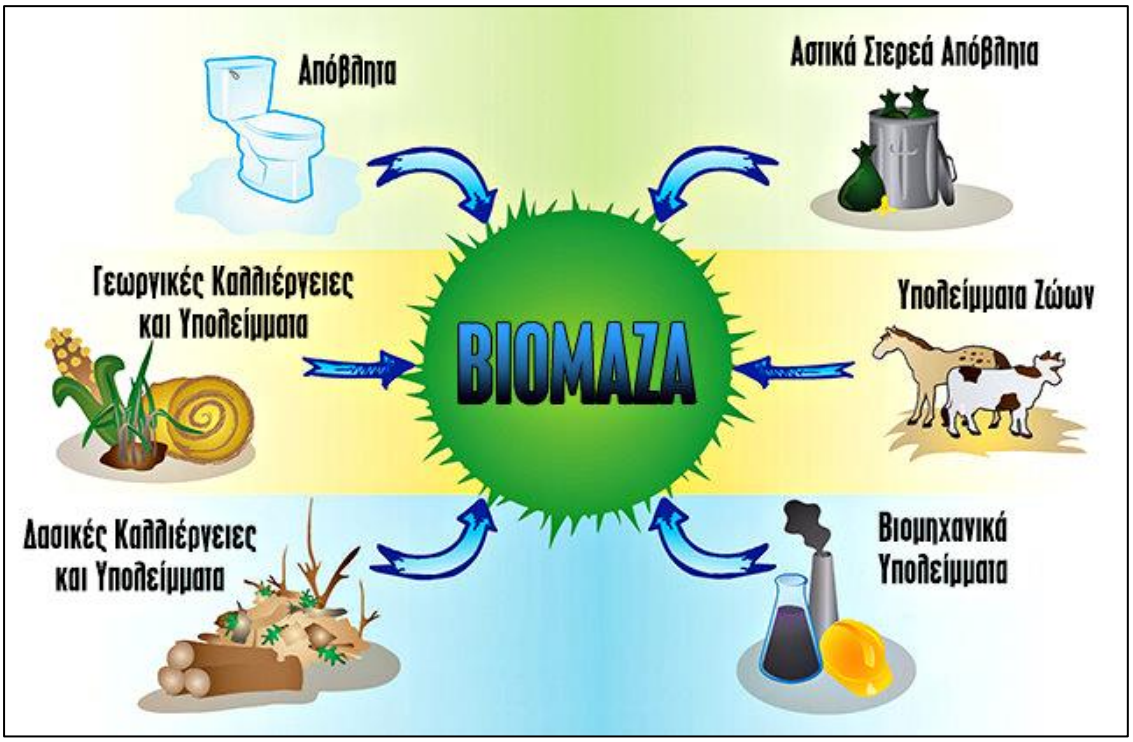
4.2.1 Βιομάζα - Βιοκαύσιμο

Βιοκαύσιμα ονομάζονται τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται κατά τη διαδικασία εκμετάλλευσης της ενέργειας της βιομάζας. Η βιομάζα μπορεί να ελαττώσει την εξάρτηση από την εισαγωγή ξένου πετρελαίου, μέσω της παραγωγής βιοκαυσίμων, και να δώσει ώθηση σε αγροτικές και δασικές βιομηχανίες μέσω της μετατροπής αποβλήτων χαμηλού κόστους σε καύσιμα υψηλής αξίας, χημικά προϊόντα και ηλεκτρική ενέργεια. [24]

Τα βιοκαύσιμα κατατάσσονται ως προς την προέλευσή τους στις εξής κατηγορίες:

1. Υπολείμματα ξυλείας: Σε παγκόσμιο επίπεδο, αυτού του είδους η βιομάζα αποτελεί την κύρια πηγή βιοκαυσίμων. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει υπολείμματα ξυλείας από υλοτόμηση δασών, από την επεξεργασία ξυλείας και από την χαρτοβιομηχανία.
2. Γεωργικά υπολείμματα: Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνεται η βιομάζα που προέρχεται από αγροτικές καλλιέργειες, όπως λόγου χάρη σιτάρι, καλαμπόκι, ρύζι, σακχαροκάλαμο κ.α.
3. Ζωικά απόβλητα: Ύστερα από την εφαρμογή της ειδικής διεργασίας αναερόβιας χώνεψης των ζωικών αποβλήτων, παράγεται το βιοαέριο το οποίο έχει υψηλή περιεκτικότητα σε μεθάνιο.

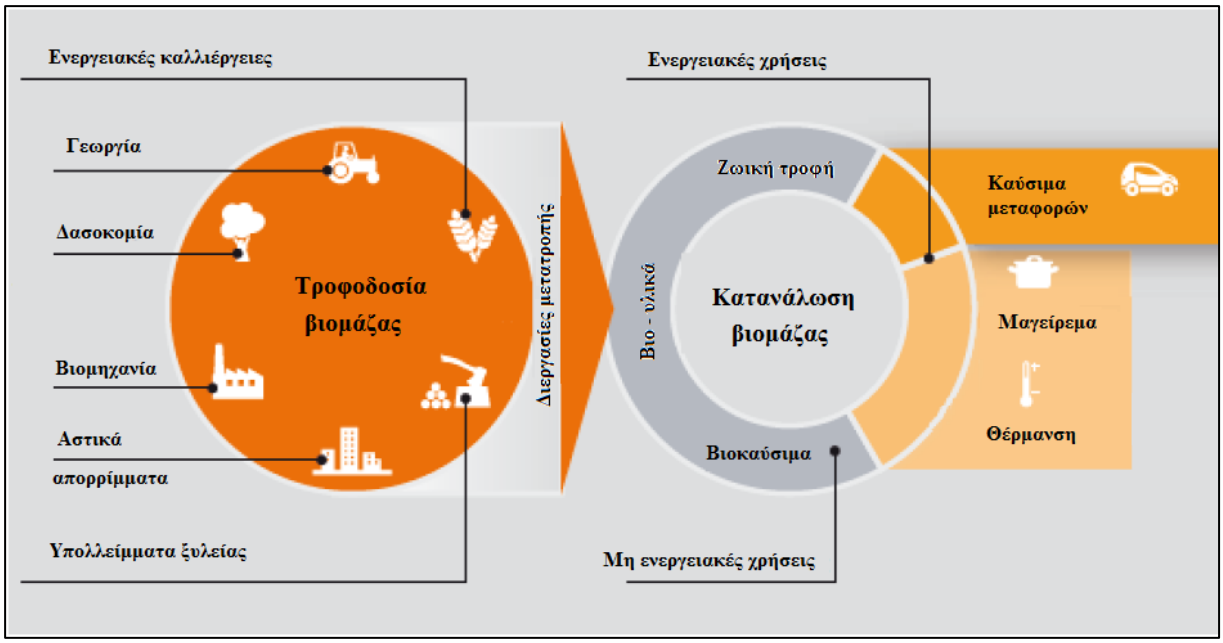
4. Αστικά απορρίμματα: Ύστερα από την εφαρμογή τεχνολογιών θερμικής αξιοποίησης παράγεται από τα αστικά απορρίμματα το βιοαέριο καύσιμο.
5. Ενεργειακές καλλιέργειες: Στόχος των εξειδικευμένων αυτών καλλιεργειών είναι η βελτιστοποίηση της αποθήκευσης της ηλιακής ενέργειας. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει τα καλάμια, το μίσχανθο, τον ευκάλυπτο, την ελαιοκράμβη κ.α.



Εικόνα 4.3: Κατηγοριοποίηση της βιομάζας [25]

4.2.2 Τροφοδοσία Βιομάζας

Αντικείμενο του παρόντος κεφαλαίου είναι η τροφοδοσία της βιομάζας (biomass feedstock). [26] Στην Εικόνα 4.4 παρατίθενται όλες οι πιθανές κατηγορίες τροφοδοσίας βιομάζας και ακολούθως πώς αυτή αξιοποιείται έπειτα από τη θερμοχημική διεργασία στην οποία έχει υποβληθεί. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας μελετήθηκαν γεωργικά και δασικά προϊόντα βιομάζας τα οποία είναι ενδεικτικά της κάθε κατηγορίας. Τα μοντέλα των διεργασιών δημιουργήθηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε να μπορούν να μελετήσουν οποιοδήποτε άλλο είδος βιομάζας αλλάζοντας απλώς την αρχική σύστασή της στο εισερχόμενο ρεύμα του μοντέλου.



Εικόνα 4.4:Τα διάφορα ενεργειακά μονοπάτια (energy pathways) της βιομάζας [27]

Δασικά προϊόντα

Το ξύλο αποτελεί ένα πολύ συχνά χρησιμοποιούμενο καύσιμο. Η προμήθεια του ξύλου προέρχεται από τρεις πηγές. Πρώτον, από υπολείμματα από βιομηχανίες υλοτομίας και χαρτιού. Δεύτερον, από δέντρα ή υπολείμματά τους, όπως λόγου χάρη φύλλα, κλαδιά, φλοιοί δέντρων, νεκρά, άρρωστα και ξεριζωμένα δέντρα, που οι αρμόδιες δασικές υπηρεσίες αποφασίζουν για την απομάκρυνσή τους για τη βελτίωση της υγείας του δάσους. Τέλος, από καλλιέργειες δέντρων και υβριδίων που αποτελούν εναλλακτικές μορφές καυσίμων. Τα υβρίδια προκύπτουν από το συνδυασμό, φυσικό ή τεχνητό, διάφορων ποικιλιών βιομάζας όπως για παράδειγμα οξιάς, λεύκας κα. Αξίζει, τέλος, να σημειωθεί πως οι οικονομικότερες πηγές ξύλου είναι τα υπολείμματα δραστηριοτήτων κατασκευαστικών εταιριών, υπολείμματα ξύλου από χώρους υγειονομικής ταφής και μη τοξικά υπολείμματα ξύλου από δραστηριότητες κατεδάφισης έργων.

Γεωργικά υπολείμματα

Στα γεωργικά υπολείμματα συμπεριλαμβάνονται τα φύλλα, το άχυρο, τα καλάμια από καλλιέργειες καλαμποκιών και άλλων φυτών καθώς και υπολείμματα από καλλιέργειες σιτηρών, αραβοσίτου, καπνού, βαμβακιού, σακχαροκάλαμου κα. Στα γεωργικά υπολείμματα, επίσης, μπορούν να συμπεριληφθούν και τα υπολείμματα κτηνοτροφικών μονάδων τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν μέσω θερμοχημικών διεργασιών.

4.2.3 Πλεονεκτήματα χρήσης της βιομάζας [28]

1. Η καύση της βιομάζας έχει μηδενικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα και συνεπώς δεν συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, επειδή οι ποσότητες του διοξειδίου του άνθρακα που απελευθερώνονται κατά την καύση της βιομάζας δεσμεύονται πάλι από τα φυτά για τη δημιουργία της.
2. Η μηδαμινή ύπαρξη θείου στη βιομάζα συμβάλλει σημαντικά στον περιορισμό των εκπομπών του διοξειδίου του θείου, που είναι υπεύθυνο για την όξινη βροχή.
3. Εφόσον η βιομάζα είναι εγχώρια πηγή ενέργειας, η αξιοποίησή της σε ενέργεια συμβάλλει σημαντικά στη μείωση της εξάρτησης από εισαγόμενα καύσιμα και βελτίωση του εμπορικού ισοζυγίου, στην εξασφάλιση του ενεργειακού εφοδιασμού και στην εξοικονόμηση του συναλλάγματος.
4. Η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας αυξάνει την απασχόληση στις αγροτικές περιοχές με τη χρήση εναλλακτικών καλλιεργειών, τη δημιουργία εναλλακτικών αγορών για τις παραδοσιακές καλλιέργειες και τη συγκράτηση του πληθυσμού στις εστίες τους, συμβάλλοντας έτσι στη κοινωνικο-οικονομική ανάπτυξη της περιοχής. Μελέτες έχουν δείξει ότι η παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων έχει θετικά αποτελέσματα στον τομέα της απασχόλησης, τόσο στον αγροτικό όσο και στο βιομηχανικό χώρο.
5. Είναι ανανεώσιμη πηγή ενέργειας

4.2.4 Μειονεκτήματα χρήσης της βιομάζας [28]

1. Ο αυξημένος όγκος και η μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία, σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα, δυσχεραίνουν την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας.
2. Η μεγάλη διασπορά και η εποχιακή παραγωγή της βιομάζας δυσκολεύουν την συνεχή τροφοδοσία των μονάδων ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας με πρώτη ύλη.
3. Βάσει των παραπάνω παρουσιάζονται δυσκολίες κατά τη συλλογή, μεταφορά και αποθήκευση της βιομάζας που αυξάνουν το κόστος της ενεργειακής αξιοποίησης.
4. Οι σύγχρονες και βελτιωμένες τεχνολογίες μετατροπής της βιομάζας απαιτούν υψηλό κόστος εξοπλισμού, συγκρινόμενες με αυτό των συμβατικών καυσίμων.

Λόγω των παραπάνω μειονεκτημάτων, το κόστος της βιομάζας παραμένει για την πλειοψηφία των εφαρμογών ιδιαίτερα υψηλό σε σχέση με άλλες καύσιμες ύλες. Τα τελευταία χρόνια όμως η χρήση της βιομάζας γίνεται ολοένα και πιο συχνή, αφενός λόγω της αύξησης της τιμής του πετρελαίου και άλλων καυσίμων και αφετέρου λόγω της ολοένα και εντονότερης βελτίωσης και ανάπτυξης των τεχνολογιών αξιοποίησης της βιομάζας. Τέλος, σημαντικό ρόλο παίζει και το περιβαλλοντικό όφελος, το οποίο πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη, τόσο για την ποιότητα ζωής του ανθρώπου όσο και για την ευαισθητοποίησή του για τις μελλοντικές γενιές.

Οικονομικοί παράγοντες

Τέλος, όσον αφορά σε οικονομικούς παράγοντες, η παραγωγή ενέργειας από βιομάζα συντελεί στην αύξηση του εθνικού εισοδήματος σε μικροοικονομικό επίπεδο, καθώς γίνεται αποδοτική εκμετάλλευση αχρησιμοποίητων αποθεμάτων, αποβλήτων και υπολειμμάτων που διαφορετικά θα παρέμεναν αχρησιμοποίητα.
Όμως υπάρχουν και αρκετά οικονομικά προβλήματα που προκύπτουν από τη χρήση της βιομάζας και τα οποία αναφέρονται στη συνέχεια:

1) Ανταγωνιστικότητα παραγωγής ενέργειας από βιομάζα που οφείλεται:
   - στη δυσκολία εύρεσης πρώτων υλών
   - στις ολοένα αυξανόμενες τιμές πρώτων υλών
   - στην περιορισμένη δυνατότητα μεγάλου αριθμού βιομηχανιών για εκμετάλλευση της βιομάζας και των παραπροϊόντων της
   - στις αυξημένες τιμές της παραγόμενης ενέργειας
2) Υπάρχει μια υπερπληθώρα επενδύσεων που σχετίζονται με την παραγωγή ενέργειας από βιομάζα, οι οποίες έχουν μεγάλη δυναμικότητα συγκριτικά με τη διαθέσιμη πρώτη ύλη και τη διάθεση του προϊόντος.
3) Πολλές τεχνικές δυσκολίες που δημιουργούνται από ένα αυξημένο ποσοστό ανάμιξης των καυσίμων βιομάζας με άλλα συμβατικά καύσιμα.

Αξίζει σε αυτό το σημείο να παρατεθούν στον Πίνακα 4.1 οι παράγοντες που επηρεάζουν την τιμή της βιομάζας.

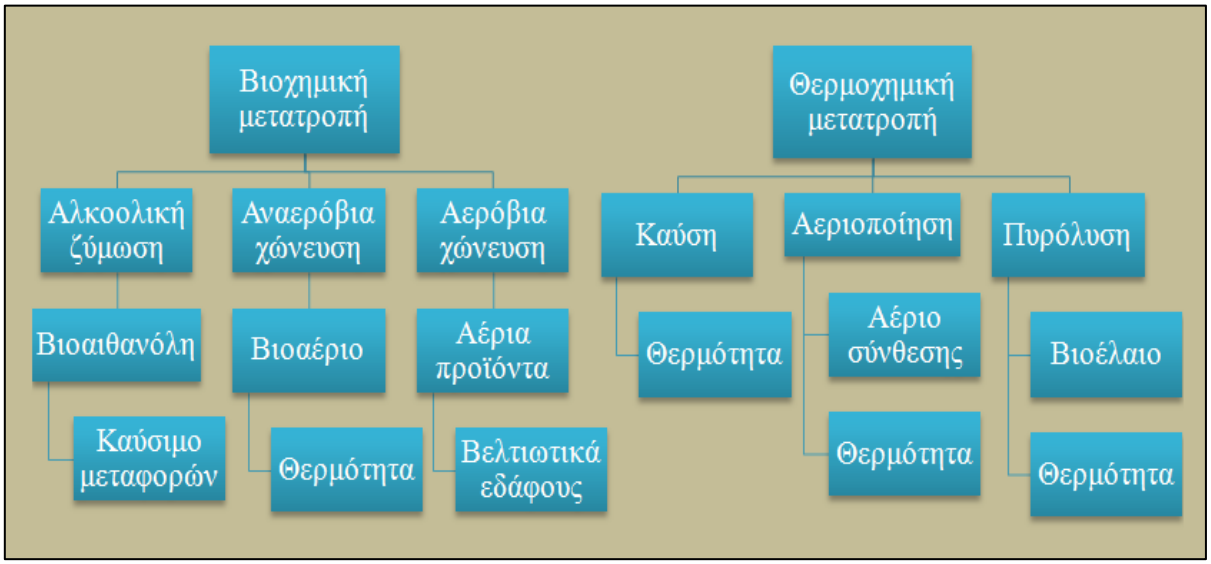
Πίνακας 4.1: Παράγοντες που επηρεάζουν την τιμή της βιομάζας [29]

Αυξανόμενη ζήτηση	•πληθυσμός, αλλαγές στη διατροφή, οικονομική ανάπτυξη •πολιτικές εισαγωγών •ταχεία επέκταση των βιοκαυσίμων
Αύξηση του κόστους παραγωγής	•των τιμών του πετρελαίου και του φυσικού αερίου •των λιπασμάτων
Μειωμένη τροφοδοσία	•αποτυχία στη συγκομιδή (ξηρασία και πλημμύρες) •μείωση των επιδοτούμενων εξαγωγών
Χαμηλά αποθέματα	•η αύξηση της ζήτησης υπερβαίνει την αύξηση της παραγωγής •η παγκόσμια αγορά μειώνει την ανάγκη για εγχώρια αποθέματα
Η δυναμική της αγοράς	•περιορισμοί του εμπορίου •κερδοσκοπία

4.2.5 Ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας

Υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας και είναι οι εξής: [30]

- **Βιοχημικές διεργασίες**: οι οποίες περιλαμβάνουν την αλκοολική ζύμωση, την αναερόβια χώνευση και την αερόβια χώνευση.
- **Θερμοχημικές διεργασίες**: οι οποίες περιλαμβάνουν την καύση, την πυρόλυση και την αεριοποίηση.



Εικόνα 4.5: Βιοχημικές και Θερμοχημικές Διεργασίες [30]

Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα γίνει εκτενής αναφορά μόνο στις θερμοχημικές διεργασίες, οι οποίες παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα συγκριτικά με τις βιοχημικές. Οι πρώτες, λοιπόν, παρουσιάζουν μεγαλύτερο βαθμό απόδοσης λόγω του ιδιαίτερα μικρού χρόνου της θερμικής αντίδρασης, η οποία είναι της τάξης μερικών δευτερολέπτων, σε αντίθεση με τις βιοχημικές οι οποίες μπορεί να διαρκέσουν μέχρι και μέρες.

Είναι σημαντικό να τονισθεί πως η διεργασία της ασβεστοποίησης απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας. Για αυτό το λόγο στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας θα μελετηθούν τεχνολογίες που βασίζονται σε θερμοχημικές μετατροπές, καθώς αυτές παράγουν μεγάλα ποσά θερμότητας. Συγκεκριμένα κατά την καύση του πετρελαϊκού κωκ παράγονται μεγάλα ποσά ενέργειας που είναι απαραίτητα για την πραγματοποίηση της αντίδρασης της ασβεστοποίησης. Η διεργασία αυτή μπορεί να αντικατασταθεί τόσο από την πυρόλυση, όσο και από την αεριοποίηση καθώς, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.5, βασικό προϊόν των διεργασιών αυτών είναι η θερμότητα.

4.2.6 Θερμοχημικές διεργασίες μετατροπής βιομάζας σε βιοκαύσιμα

Οι θερμοχημικές διεργασίες είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες. Οι διεργασίες αυτές χωρίζονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες· την καύση, την πυρόλυση και την αεριοποίηση.

Το κριτήριο διαχωρισμού των διεργασιών είναι η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιούνται. Επίσης, καθοριστική παράμετρος που ευνοεί μία διαδικασία έναντι μιας άλλης είναι η παροχή αέρα προς την πρώτη ύλη βιομάζας. Όταν το οξυγόνο είναι σε περίσσεια σε σύγκριση με την τροφοδοσία της βιομάζας, τότε λαμβάνει χώρα πλήρης καύση. Όταν η ποσότητα του παρεχόμενου οξυγόνου δεν είναι επαρκής (μικρότερη από την απαιτούμενη στοιχειομετρική καύση), τότε πραγματοποιείται η αεριοποίηση. Τέλος, η πυρόλυση είναι μια διαδικασία η οποία λαμβάνει χώρα με την απόλυτη απουσία οξυγόνου.

Έτσι, η αεριοποίηση μπορεί ουσιαστικά να χαρακτηριστεί ως η ενδιάμεση εναλλακτική λύση μεταξύ καύσης και πυρόλυσης, δηλαδή μεταξύ της επαρκούς παροχής οξυγόνου για τη βιομάζα και της απόλυτης απουσίας του από τη διαδικασία. [31]

Πίνακας 4.2: Βασικά χαρακτηριστικά των θερμοχημικών διεργασιών [32]

Διεργασία Μετατροπής	Παροχή Οξυγόνου	Θερμοκρασιακό Εύρος [°C]	Κύρια Προϊόντα
Αεριοποίηση	Λιγότερη από την απαιτούμενη στοιχειομετρική	800-1200	Θερμότητα, Αέριο σύνθεσης, Εξανθράκωμα
Καύση	Σε περίσσεια	800-1200	Θερμότητα
Πυρόλυση	Πλήρης απουσία	300-600	Θερμότητα, Βιο-έλαιο, Εξανθράκωμα

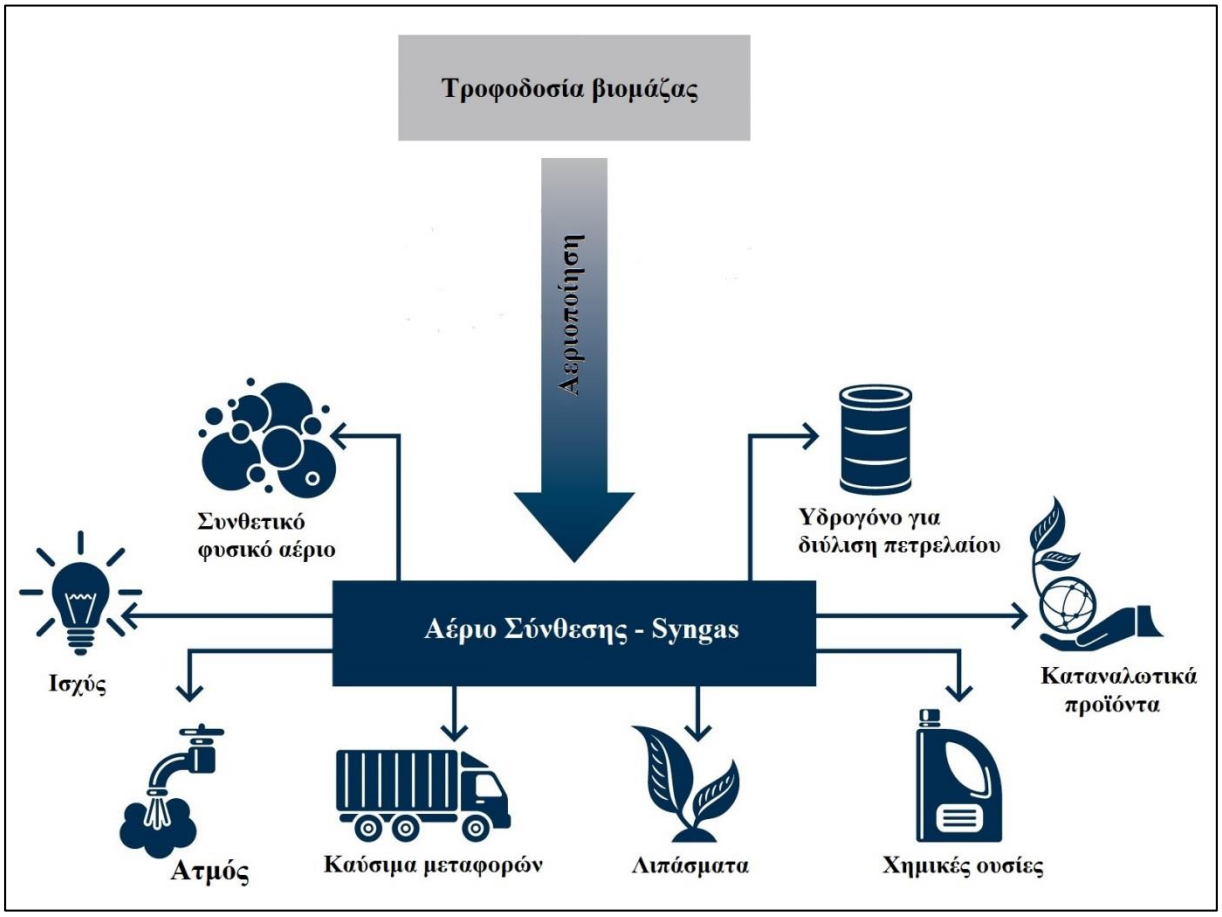
Κύριες εφαρμογές ενεργειακής αξιοποίησης βιομάζας [31]

1. Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας κατά κύριο λόγο από την καύση ξηρής βιομάζας φυτικών και δασικών υπολειμμάτων ή και χρήση βιοαερίου.
2. Κάλυψη αναγκών θέρμανσης και ψύξης θερμοκηπίων, γεωργικών εγκαταστάσεων και βιομηχανιών.
3. Συμπαραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού μέσω συνδυασμένων κύκλων και εφαρμογή σε ολόκληρους οικισμούς ή και σε μεμονωμένα κτίρια.
4. Τηλεθέρμανση οικισμών και πόλεων με στόχο τη θέρμανση και την εξασφάλιση ζεστού νερού χρήσης.
5. Παραγωγή υγρών καυσίμων μέσω βιοχημικών διεργασιών για την κίνηση οχημάτων.
6. Παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού με αναερόβια χώνευση βιοαερίου σε χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ).

4.3 Το αέριο σύνθεσης (syngas)

4.3.1 Σχετικά με τη διεργασία της αεριοποίησης

Η αεριοποίηση της βιομάζας αποτελεί μια εναλλακτική διεργασία στην παραγωγή ενέργειας με την επίτευξη πολύ υψηλών αποδόσεων μέσω της μετατροπής της βιομάζας σε ένα εύχρηστο αέριο μίγμα πλούσιο σε H_2 και CO γνωστό και ως αέριο σύνθεσης (syngas). Το αέριο σύνθεσης μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας με πολλούς τρόπους, όπως παραδείγματος χάρη με τη σύζευξη με ΜΕΚ ή και με κυψέλες καυσίμου, με βασικό πλεονέκτημα την αυξημένη απόδοση της διεργασίας και τη διέξοδο αξιοποίησής του από τη χημική βιομηχανία για την παραγωγή βιοκαυσίμων $2^{ης}$ γενιάς ακόμα και χημικών υψηλής προστιθέμενης αξίας. Στην Εικόνα 4.6 απεικονίζονται μερικές από τις χρήσεις του αερίου σύνθεσης, το οποίο παράγεται από τη διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας.



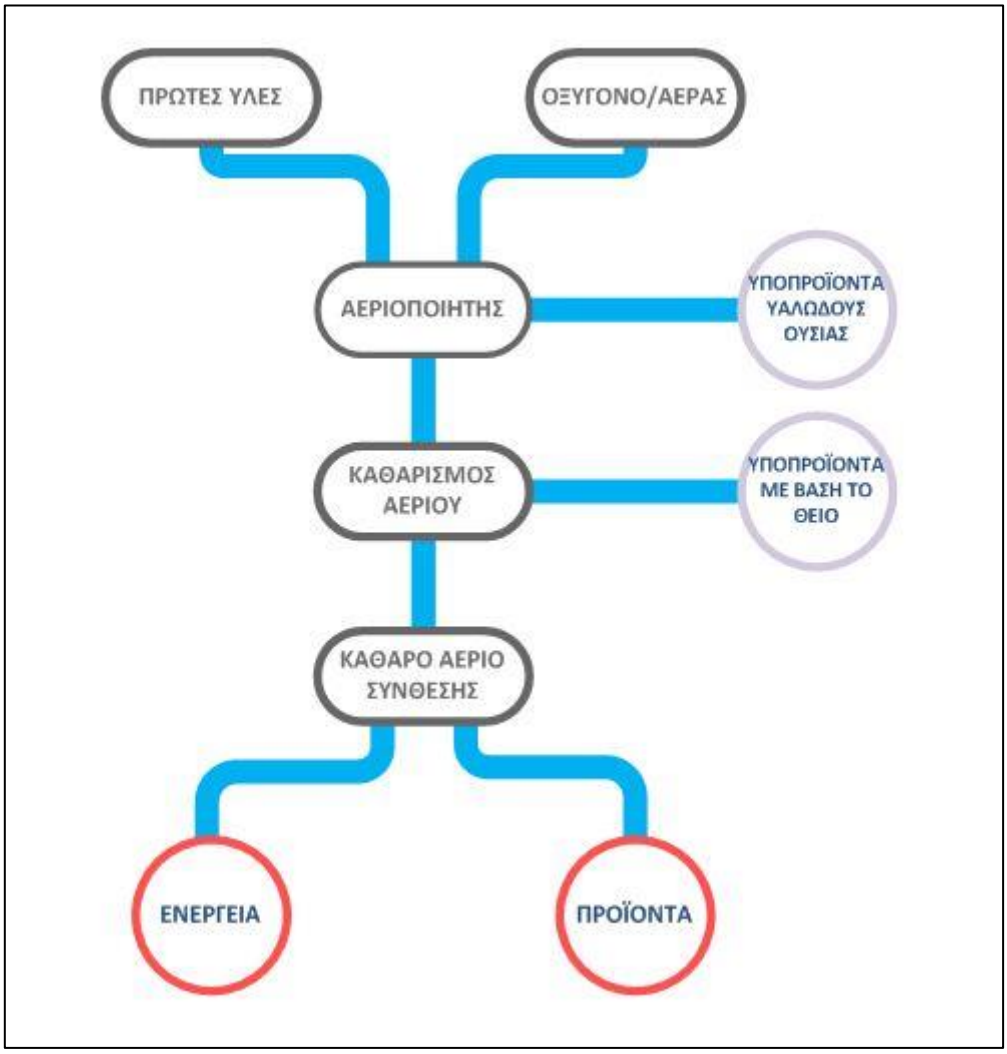
Εικόνα 4.6: Χρήσεις του αερίου σύνθεσης (syngas) [32]

Η αεριοποίηση της βιομάζας είναι μια ενδόθερμη θερμική διεργασία κατά την οποία η στερεή βιομάζα μετατρέπεται σε καύσιμο αέριο. Το καύσιμο προϊόν της διεργασίας αεριοποίησης, όπως προαναφέρθηκε, ονομάζεται αέριο σύνθεσης και αποτελεί μίγμα πολλών καύσιμων (και μη) αερίων: μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα (CO, CO_2), υδρογόνο (H_2), μεθάνιο (CH_4), υδρατμοί (H_2O), ίχνη υδρογονανθράκων (π.χ. C_2H_6, C_2H_4) και άζωτο (N_2, σε περίπτωση που για την διεργασία χρησιμοποιείται αέρας και όχι καθαρό οξυγόνο). Πέραν των παραπάνω ενώσεων στο αέριο προϊόν εμφανίζονται και διάφοροι επιμολυντές, κυριότεροι εκ των οποίων είναι τα σωματίδια πίσσας, η τέφρα, η αμμωνία, τα οξέα και σύνθετοι υδρογονάνθρακες. [32] Αυτοί οι επιμολυντές είναι απαραίτητο να απομακρυνθούν με κάποια ειδική τεχνολογία.

Η ποσότητα της τέφρας που προκύπτει από την αεριοποίηση της βιομάζας είναι σχετικά μικρή. Η κύρια πηγή τέφρας είναι τα μεταλλικά στοιχεία της βιομάζας, αλλά και το εξανθράκωμα που προκύπτει από την ατελή καύση της βιομάζας. Η τέφρα απομακρύνεται ως παραπροϊόν της παραγωγικής διαδικασίας από τον πυθμένα του αεριοποιητή και σε δεύτερη φάση απομακρύνεται από το σύστημα των φίλτρων πολυκυκλώνων, τα οποία συγκρατούν την ιπτάμενη τέφρα από το πρωτογενές βιοαέριο. Αυτή η μικρή ποσότητα τέφρας εφαρμόζεται ως λίπασμα σε αγροτικές καλλιέργειες.

Σε περίπτωση που η διεργασία γίνει με τη χρήση αέρα, η οποία είναι η πιο οικονομική και συνήθης επιλογή, το αέριο σύνθεσης έχει καθαρή θερμογόνο δύναμη περίπου 4,6 MJ/m^3 (περίπου το 1/7 εκείνης του φυσικού αερίου). Όταν χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο αντί για αέρα, η θερμογόνος δύναμη του αερίου μπορεί ακόμα και να τριπλασιασθεί. Και στις δυο περιπτώσεις πάντως, η θερμογόνος δύναμη κάνει το αέριο σύνθεσης κατάλληλο για την παραγωγή θερμότητας ή ηλεκτρισμού με κατάλληλη χρήση του σε καυστήρες και αεριοστρόβιλους. [33]

Ακολούθως, παρατίθεται η Εικόνα 4.7 στην οποία απεικονίζεται το διάγραμμα ροής της διεργασίας της αεριοποίησης της βιομάζας και φαίνονται τα βήματα που λαμβάνουν χώρα για την παραγωγή του προαναφερθέντος αερίου σύνθεσης.



Εικόνα 4.7: Διάγραμμα ροής αεριοποίησης της βιομάζας και παραγωγής αερίου σύνθεσης [33]

Τέλος, το syngas χρησιμοποιείται κυρίως σε μηχανές εσωτερικής καύσης και αεριοστροβίλους. Το καθαρό πλέον αέριο σύνθεσης οδηγείται στο τελικό στάδιο της ενεργειακής αξιοποίησής του, το οποίο περιλαμβάνει την καύση του σε μηχανές εσωτερικής καύσης και την παραγωγή ηλεκτρισμού μέσω σύγχρονης γεννήτριας με σημαντικά υψηλές αποδόσεις. Επειδή οι ακαθαρσίες της καύσιμης ύλης αφαιρούνται προτού αυτή οδηγηθεί προς καύση στον κινητήρα, οι εκπομπές του εν λόγω σταδίου είναι χαμηλότερες από αυτές άλλων συμβατικών οργανικών καυσίμων. Επιπλέον, κατά τη λειτουργία της ηλεκτρογεννήτριας η θερμοκρασία καύσης δύναται να διατηρείται πάνω από τους 850°C για τουλάχιστον τέσσερα δευτερόλεπτα προκειμένου να καταστρέφονται διοξίνες/φουράνια που ενδεχομένως υπάρχουν σε μικρές συγκεντρώσεις στο αέριο σύνθεσης.

Πίνακας 4.3: Συγκεντρωτικός πίνακας με βασικά χαρακτηριστικά της τεχνολογίας της αεριοποίησης [33]

Χαρακτηριστικό	Τεχνολογία Αεριοποίησης
Σκοπός	Δημιουργία πολύτιμων, χρήσιμων προϊόντων από απόβλητα ή υλικά χαμηλής θερμικής αξίας
Τύπος Διαδικασίας	Θερμική και χημική μετατροπή με καθόλου ή περιορισμένο οξυγόνο
Σύνθεση πρωτογενούς αερίου (πριν τον καθαρισμό)	H_2, CO, H_2S, NH_3 και σωματίδια
Καθαρισμός απαερίων	Καθαρισμός του syngas σε ατμοσφαιρικές έως υψηλές πιέσεις ανάλογα με το σχεδιασμό του αεριοποιητή
	Το επεξεργασμένο syngas χρησιμοποιείται για παραγωγή χημικών καυσίμων ή ενέργειας
	Γίνεται ανάκτηση θείου στο καύσιμο ως καθαρό θείο ή θειικό οξύ
	Το καθαρισμένο syngas αποτελείται κυρίως από H_2 και CO
Στερεά υποπροϊόντα/ προϊόντα	Εξανθράκωμα ή σκωρία
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 για χρήση ως υλικό κατασκευών

4.3.2 Πλεονεκτήματα της διεργασίας της αεριοποίησης

Από τις γνωστές τεχνολογίες αξιοποίησης στερεών καυσίμων αυτή που συγκεντρώνει τα περισσότερα πλεονεκτήματα είναι η αεριοποίηση της βιομάζας για τους παρακάτω λόγους: [33]

1. με την αεριοποίηση παράγεται αέριο αξιοποιήσιμο για την παραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας, αλλά και πρώτη ύλη για τη χημική βιομηχανία. Δύναται να κατασκευαστούν μικρές ακόμα και οικιακές μονάδες συμπαραγωγής ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας.
2. δημιουργεί τις συνθήκες για αποκεντρωμένη συμπαραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας αυξάνοντας τον βαθμό αξιοποίησης των εγχώριων ενεργειακών πηγών, διατηρώντας τον πληθυσμό στον τόπο του και προσφέροντας προϋποθέσεις για αποκεντρωμένη ανάπτυξη της οικονομίας.
3. με τη μεγάλη της διασπορά η βιομάζα μπορεί να τροφοδοτήσει μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ή και θερμικής ενέργειας και στα νησιά.

4.4 Το εξανθράκωμα της βιομάζας (torrefied biomass)

Τα τελευταία χρόνια εντείνονται οι προσπάθειες για την επίτευξη υψηλής θερμογόνου δύναμης μέσω εναλλακτικών βιοκαυσίμων. Η φρύξη είναι μια θερμική τεχνική προεπεξεργασίας, που εφαρμόζεται στο μετασχηματισμό της βιομάζας σε ενέργεια και θερμότητα μέσω είτε της διεργασίας της καύσης, είτε της διεργασίας της αεριοποίησης, είτε μέσω συνδυασμένης καύσης με συμβατικά στερεά καύσιμα. Μέσω της διεργασίας αυτής, λοιπόν, όχι μόνο αποσυντίθεται η ινώδης δομή και η συνεκτικότητα της βιομάζας, αλλά αυξάνεται επίσης και η θερμιδική της αξία. Μετά τη διεργασία της φρύξης, η βιομάζα αποκτά υδροφοβικό χαρακτήρα επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο την υψηλότερη διάρκεια αποθήκευσής της.

Γενικά, το βασικό πλεονέκτημα που παρουσιάζει η βιομάζα που έχει υποστεί φρύξη (torrefied biomass) έναντι της αρχικής βιομάζας (raw biomass), είναι η αξιοσημείωτη μείωση του αποτυπώματος διοξειδίου του άνθρακα. Επιπρόσθετα, το εξανθράκωμα βιομάζας (torrefied biomass) έχει ιδιότητες παρόμοιες με συμβατικούς στερεούς υδρογονάνθρακες. Τα παραπάνω προσδίδουν μια επιπλέον αξία στη χρήση βιοκαυσίμων, που έχουν υποστεί φρύξη, συγκριτικά με την αρχική τους μορφή, καθώς το κόστος μεταφοράς της βιομάζας μειώνεται σημαντικά για το ίδιο ενεργειακό κέρδος. Επίσης, η θερμαντική του αξία αυξάνεται, καθώς μειώνεται το κόστος των μετατροπών που πρέπει να γίνουν σε μονάδες ισχύος μικρής ή μεγάλης κλίμακας και ειδικά όταν πρόκειται για περιπτώσεις συνδυασμένης καύσης. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως επειδή το εξανθράκωμα βιομάζας περιέχει λιγότερη υγρασία η απαιτούμενη θερμότητα για την τελική ενεργειακή χρήση είναι πολύ μικρότερη από αυτή της ακατέργαστης βιομάζας. [34]

4.4.1 Ορισμός διεργασίας της φρύξης (torrefaction)

Η φρύξη (torrefaction) είναι μια θερμική διεργασία και αποτελεί μια ήπιας μορφής πυρόλυση που πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 200 – 300 °C, με βασικό αποτέλεσμα την αποβολή ενός ποσοστού των πτητικών που περιέχει η εν λόγω βιομάζα. Έτσι, στις θερμοκρασίες αυτές παράγονται τα παρακάτω δύο συστατικά: [35]

1. Ένα στερεό προϊόν με καφέ ή σκούρο χρώμα
2. Μη συμπυκνωμένα αέρια, κυρίως μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα (CO, CO_2), καθώς και μικρές ποσότητες μεθανίου (CH_4) και υδρογόνου (H_2)

4.4.2 Μειονεκτήματα της βιομάζας ως καύσιμο

Η βιομάζα ως καύσιμο παρουσιάζει και πολλά μειονεκτήματα τα οποία παρατίθενται παρακάτω. [34]

1) Χαμηλή θερμογόνος δύναμη και υψηλά ποσοστά υγρασίας
2) Χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα (δεν είναι οικονομική η μεταφορά της σε μεγάλες αποστάσεις)
3) Χαμηλή απόδοση καύσης
4) Μη ομογενοποιημένο καύσιμο (διαφοροποιείται σε μέγεθος, σχήμα και στις ιδιότητες καύσης)
5) Υδρόφιλο υλικό
6) Δυσκολία άλεσης (ενεργοβόρος διαδικασία)

Έτσι, η διεργασία της εξανθράκωσης της βιομάζας μπορεί να λύσει τα προβλήματα που παρατέθηκαν παραπάνω με στόχο τη χρήση της βιομάζας ως ένα εναλλακτικό καύσιμο με υψηλή αποδοτική συμπεριφορά.

4.4.3 Πλεονεκτήματα του βιοεξανθρακώματος της βιομάζας (torrefied biomass)

Μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας της φρύξης (torrefaction) μπορούν να παρατηρηθούν και να καταγραφούν τα παρακάτω πλεονεκτήματα. [34]

1) Ομογενοποιημένο υλικό που συμβάλει στη βελτίωση της αξιοπιστίας της προμήθειας καθώς και στη βελτίωση της καύσης
2) Υψηλότερη θερμογόνος δύναμη
3) Υδροφοβικό υλικό, γεγονός που καθιστά τη μεταφορά και τη διαχείρισή του φθηνότερη και την αποθήκευσή του σε εξωτερικούς χώρους ευκολότερη
4) Ευκολία άλεσης
5) Πρόκειται για ένα καθαρότερο καύσιμο με λιγότερα όξινα στοιχεία στα καυσαέρια

Εικόνα 4.8: Βιοεξανθράκωμα βιομάζας (torrefied biomass) [34]

Ακολούθως, στον Πίνακα 4.4 παρατίθενται οι ανάγκες προ-επεξεργασίας που προκύπτουν για την εξάλειψη των μειονεκτημάτων της βιομάζας ως καύσιμο.

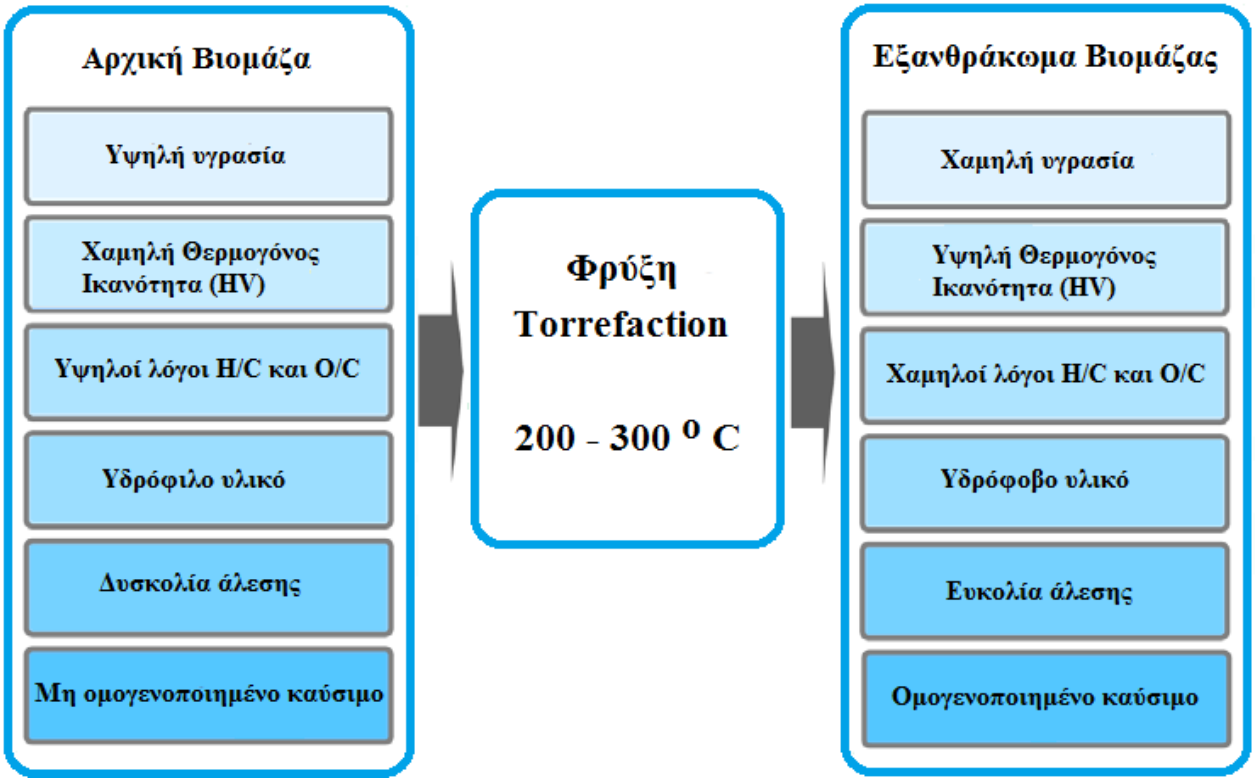
Πίνακας 4.4: Μειονεκτήματα της αρχικής βιομάζας (raw biomass) που χρησιμοποιείται για θερμοχημικές διεργασίες [35]

Μειονεκτήματα	Ανάγκες προ-επεξεργασίας
Υψηλή ποσότητα υγρασίας	Αύξηση της θερμογόνου ικανότητας
	Απαιτείται το ιδιαίτερα ενεργοβόρο στάδιο της ξήρανσης
	Μείωση της απόδοσης των διεργασιών μετατροπής
	Αύξηση του κόστους αποθήκευσης και μεταφοράς
	Αύξηση των κινδύνων βιολογικής αποδόμησης
	Αύξηση της διάβρωσης λόγω της συμπύκνωσης του νερού στα καυσαέρια
Χαμηλός όγκος και πυκνότητα της ενέργειας	Αύξηση του κόστους αποθήκευσης και μεταφοράς
	Απαίτηση σε υψηλή δυνατότητα τροφοδοσίας
Δυσκολία άλεσης	Αύξηση της ενέργειας που απαιτείται λόγω της άλεσης
Υδρόφιλο υλικό	Απομάκρυνση της υγρασίας κατά την αποθήκευση
	Αύξηση των κινδύνων βιολογικής αποδόμησης
Υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο	Μείωση του αριθμού των δεσμών C-H
	Μείωση της θερμογόνου ικανότητας και της πυκνότητα της ενέργειας
	Μείωση της θερμικής σταθερότητας
Υψηλή ετερογένεια	Μεγάλες διακυμάνσεις στις ιδιότητες

Η βιομάζα αποτελεί ένα φτωχό καύσιμο, έχει δηλαδή χαμηλή θερμογόνο δύναμη, είναι βιολογικά ενεργή και η ινώδης της μορφή καθιστά τη διαδικασία της άλεσης ιδιαίτερα δύσκολη. Όλα τα παραπάνω περιορίζουν το βαθμό στον οποίο η βιομάζα μπορεί να υποστεί τη διεργασία της καύσης, χωρίς σημαντικές επενδύσεις σε επιπλέον υποδομές σε υφιστάμενες μονάδες ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα.

Οι εν λόγω περιορισμοί καταργούνται στην περίπτωση που η βιομάζα υπόκειται στη διεργασία της φρύξης (torrefaction). Αναβάθμιση της βιομάζας μέσω της εν λόγω διεργασίας, την καθιστά φθηνότερη στη μεταφορά, την αποθήκευση και την καύση. Επίσης, η φρύξη επιτρέπει την ένταξή της σε ολοκληρωμένα συστήματα με ορυκτά καύσιμα, αποφεύγοντας έτσι πρόσθετες δαπάνες σε εγκαταστάσεις για το χειρισμό της βιομάζας. Μετά το τέλος της διεργασίας λαμβάνονται τα προϊόντα τα οποία είναι 80-90% βιοεξανθράκωμα και 10-20% αέριο φρύξης. Το αέριο χρησιμοποιείται για τις ενεργειακές απαιτήσεις της μονάδας, για την ξήρανση της βιομάζας και την ενδόθερμη αντίδραση της φρύξης ώστε να μην υπάρχει παραγωγή αποβλήτων. Το βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του pet coke ή άλλων καυσίμων.

Στο Διάγραμμα 4.3 παρατίθενται με σαφήνεια τα πλεονεκτήματα του εξανθρακώματος της βιομάζας έναντι της αρχικής βιομάζας που δεν έχει υποστεί κάποια θερμοχημική μετατροπή.



Διάγραμμα 4.3: Σχηματική παράσταση των χαρακτηριστικών της αρχικής βιομάζας και αυτής που υποβλήθηκε στη διεργασία της φρύξης (torrefaction) [35]

5 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΣΒΕΣΤΗ

5.1 Μοντελοποίηση της ασβεστοποίησης

5.1.1 Συνθήκες διεργασίας ασβεστοποίησης

Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία της ασβεστοποίησης είναι η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η διεργασία καθώς και ο χρόνος παραμονής. Οι δύο αυτοί παράγοντες είναι αλληλοεξαρτώμενοι και η ανάλυσή τους έχει γίνει διεξοδικά από τον Λεοντακιανό. [13] Η βέλτιστη, λοιπόν, θεωρητική θερμοκρασία για τη διεργασία της ασβεστοποίησης είναι οι 900 °C για παρατεταμένη παραμονή στις διατάξεις πρόσδοσης θερμότητας. Στη θερμοκρασία αυτή παράγεται ασβέστης με μεγάλη ειδική επιφάνεια και αρκετά μεγάλο πορώδες, ιδιότητες που αυξάνουν τη χημική δραστικότητα.

Στην περίπτωση που ο ασβεστόλιθος θερμανθεί σε θερμοκρασία μικρότερη των 900 °C, τότε λόγω της ατελούς διαδικασίας της ασβεστοποίησης, ο ασβέστης που θα παραχθεί θα είναι υπο-ψημένος. Στον αντίποδα, αν ο ασβεστόλιθος πυρωθεί σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 900 °C, τότε θα παραχθεί ασβέστης ο οποίος θα είναι υπερ-ψημένος. Στην ειδική περίπτωση που ο ασβεστόλιθος πυρωθεί σε θερμοκρασίες ίσες ή υψηλότερες των 1400 °C, τότε ο ασβέστης που θα παραχθεί θα έχει ψηθεί τελειωτικά (dead-burnt) και θα έχει αποκτήσει διάφορες χαρακτηριστικές ιδιότητες εξαιτίας της έκθεσής του σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες. Οι ιδιότητες αυτές είναι το χαρακτηριστικό μαύρο χρώμα, χαμηλό πορώδες, υψηλή πυκνότητα και μικρή ειδική επιφάνεια.

Αξίζει να γίνει αναφορά και στην επίδραση του χρόνου παραμονής κατά τη διάρκεια της διεργασίας, ο οποίος επηρεάζει τις ιδιότητες του ασβέστη που παράγεται. Στην περίπτωση που ένας ασβεστόλιθος θερμανθεί για μικρότερο χρονικό διάστημα συγκριτικά με το βέλτιστο, τότε ο ασβέστης που παράγεται είναι υπο-ψημένος. Ενώ στην περίπτωση μεγαλύτερου χρονικού διαστήματος, ο ασβέστης που παράγεται είναι υπερ-ψημένος. [13]

5.1.2 Παραδοχές για τη διεργασία

Για τη μελέτη της διεργασίας της ασβεστοποίησης και για την εκτίμηση της γραμμομοριακής ροής των καυσαερίων χρειάστηκε να γίνουν οι παρακάτω παραδοχές: [36]

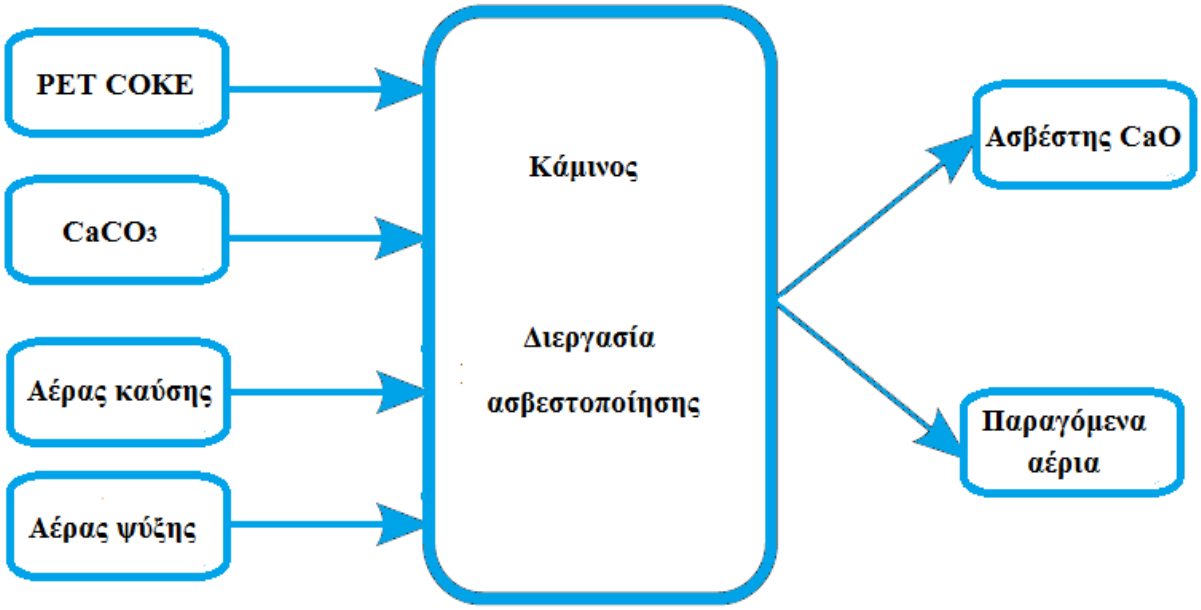
- κατά τη διάρκεια της διεργασίας θεωρείται αμελητέα μάζα, οπότε δεν γίνονται υπολογισμοί για απώλειες μάζας και ενέργειας
- τα καυσαέρια θεωρούνται ιδανικά αέρια
- το καύσιμο αποτελείται από υδρογονάνθρακες
- η καύση που πραγματοποιείται θεωρείται τέλεια
- η παραγωγή της ασβεστοποιίας θεωρείται συνεχής και λειτουργεί 24 ώρες/μέρα και 365 μέρες/χρόνο

5.1.3 Ισοζύγιο Μάζας

Για την εκτίμηση του ισοζυγίου μάζας χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω δεδομένα. [36]

- Ημερήσια παραγωγή ασβέστη: $\dot{m}_{CaO} = 150000 kg\, CaO / day$
- Περίσσεια αέρα καύσης: 25%
- Παροχή ασβεστόλιθου ανά κύκλο: $\dot{m}_{CaCO_3} = 2500\, kg\, CaO_3 / cycle$
- Απαιτούμενος αέρας ψύξης: $0.7\, Nm^3 / kg\, CaO$
- Ημερήσια παροχή καυσίμου: $\dot{m}_f = 11480 kg / day$

Στη συνέχεια παρατίθεται το διάγραμμα του ισοζυγίου μάζας της διεργασίας της ασβεστοποίησης:



Διάγραμμα 5.1:Ισοζύγιο μάζας ασβεστοποιίας [36]

Εισερχόμενες Ροές

- Καύσιμο: $\dot{m}_f = 11480 kg / day$
- Ασβεστόλιθος: $\dot{m}_{CaCO_3} = 2500 \frac{kg\, CaO_3}{cycle} \cdot 103.8 \frac{cycles}{day} = 259500 \frac{kg\, CaO_3}{day}$
- Αέρας ψύξης:

$$\dot{m}_{cool} = 0.7 \frac{m^3}{kg\, CaO} \cdot 150000 \frac{kg\, CaO}{day} \cdot \frac{28.84}{22.4} \frac{kg\, air}{m^3} = 135188 \frac{kg\ cooling\ air}{day}$$

- Αέρας καύσης:

$$\dot{m}_{comb} = 1.25 \cdot 29.5 \frac{m^3}{kg\ fuel} \cdot 11480 \frac{kg\ fuel}{day} \cdot \frac{28.84}{22.4} \frac{kg\ air}{m^3} = 545031 \frac{kg\ combustion\ air}{day}$$

Εξερχόμενες Ροές

Ασβέστης: $\dot{m}_{CaO} = 150000 kg\ CaO / day$

Μοναδικός άγνωστος είναι η ροή μάζας των καυσαερίων, η οποία υπολογίζεται βάσει του ισοζυγίου μάζας ως εξής:

$$\dot{m}_e = \dot{m}_f + \dot{m}_{CaCO_3} + \dot{m}_{cool} + \dot{m}_{comb} - \dot{m}_{CaO} = 801200 kg\ exhaust\ gases / day$$

5.1.4 Υπολογισμός σύστασης καυσαερίων [36]

Απελευθέρωση CO_2 από τη διεργασία της ασβεστοποίησης

Κατά τη διεργασία αυτή ο ασβεστόλιθος θερμαίνεται σε θερμοκρασία 900-1100 °C και παράγεται ασβέστης σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

Έτσι, προκύπτει παραγωγή 0,786 kg CO_2/kg CaO και 0,44 kg CO_2/kg $CaCO_3$. Επίσης, η τροφοδοσία ασβεστόλιθου ανά κύκλο ισούται με 2500 kg $CaCO_3$/cycle που οδηγεί σε 0,44 ·2500 = 1100 kg CO_2/cycle·103,8 cycle/day.

Οπότε προκύπτουν συνολικά από τη διεργασία της ασβεστοποίησης 114180 kg CO_2/ day.

Απελευθέρωση CO_2 από τη διεργασία της καύσης

Για τη διάσπαση ενός mol $CaCO_3$ και το σχηματισμό ενός mol CaO κι ενός mol CO_2 απαιτείται ενέργεια 178 kJ. Έτσι, για το σχηματισμό ενός kg ασβέστη απαιτούνται 1000gr · 178kJ/56gr = 3179kJ/kg CaO = 760kcal/kg CaO. Όμως, λόγω απωλειών ενέργειας θεωρείται ότι απαιτούνται 870 kcal/kg CO_2.

Το καύσιμο το οποίο χρησιμοποιείται για να παραχθεί αυτή η ποσότητα ενέργειας είναι το pet coke. Λόγω της μεταβαλλόμενης σύστασης του καυσίμου αυτού χρησιμοποιείται ως δεδομένη η παραγωγή 3,1-3,2 kg CO_2/kg fuel.

Υπολογίζεται έτσι η ημερήσια παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα από τη διεργασία της καύσης του pet coke ίση με:
3,15 kg CO_2/ kg fuel · 11480 kg fuel/day = 36162 kg CO_2/day

Απελευθέρωση O_2, N_2, H_2O από τη διεργασία της καύσης

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η διεργασία της καύσης γίνεται με περίσσεια αέρα 25%. Έτσι, υπολογίζεται η παραγωγή οξυγόνου ως εξής:

$$0.25 \cdot 0.21 \frac{kg\ O_2}{kg\ stoichiometric\ air} \cdot 545031 \frac{kg\ combustion\ air}{day} \cdot \frac{1}{1.25} \frac{kg\ stoichiometric\ air}{kg\ combustion\ air}$$

Οπότε προκύπτει παραγωγή 22891 kg O_2/day λόγω της περίσσειας αέρα.

Επιπρόσθετα, υπάρχει και ο αέρας ψύξης που είναι ίσος με 135188 kg/day.

Τέλος, βάσει του ισοζυγίου μάζας μπορεί να υπολογιστεί η παραγόμενη ποσότητα νερού, που είναι ίση με 62203 kg H_2O/day.

Συνοψίζοντας τους υπολογισμούς καταλήγει κανείς για τα παραγόμενα καυσαέρια στα παρακάτω:

- Παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα: 114180 + 36162 = 150342 kg CO_2/day
- Παραγόμενο οξυγόνο: 22891 + 0.21 · 135188 = 51281 kg O_2/day
- Παραγόμενο άζωτο: 430574 + 0.79 · 135188 = 537373 kg N_2/day
- Παραγόμενο νερό: 62203 kg H_2O/day

Αξίζει σ' αυτό το σημείο να παρατεθεί ο Πίνακας 5.1 με τη σύσταση των καυσαερίων της διεργασίας:

Πίνακας 5.1: Ανάλυση σύστασης καυσαερίων [36]

Στοιχείο	kg/day	kmol/day	mol/s
CO_2	150.342	3.417	39.547
O_2	51.281	1.603	18.548
N_2	537.373	19.192	222.128
H_2O	62.203	3.456	39.997
Σύνολο	801.198	27.667	320.220

5.1.5 Ισοζύγιο Ενέργειας

Το ισοζύγιο ενέργειας για την παραγωγή ασβέστη προκύπτει βάσει της παρακάτω εξίσωσης: [36]

$$\dot{m}_f \cdot H_u = \dot{m}_{CaO} \cdot \left[\Delta H_r + c_{pCaO} \cdot \left(T_{ex} - T_{ref}\right)\right] + \dot{m}_{CO_2} \cdot c_{pCO_2} \cdot \left(T_{ge} - T_{ref}\right) +$$
$$+ \dot{m}_{ee} \cdot c_{p\,ee} \cdot \left(T_{ge} - T_{ref}\right) + Q_{losses}$$

όπου:

- με τον δείκτη ee συμβολίζουμε τα καυσαέρια της διεργασίας εκτός του CO_2
- ΔH_r είναι η ενθαλπία της αντίδρασης της ασβεστοποίησης
- c_{pCaO} είναι ο συντελεστής θερμοχωρητικότητας του ασβέστη για τις μέσες θερμοκρασίες των T_{ex} και T_{ref}
- T_{ex} είναι η θερμοκρασία εξόδου του ασβέστη
- T_{ref} είναι η θερμοκρασία αναφοράς του συστήματος
- c_{pCO_2} είναι ο συντελεστής θερμοχωρητικότητας του διοξειδίου του άνθρακα για τις μέσες θερμοκρασίες των T_{ge} και T_{ref}
- T_{ge} είναι η θερμοκρασία εξόδου των καυσαερίων, η οποία δίνεται ίση με 100 °C
- $c_{p\ ee}$ είναι ο συντελεστής θερμοχωρητικότητας των καυσαερίων εκτός του CO_2 για τις μέσες θερμοκρασίες των T_{ge} και T_{ref}. Θεωρούμε το υπόλοιπο καυσαέριο ως άζωτο N_2
- Q_{losses} αντιπροσωπεύει τις απώλειες θερμότητας του συστήματος κυρίως εξαιτίας της διαφοράς θερμοκρασίας του περιβάλλοντος με τα τοιχώματα της υψικαμίνου

5.2 Μοντελοποίηση της διεργασίας της ασβεστοποίησης

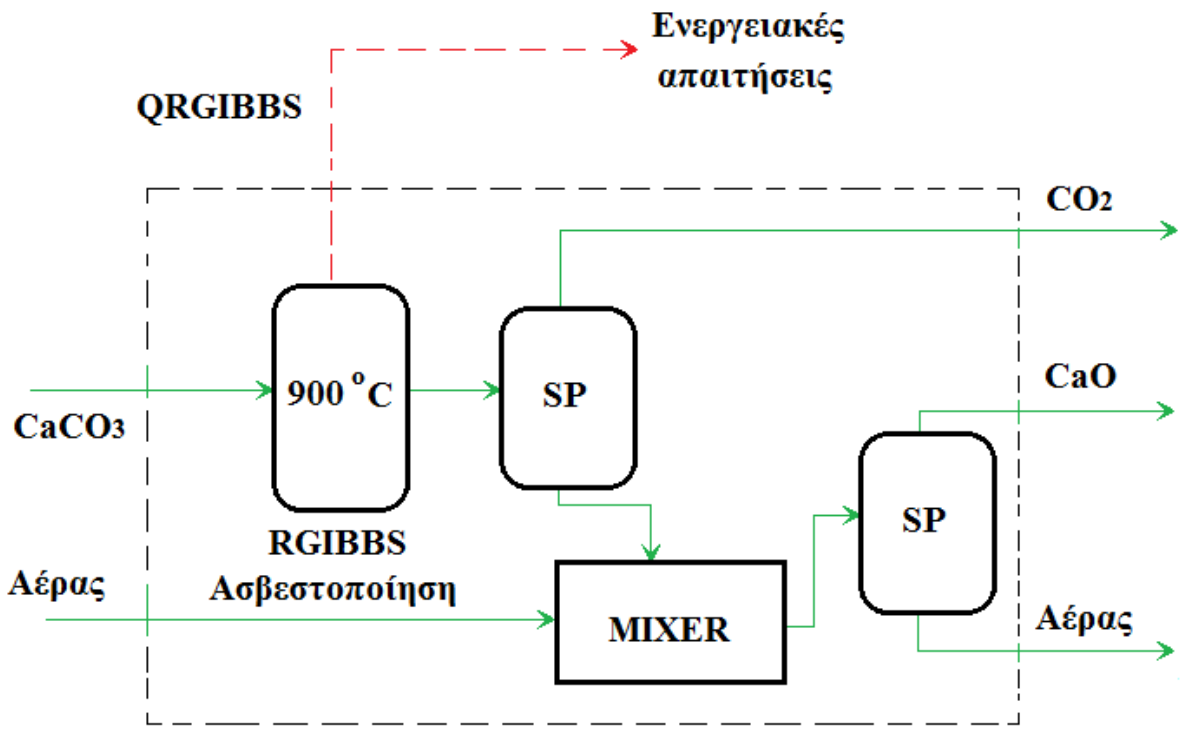
Στην παρούσα παράγραφο αξίζει να προσδιοριστούν κάποια βασικά δεδομένα που ήταν απαραίτητα για τη μοντελοποίηση όλων των διεργασιών που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας. Για τις προσομοιώσεις, λοιπόν, όλων των διεργασιών χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Aspen Plus Version 7.2, το οποίο είναι ένα λογισμικό προσομοίωσης διεργασιών εγκαταστάσεων με ταυτόχρονη επίλυση των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας και των σχέσεων ισορροπίας. Στο λογισμικό σχεδιάζεται βήμα-βήμα το διάγραμμα ροής της εκάστοτε διεργασίας. Κάθε μονάδα επεξεργασίας ή χημικού αντιδραστήρα απεικονίζεται με ένα λειτουργικό μπλοκ (operation block), το οποίο και συνδέεται με τα κατάλληλα ρεύματα (streams) σχεδιάζοντας έτσι το διάγραμμα ροής της διεργασίας. Τα ρεύματα αυτά είναι είτε υπαρκτά ρεύματα, όπως είναι η παροχή μάζας του ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) , είτε δεν είναι υπαρκτά και απεικονίζουν την ενέργεια που αποδίδεται σε ένα λειτουργικό μπλοκ. [37]

Η μοντελοποίηση της διεργασίας της ασβεστοποίησης περιλαμβάνει λειτουργικά μπλοκ και ρεύματα μάζας και θερμότητας, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 5.2. Τα λειτουργικά μπλοκ συνδέονται μεταξύ τους μέσω των ρευμάτων μάζας της διεργασίας. Είναι απαραίτητο να αναφερθεί πως τα ρεύματα που αντιπροσωπεύουν τις διάφορες ουσίες και χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στη μοντελοποίηση πρέπει να ανήκουν σε μια από τις παρακάτω κατηγορίες: τις συμβατικές υγρές ή αέριες (conventional), τις στερεές (solid) και τις μη συμβατικές (non-conventional), όπως παρατίθενται στον Πίνακα 5.2. Έτσι, για τη μοντελοποίηση επιλέγεται ο κατάλληλος τύπος ρευμάτων για τις ουσίες που αναφέρθηκαν.

Πίνακας 5.2: Κατηγορίες ουσιών και χημικών ενώσεων στο λογισμικό μοντελοποίησης

Φύση ουσιών	Συστατικά
Συμβατικές υγρές ή αέριες ουσίες	CO_2, N_2, O_2
Στερεές ουσίες	$CaCO_3$, CaO
Μη συμβατικές ουσίες	-

Το διάγραμμα ροής της ασβεστοποίησης παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 5.2 και αξίζει να αναλυθούν τα λειτουργικά μπλοκ που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και τα ρεύματα που απεικονίζονται.



Διάγραμμα 5.2:Διάγραμμα ροής της μοντελοποίησης της ασβεστοποίησης

Αρχικά το ρεύμα $CaCO_3$ απεικονίζει την παροχή μάζας ανθρακικού ασβεστίου που εισέρχεται στο σύστημα για να γίνει η διεργασία της ασβεστοποίησης. Το ρεύμα αυτό εισέρχεται στον χημικό αντιδραστήρα RGIBBS και ο οποίος λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία 900 °C, όπου πραγματοποιείται η διεργασία της ασβεστοποίησης. Πρόκειται για αντιδραστήρα ισορροπίας, όπου λαμβάνει χώρα η χημική ισορροπία μέσω της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και γενικά χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό ισορροπίας των φάσεων σε συστήματα αέριων, υγρών και στερεών ενώσεων. [38] Στον αντιδραστήρα αυτόν ορίστηκαν και τα πιθανά προϊόντα της συγκεκριμένης αντίδρασης, τα οποία είναι ο ασβέστης και το διοξείδιο του άνθρακα.

Από τον εν λόγω αντιδραστήρα εξέρχεται το ρεύμα θερμότητας Q και ένα ρεύμα μάζας το οποίο περιέχει τα προϊόντα της αντίδρασης της ασβεστοποίησης, δηλαδή το οξείδιο του ασβεστίου και το διοξείδιο του άνθρακα. Τα προϊόντα της διεργασίας είναι στη θερμοκρασία που ορίστηκε στον αντιδραστήρα, δηλαδή αυτή των 900 °C.

Ακολούθως χρησιμοποιείται διαχωριστής (Substream Splitter), στον οποίο θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα ιδανικός διαχωρισμός του στερεού οξειδίου του ασβέστη από το αέριο διοξειδίο του άνθρακα. Έπειτα, για το ρεύμα του οξειδίου του ασβέστη χρησιμοποιείται μίκτης (Substream Mixer), ο οποίος χρησιμοποιείται για να αναμίξει το οξείδιο του ασβεστίου που βρίσκεται στους 900 °C με αέρα που βρίσκεται σε θερμοκρασία 25 °C με στόχο να ελαττώσει τη θερμοκρασία του οξειδίου του ασβεστίου.

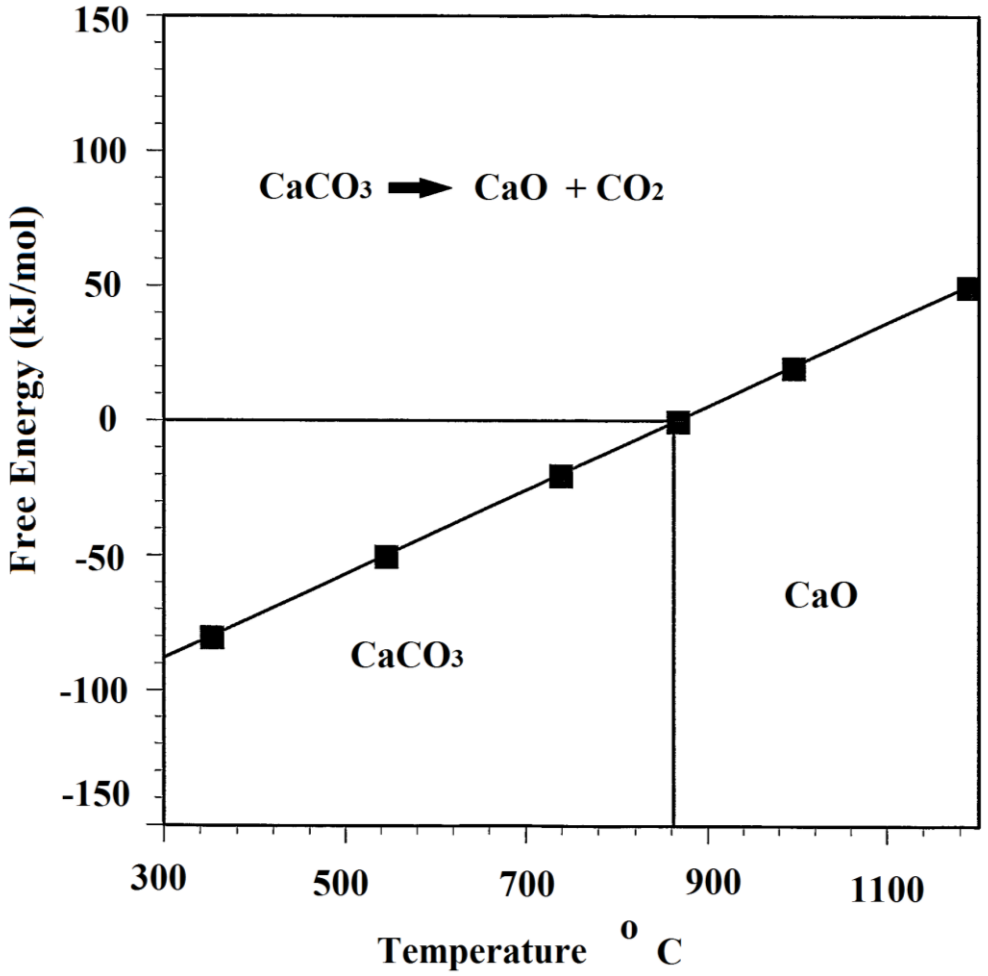
Τέλος, χρησιμοποιείται πάλι διαχωριστής ο οποίος διαχωρίζει ιδανικά το στερεό προϊόν του ασβέστη από τον αέρα.

Ακολούθως, παρατίθεται ο Πίνακας 5.3 στον οποίο παρουσιάζονται κάποια συγκεντρωτικά αποτελέσματα που προέκυψαν ύστερα από τη μοντελοποίηση της διεργασίας της ασβεστοποίησης στο λογισμικό της μοντελοποίησης.

Πίνακας 5.3: Συγκεντρωτικός πίνακας με τα αποτελέσματα των ρευμάτων της μοντελοποίησης της ασβεστοποίησης

Χαρακτηριστικό / Ρεύματα		Θερμοκρασία °C	Κλάσμα Στερεού (Solid Fraction)	Κλάσμα Αέριου (Vapor Fraction)	tn/hr
ΕΙΣΟΔΟΣ	$CaCO_3$	25	1	0	11
	Αέρας	25	0	1	5,4
ΕΞΟΔΟΣ	CaO	480	1	0	6,25
	CO_2	900	0	1	4,75
	Αέρας	480	0	1	5,4

Στη συνέχεια, παρατίθεται το Διάγραμμα 5.3 στο οποίο παρουσιάζεται η ελεύθερη ενέργεια συναρτήσει της θερμοκρασίας. Φαίνεται, λοιπόν, πως για θερμοκρασία κάτω από τους 850 °C το ανθρακικό ασβέστιο δεν έχει υποστεί κάποια μετατροπή. Από τους 850 °C και πάνω είναι φανερό πως λαμβάνει χώρα η αντίδραση της ασβεστοποίησης και παράγεται το οξειδίο του ασβέστη.

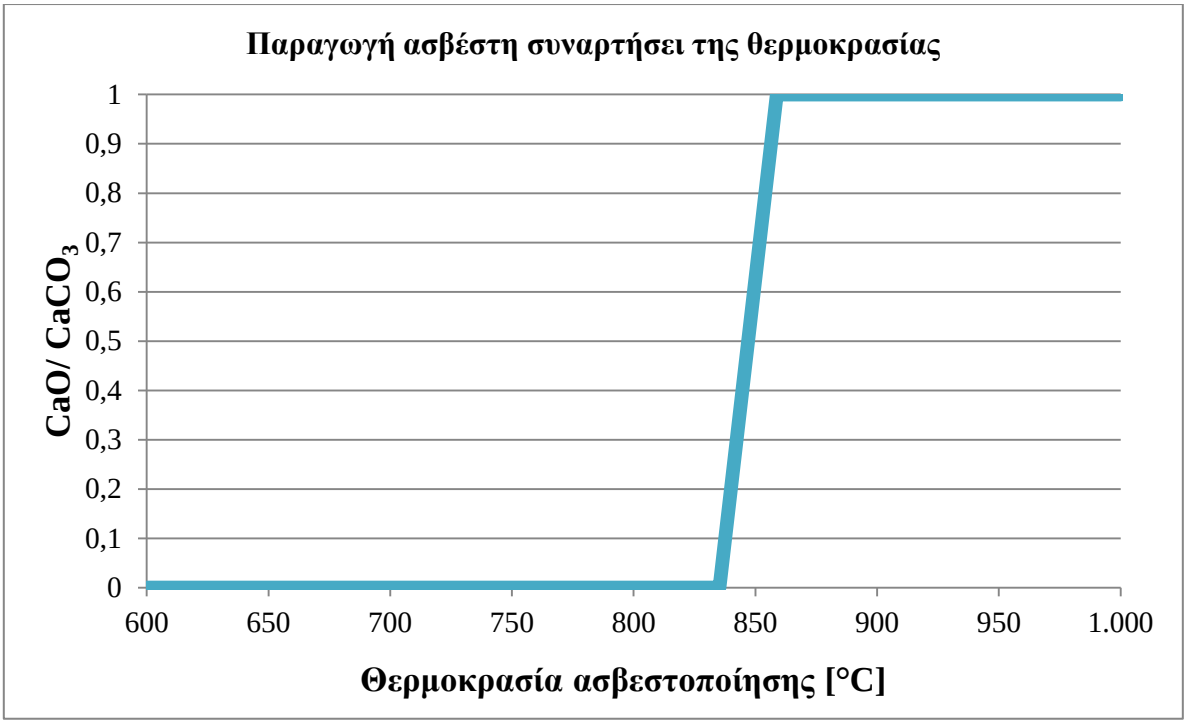


Διάγραμμα 5.3: Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας συναρτήσει της θερμοκρασίας. [39]

Στο λογισμικό της μοντελοποίησης πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας στην οποία ορίστηκαν κατάλληλα οι μεταβλητές του μοντέλου και υπολογίστηκε η παραγωγή του ασβέστη CaO συναρτήσει της θερμοκρασίας. Μετά την εκτέλεση του προγράμματος προκύπτει ο Πίνακας 5.4 με την ανάλυση ευαισθησίας που αναλύθηκε παραπάνω. Με την παραπάνω διαδικασία προκύπτει και το Διάγραμμα 5.4 στο οποίο παρουσιάζεται η εξάρτηση αυτών των μεγεθών. Φαίνεται, λοιπόν, πως αρχικά υπάρχει το ανθρακικό ασβέστιο το οποίο δεν έχει υποστεί κάποια μετατροπή λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία και συγκεκριμένα όταν φθάσει κοντά τους 840°C, τότε παρατηρείται η απότομη αύξηση του οξειδίου του ασβεστίου. Αυτή η απότομη αύξησή του οφείλεται στην αύξηση της θερμοκρασίας η οποία διευκολύνει την πραγματοποίηση της διεργασίας της ασβεστοποίησης.

Πίνακας 5.4: Ανάλυση ευαισθησίας της παραγωγής του ασβέστη συναρτήσει της θερμοκρασίας της διεργασίας της ασβεστοποίησης.

Θερμοκρασία ασβεστοποίησης	Παραγωγή ασβέστη	Θερμοκρασία ασβεστοποίησης	Παραγωγή ασβέστη
600	0	825	0
625	0	850	1
650	0	875	1
675	0	900	1
700	0	925	1
725	0	950	1
750	0	975	1
775	0	1000	1
800	0		



Διάγραμμα 5.4: Λόγος οξειδίου του ασβεστίου προς ανθρακικό ασβέστιο συναρτήσει της θερμοκρασίας

5.3 Μοντελοποίηση της διεργασίας της καύσης του pet coke

Στην προσομοίωση των διεργασιών επιλέγεται το SI ως σύστημα μέτρησης και σαν βασική μέθοδος υπολογισμού των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για τις συμβατικές ουσίες η IDEAL, η οποία θεωρεί τα καυσαέρια ιδανικά.

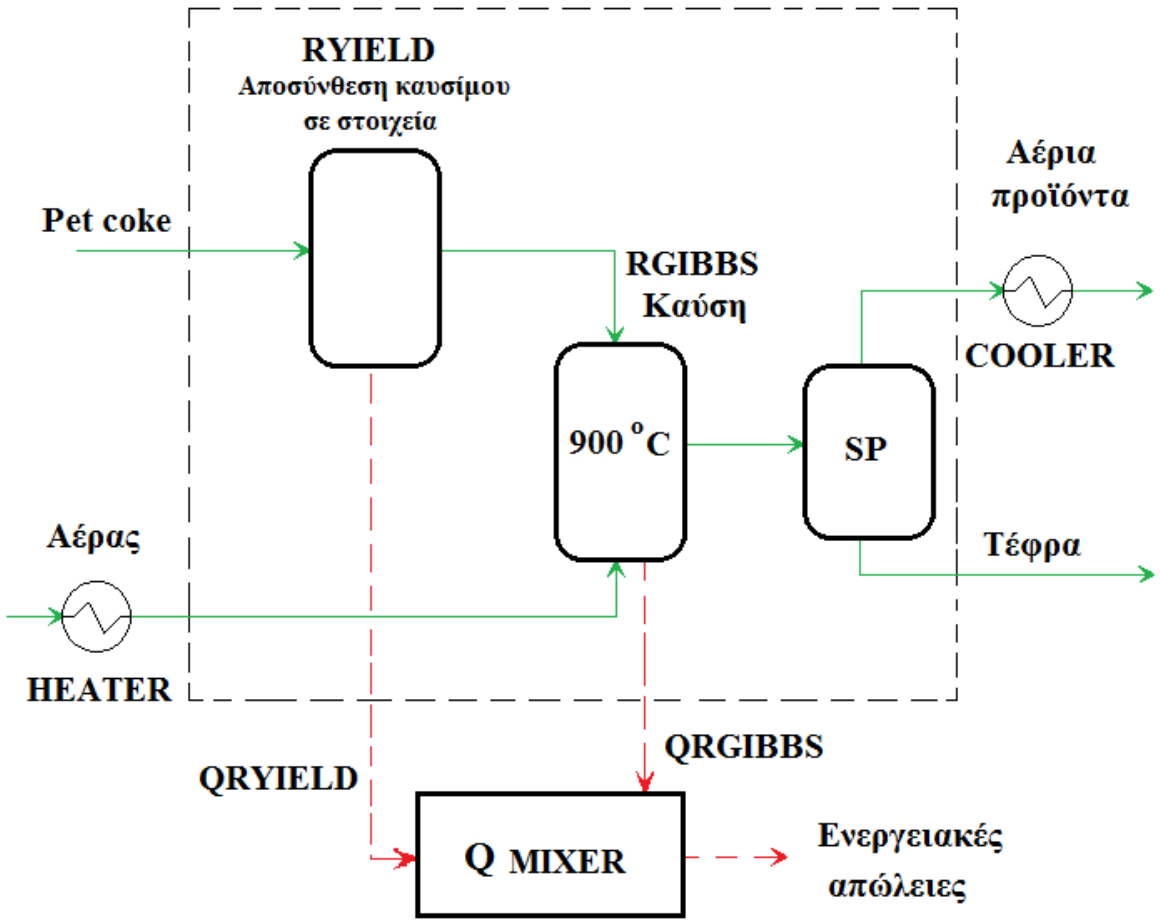
Για τον υπολογισμό των θερμοφυσικών ιδιοτήτων το λογισμικό μοντελοποίησης απαιτεί τη γνώση της στοιχειακής ανάλυσης (ultimate analysis) και της τυπικής ανάλυσης (proximate analysis) αυτών. Η τυπική ανάλυση ορίζει την % κ.β. περιεκτικότητα της ουσίας, σε ξηρή βάση, έξι χημικών στοιχείων: άνθρακα, υδρογόνου, αζώτου, χλωρίου, θείου, οξυγόνου καθώς και της τέφρας (ASH). Η στοιχειακή ανάλυση ορίζει την % κ.β. περιεκτικότητα της υγρασίας της ουσίας καθώς και τις % κ.β. περιεκτικότητες, σε ξηρή βάση, της σταθερής μορφής άνθρακα (fixed carbon), της πτητικής ύλης (volatile matter) και της τέφρας (ash) της ουσίας.

Η συγκεκριμένη μοντελοποίηση περιλαμβάνει λειτουργικά μπλοκ και ρεύματα μάζας και θερμότητας, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.5. Τα λειτουργικά μπλοκ συνδέονται μεταξύ τους μέσω των ρευμάτων μάζας της διεργασίας. Είναι απαραίτητο να αναφερθεί πως τα ρεύματα που αντιπροσωπεύουν τις διάφορες ουσίες και χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στη μοντελοποίηση πρέπει να ανήκουν σε μια από τις εξής κατηγορίες: τις συμβατικές υγρές ή αέριες (conventional), τις στερεές (solid) και τις μη συμβατικές (non-conventional), όπως παρατίθενται στον Πίνακα 5.5.

Πίνακας 5.5: Κατηγορίες ουσιών και χημικών ενώσεων στο λογισμικό μοντελοποίησης

Φύση ουσιών	Συστατικά
Συμβατικές υγρές ή αέριες ουσίες	CO_2, CO, N_2, O_2, H_2O
Στερεές ουσίες	-
Μη συμβατικές ουσίες	Pet coke, Ash

Το διάγραμμα ροής της καύσης του πετρελαϊκού κωκ παρουσιάζεται παρακάτω και αξίζει να αναλυθούν τα λειτουργικά μπλοκ που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και τα ρεύματα που απεικονίζονται στο Διάγραμμα 5.5.



Διάγραμμα 5.5: Διάγραμμα τις μοντελοποίησης τις καύσης του πετρελαϊκού κωκ

Αρχικά για την καύση του πετρελαϊκού κωκ αξίζει να παρατεθεί ο Πίνακας 5.6 με τη στοιχειακή και τυπική ανάλυση του καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε, καθώς και οι θερμοφυσικές του ιδιότητες.

Πίνακας 5.6: Στοιχειακή και τυπική ανάλυση του pet coke. [20], [40]

Στοιχειακή Ανάλυση % w/w db		Τυπική Ανάλυση % w/w db	
Τέφρα (Ash)	1,32	Υγρασία (Moisture)	2,24
Άνθρακας	84,41	Σταθερή μορφή άνθρακα (Fixed Carbon)	91,5
Υδρογόνο	2,12	Πτητική ύλη (Volatile Matter)	4,94
Άζωτο	2,35	Τέφρα (Ash)	1,32
Χλώριο	0	**Θερμογόνος Δύναμη (Heating Value)**	
Θείο	6,74	Ανώτερη (HHV kJ/kg dry)	31.308
Οξυγόνο	0,82	Κατώτερη (LHV kJ/kg wet)	29.505

Το καύσιμο εισέρχεται σε έναν αντιδραστήρα τύπου Ryield (Non stoichiometric reactor based on known yield description) ο οποίος είναι ορισμένος σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία 25 °C και στον οποίο λαμβάνει χώρα η αποσύνθεση του καυσίμου εισόδου στα συστατικά του στοιχεία (C, H, O, N, S, Cl). Στον αντιδραστήρα αυτόν δηλώνονται και κάποια πιθανά προϊόντα που θα προκύψουν κατά την επίλυση της προσομοίωσης της διεργασίας.

Ακολούθως, γίνεται η διεργασία της καύσης σε έναν αντιδραστήρα τύπου RGibbs, όπου τα προϊόντα προβλέπονται σύμφωνα με την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs. Στον εν λόγω αντιδραστήρα εισέρχονται τα προϊόντα του ρεύματος που αναλύθηκε στην προηγούμενη παράγραφο καθώς και προθερμασμένος αέρας. Αρχικά, ο εισερχόμενος ατμοσφαιρικός αέρας περιέχει 79% άζωτο και 21% οξυγόνο και εισέρχεται σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία δωματίου (298K). Το εν λόγω ρεύμα εισέρχεται σε έναν εναλλάκτη θερμότητας ο οποίος βρίσκεται σε θερμοκρασία 580 °C και ατμοσφαιρική πίεση και θερμαίνει τον εισερχόμενο ατμοσφαιρικό αέρα στη θερμοκρασία αυτή. Έτσι, τα δύο ρεύματα εισέρχονται στον αντιδραστήρα για τη διεργασία της καύσης, ο οποίος είναι ορισμένος στη θερμοκρασία των 900°C.

Στη συνέχεια, γίνεται ιδανικός διαχωρισμός της τέφρας του ρεύματος από τα αέρια προϊόντα μέσω διαχωριστή τύπου κυκλώνα (Substream Splitter). Τα αέρια βρίσκονται σε πολύ υψηλή θερμοκρασία σε αυτό το στάδιο της διεργασίας και για αυτό χρειάζεται εναλλάκτης θερμότητας, ο οποίος είναι ορισμένος σε θερμοκρασία 410 °C και μειώνει δραστικά τη θερμοκρασία των αέριων προϊόντων.

Για τη διεργασία της αεριοποίησης χρησιμοποιήθηκαν 2 αντιδραστήρες, οι RYIELD και RGIBBS, από τους οποίους εξέρχονται τα αντίστοιχα ρεύματα ενέργειας που ενώνονται σε έναν μίκτη ενεργειακών ρευμάτων.

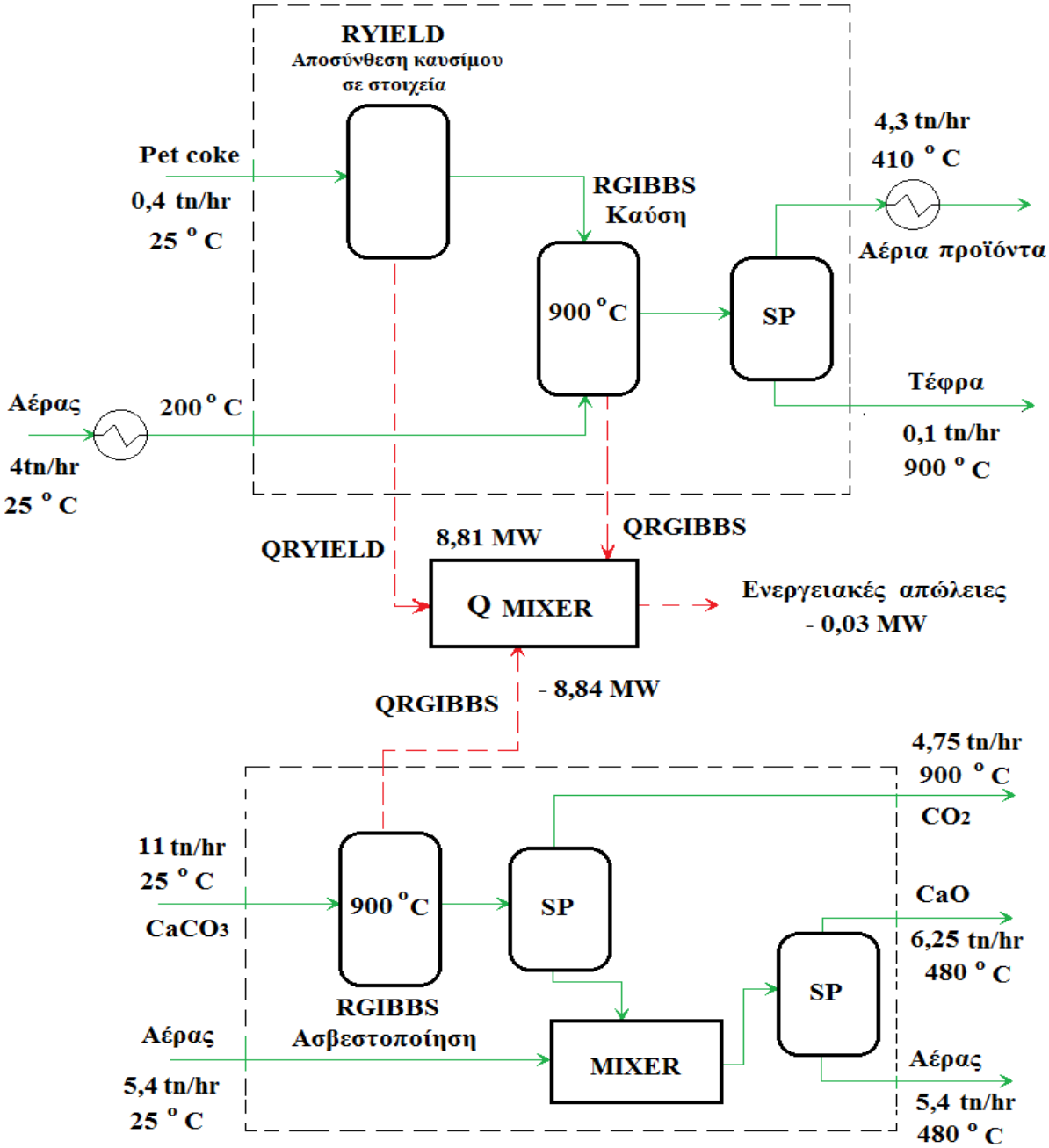
Σε αυτό το σημείο παρατίθεται ο Πίνακας 5.7 στον οποίο παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μοντελοποίηση της διεργασίας της καύσης του πετρελαϊκού κωκ στο λογισμικό προσομοίωσης.

Πίνακας 5.7: Συγκεντρωτικός πίνακας με τα αποτελέσματα των ρευμάτων τις μοντελοποίησης τις καύσης του πετρελαϊκού κωκ

Χαρακτηριστικό / Ρεύματα		Θερμοκρασία °C	Κλάσμα Στερεού (Solid Fraction)	Κλάσμα Αέριου (Vapor Fraction)	tn/hr
ΕΙΣΟΔΟΣ	Pet coke	25	1	0	0,4
	Αέρας	25	0	1	4
ΕΞΟΔΟΣ	Αέρια προϊόντα	410	0	1	4,3
	Τέφρα	900	1	0	0,1

5.4 Προσομοίωση τις διεργασίας παραγωγής ασβέστη

Στο Διάγραμμα 5.6 παρατίθεται η μοντελοποίηση της παραγωγής ασβέστη με τις παροχές μάζας στην είσοδο και την έξοδο καθώς και τις θερμοκρασίες στα εν λόγω ρεύματα.



Διάγραμμα 5.6: Διάγραμμα της μοντελοποίησης διεργασίας παραγωγής ασβέστη.

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης της ασβεστοποίησης, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.8, είναι φανερό πως οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα είναι ανησυχητικά υψηλές.

Πίνακας 5.8: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα του ρεύματος των εκπομπών CO_2 και των θερμοτήτων.

Διεργασία	Εκπεμπόμενο CO_2 [kg/hr]
Ασβεστοποίηση	3.750
Καύση πετρελαϊκού κωκ	1.500

Η υφιστάμενη κατάσταση της παραγωγής ασβέστη γίνεται με την καύση του πετρελαϊκού κωκ, οι ιδιότητες και η μοντελοποίηση του οποίου αναλύθηκαν εκτενώς στα κεφάλαια 5.2 και 5.3. Είναι φανερό πως η αναγκαιότητα για μερική ή και ολική αντικατάσταση του καυσίμου αυτού είναι επιτακτική. Αυτός είναι και ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής, να παρουσιαστεί δηλαδή αρχικά η υφιστάμενη κατάσταση και ακολούθως να προταθούν λύσεις για βελτίωση, τη μείωση δηλαδή των εκπεμπόμενων ρύπων, κυρίως του διοξειδίου του άνθρακα.

Σαν εναλλακτικό καύσιμο, αρχικά, προτείνεται η βιομάζα, με τη χρήση της οποίας επιτυγχάνεται η σημαντική μείωση της εκπομπής του διοξειδίου του άνθρακα. Το καύσιμο αυτό υφίσταται σε ένα πρώτο σενάριο τη διεργασία της αεριοποίησης και σε ένα δεύτερο εναλλακτικό σενάριο τη διεργασία της φρύξης. Τα δύο αυτά σενάρια θα αναλυθούν λεπτομερώς στα παρακάτω κεφάλαια, στα οποία θα γίνει η ανάλυση των διεργασιών αυτών καθώς και ανάλυση της μοντελοποίησης τους.

6 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

6.1 Περιγραφή της διεργασίας

Για τη διεργασία της αεριοποίησης της βιομάζας αξίζει να αναφερθούν οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και οι οποίες είναι τόσο εξώθερμες όσο και ενδόθερμες. [43]

$$CO + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H_R = -283\, MJ/kmol$$

$$H_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O \qquad \Delta H_R = -242\, MJ/kmol$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H_R = -41\, MJ/kmol$$

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta H_R = 206\, MJ/kmol$$

Οι πρώτες δύο αντιδράσεις αποτελούν τις αντιδράσεις της καύσης και είναι εξώθερμες. Μία ακόμα εξώθερμη αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η αντίδραση μετατόπισης του μονοξειδίου του άνθρακα (CO shift reaction). Τέλος, λαμβάνει χώρα η αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου (methane reforming reaction), που είναι μια ενδόθερμη αντίδραση.

Η τέφρα που παραμένει στο σύστημα και έχει θεωρηθεί ως στερεός άνθρακας C_s, συνεχίζει και αντιδράει παράγοντας κι άλλα αέρια προϊόντα σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:[43]

$$C + CO_2 \leftrightarrow 2\, CO \qquad \Delta H_R = 172\, MJ/kmol$$

$$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H_R = 131\, MJ/kmol$$

$$C + \tfrac{1}{2} O_2 \leftrightarrow CO \qquad \Delta H_R = -111\, MJ/kmol$$

$$C + 2\, H_2 \leftrightarrow CH_4 \qquad \Delta H_R = -75\, MJ/kmol$$

Η τελευταία αντίδραση αποτελεί την αντίδραση σχηματισμού του μεθανίου.

6.2 Μοντελοποίηση της διεργασίας της αεριοποίησης

Η συγκεκριμένη μοντελοποίηση περιλαμβάνει λειτουργικά μπλοκ και ρεύματα μάζας και θερμότητας, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 6.1. Τα λειτουργικά μπλοκ συνδέονται μεταξύ τους μέσω των ρευμάτων μάζας της διεργασίας. Είναι απαραίτητο να αναφερθεί πως τα ρεύματα που αντιπροσωπεύουν τις διάφορες ουσίες και χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στη μοντελοποίηση πρέπει να ανήκουν σε μια από τις εξής κατηγορίες: τις συμβατικές υγρές ή αέριες (conventional), τις στερεές (solid) και τις μη συμβατικές (non-conventional), όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.1. Στην τελευταία κατηγορία ανήκουν οι μη συμβατικές ουσίες όπως η βιομάζα. [37]

Πίνακας 6.1: Κατηγορίες ουσιών και χημικών ενώσεων στο λογισμικό μοντελοποίησης

Φύση ουσιών	Συστατικά
Συμβατικές υγρές ή αέριες ουσίες	CH_4, CO_2, CO, N_2, O_2, H_2O, H_2
Στερεές ουσίες	C_s (char)
Μη συμβατικές ουσίες	Biomass

Παραδοχές του μοντέλου

Η μοντελοποίηση της αεριοποίησης θα πρέπει να είναι ενεργειακά συνεπής. Για το συγκεκριμένο μοντέλο της διεργασίας της αεριοποίησης της βιομάζας αξίζει να παρατεθούν οι παραδοχές που υιοθετήθηκαν. [41]

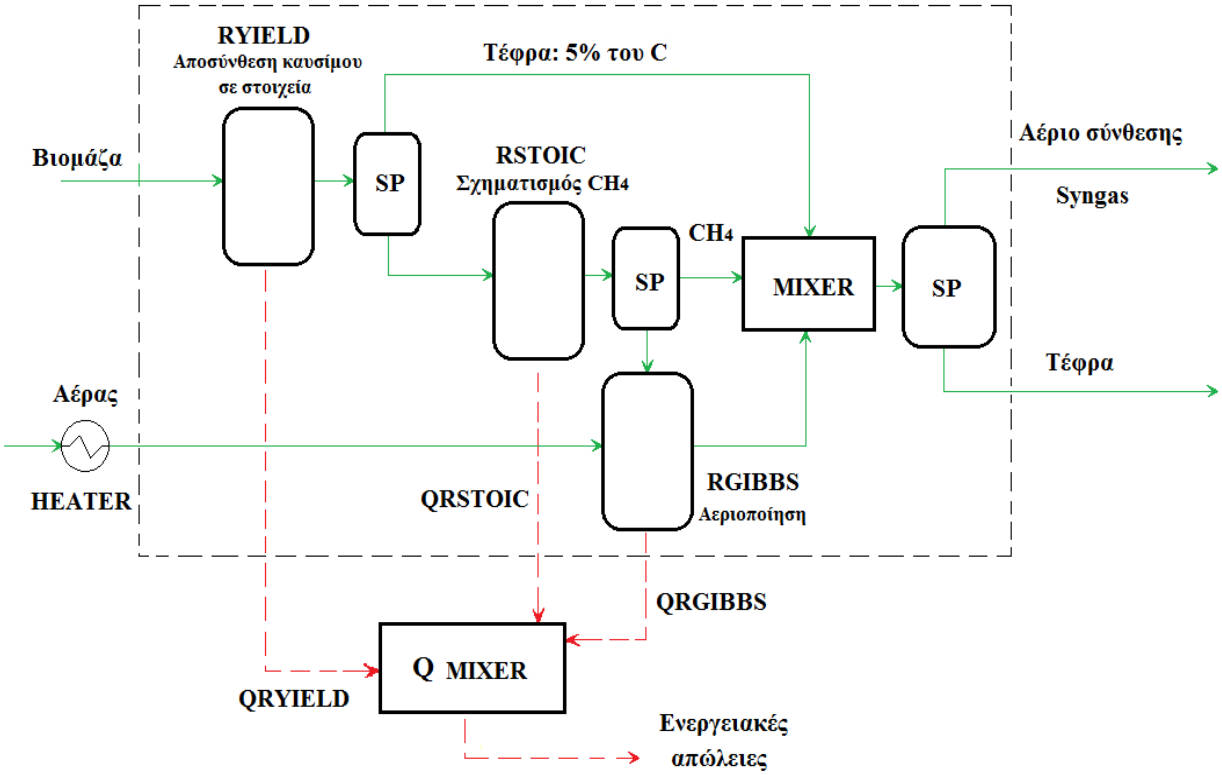
- Συνθήκες σταθερής κατάστασης (steady state conditions)
- 5% του εξανθρακώματος θεωρείται ότι δεν συμμετέχει στην ισορροπία του συστήματος και θεωρείται ως άνθρακας που δεν αντιδρά
- Οι απώλειες της θερμότητας από την κάμινο θεωρούνται ίσες με το

  2% ·LHV·τροφοδοσία βιομάζας

- Ο στοιχειομετρικός αέρας που απαιτείται για τη διεργασία της αεριοποίησης υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω σχέση για να επιτυγχάνεται μια συγκεκριμένη λειτουργική θερμοκρασία, όπου λαμβάνει χώρα η χημική ισορροπία:

$$\lambda = \frac{\text{oxygen flow in the oxidizing agent (kmol/s)}}{\text{stoichiometric amount of oxygen - oxygen in the fuel (kmol/s)}}$$

Το διάγραμμα ροής της αεριοποίησης της βιομάζας παρουσιάζεται παρακάτω στο Διάγραμμα 6.1 και αξίζει να αναλυθούν τα λειτουργικά μπλοκ που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και τα ρεύματα που απεικονίζονται.



Διάγραμμα 6.1: Διάγραμμα της μοντελοποίησης της αεριοποίησης της βιομάζας

Αρχικά, εισήχθη ως τροφοδοσία το αρχικό ρεύμα της βιομάζας το οποίο ανήκει στην κατηγορία μη συμβατικής ουσίας (non-conventional). Για το συγκεκριμένο ρεύμα είναι απαραίτητο να καταγραφούν η στοιχειακή και η τυπική ανάλυση καθώς και η θερμογόνος δύναμη της βιομάζας, τα οποία καταγράφονται στον Πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.2: Στοιχειακή και τυπική ανάλυση της βιομάζας [44], [45]

Στοιχειακή Ανάλυση % w/w db		Τυπική Ανάλυση % w/w db	
Τέφρα (Ash)	2,58	Υγρασία (Moisture)	10,0
Άνθρακας	51,19	Σταθερή μορφή άνθρακα (Fixed Carbon)	24,78
Υδρογόνο	6,06	Πτητική ύλη (Volatile Matter)	72,64
Άζωτο	0,76	Τέφρα (Ash)	2,58
Χλώριο	0	**Θερμογόνος Δύναμη (Heating Values)**	
Θείο	0,09	Ανώτερη (HHV kJ/kg dry)	18.900
Οξυγόνο	39,32	Κατώτερη (LHV kJ/kg wet)	15.567

Η τροφοδοσία της βιομάζας εισέρχεται σε θερμοκρασία 25 °C και ατμοσφαιρική πίεση. Το καύσιμο εισέρχεται σε έναν αντιδραστήρα τύπου RYIELD (Non stoichiometric reactor based on known yield description) ο οποίος είναι ορισμένος σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία 25 °C και όπου το καύσιμο αποσυντίθεται στα συστατικά του στοιχεία (C, H, O, N, S, Cl). Στον αντιδραστήρα αυτόν επίσης δηλώνονται και κάποια πιθανά προϊόντα που θα προκύψουν κατά την προσομοίωση του μοντέλου.

Κατόπιν, εφαρμόστηκε η ελεύθερη ενέργεια του Gibbs που προβλέπει τη σύσταση του αέριου προϊόντος που έχει ως βασικά συστατικά τα CO_2, CO, H_2, CH_4, H_2O, N_2 καθώς και την τέφρα η οποία θεωρείται ως στερεός γραφίτης C_s. Αυτό το θερμοδυναμικό μοντέλο υποεκτιμά τη σύσταση του μεθανίου. Έτσι, χρησιμοποιήθηκε ο αντιδραστήρας RStoic (Stoichiometric reactor based on known fractional conversions or extents of reaction), μέσω του οποίου προβλέπεται το συστατικό του προϊόντος αυτού να πλησιάζει τιμές που βασίζονται σε πειραματικά δεδομένα μέσω της απλής αντίδρασης:

$$C + 2H_2 \rightarrow \mathrm{CH}_4$$

Επίσης, η τέφρα που υπάρχει στα προϊόντα και δεν αντιδρά θεωρήθηκε ότι αποτελείται μόνο από άνθρακα και πως πρόκειται για το 5% του συνολικού άνθρακα της σύστασης του καυσίμου. Αυτή η ποσότητα της τέφρας δεν συμμετέχει στους υπολογισμούς θερμοδυναμικής ισορροπίας του μοντέλου. Με την ίδια λογική και το περιεχόμενο του μεθανίου, που προκύπτει μέσα από υπολογισμούς, θεωρείται ότι αποτελεί το 4% του τελικού αέριου προϊόντος. Στη συνέχεια, χρησιμοποιείται ένας διαχωριστής (Component Seperator), όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 6.1, ο οποίος διαχωρίζει εξ ολοκλήρου το ρεύμα του μεθανίου CH_4 από τα υπόλοιπα προϊόντα.

Με τον τρόπο που μόλις αναλύθηκε γίνεται ο διαχωρισμός του μεθανίου από τα άλλα αέρια προϊόντα, τα οποία οδηγούνται σε έναν αντιδραστήρα RGIBBS, όπου γίνεται η διεργασία της αεριοποίησης και τα προϊόντα της διεργασίας προβλέπονται σύμφωνα με την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs. Για τη διεργασία της αεριοποίησης χρησιμοποιείται προθερμασμένος αέρας και αξίζει να αναφερθεί πως τα προϊόντα της διεργασίας αυτής ορίστηκαν στους 900°C. Έπειτα, υπάρχει ένας μίκτης (Stream Mixer), ο οποίος ενώνει τα προϊόντα της αεριοποίησης και το ρεύμα του μεθανίου και στη συνέχεια γίνεται διαχωρισμός της τέφρας CHAR και του αερίου σύνθεσης SYNGAS μέσω ενός διαχωριστή τύπου SSPLIT (Substream Splitter).

Για τη διεργασία της αεριοποίησης χρησιμοποιήθηκαν 3 αντιδραστήρες, οι RYIELD, RSTOIC και RGIBBS, από τους οποίους εξέρχονται τα αντίστοιχα ρεύματα ενέργειας που ενώνονται σε έναν μίκτη ενεργειακών ρευμάτων. Για τη διευκόλυνση των υπολογισμών η παραδοχή που χρησιμοποιήθηκε αφορά στις ενεργειακές απώλειες κατά τη διεργασία και οι οποίες θεωρούνται ότι είναι περίπου στο 2%.

Στη συνέχεια, ακολουθεί ένας αντιδραστήρας RGIBBS στον οποίο καίγονται το αέριο σύνθεσης της αεριοποίησης με προθερμασμένο αέρα σε θερμοκρασία 900°C. Τέλος, από τη διεργασία προκύπτουν θερμά αέρια καθώς και ένα ρεύμα ενέργειας, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ενεργειακή απαίτηση της διεργασίας της ασβεστοποίησης.

6.3 Αποτελέσματα της μοντελοποίησης της αεριοποίησης της βιομάζας

Σε αυτό το σημείο παρατίθεται ο Πίνακας 6.3, στον οποίο παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μοντελοποίηση της διεργασίας της αεριοποίησης της βιομάζας στο λογισμικό προσομοίωσης. Τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης συγκρίνονται με τα απαραίτητα πειραματικά δεδομένα. [41], [43]

Πίνακας 6.3: Συγκεντρωτικός πίνακας με τα αποτελέσματα των ρευμάτων της μοντελοποίησης της αεριοποίησης της βιομάζας

Χαρακτηριστικό / Ρεύματα		Θερμοκρασία °C	Κλάσμα Στερεού (Solid Fraction)	Κλάσμα Αέριου (Vapor Fraction)	tn/hr
ΕΙΣΟΔΟΣ	Βιομάζα	25	1	0	2,1
	Αέρας	25	0	1	2,9
ΕΞΟΔΟΣ	Syngas	900	0	1	4,9
	Τέφρα	900	1	0	0,1

Αξίζει να παρατεθεί και ο Πίνακας 6.4, όπου παρουσιάζεται η κατ' όγκο μοριακή σύσταση του αερίου σύνθεσης για λόγο ισοδυναμίας λ=0,3. Τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης της διεργασίας της αεριοποίησης της βιομάζας υπολογίστηκαν τόσο σε υγρή όσο και σε ξηρή βάση.

Πίνακας 6.4: Μοριακή σύσταση του αερίου σύνθεσης (% v/v) για λ=0,3.

Συστατικό	Υγρή βάση (wet basis)	Ξηρή βάση (dry basis)
H_2O	6,78	-
CH_4	3,81	4,08
CO_2	7,36	7,89
CO	26,24	28,15
H_2	19,07	20,45
N_2	36,72	39,39

Για το μοντέλο της διεργασίας αξίζει να γίνουν κάποιες αναλύσεις ευαισθησίας που θα βοηθήσουν στην περαιτέρω ανάλυση του μοντέλου και στην εξαγωγή αποτελεσμάτων βάσει κάποιων ιδιοτήτων που επηρεάζουν τα τελικά αποτελέσματα της μοντελοποίησης και οι οποίες παρατίθενται στις παραγράφους 6.3.1 και 6.3.2 που ακολουθούν.

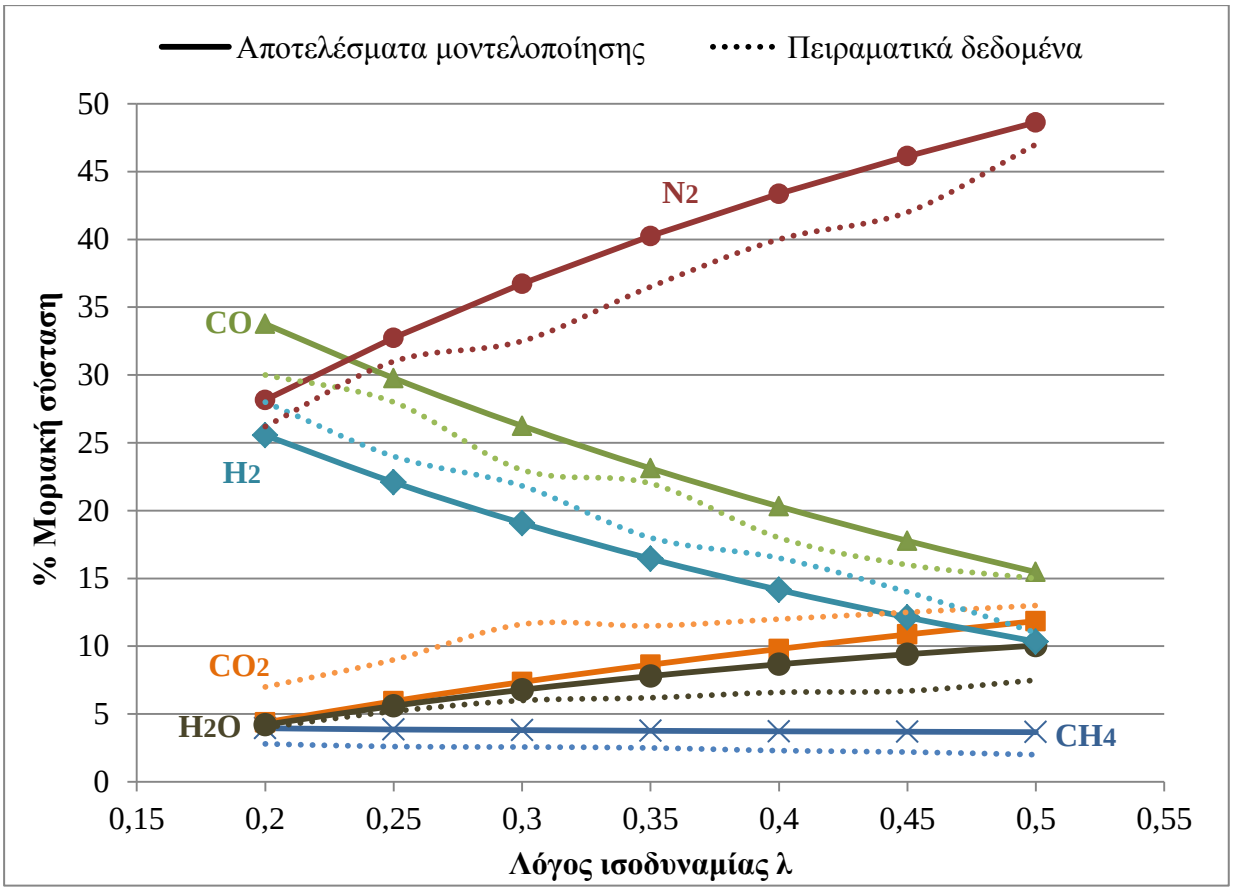
6.3.1 Ανάλυση ευαισθησίας για διάφορους λόγους ισοδυναμίας στο μοντέλο της διεργασίας

Αρχικά, μια παράμετρος που έχει νόημα να αναλυθεί είναι ο λόγος ισοδυναμίας λ, ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος του αέρα, δηλαδή του οξειδωτικού παράγοντα, προς το καύσιμο. Στο αρχικό μοντέλο θεωρήθηκε λόγος ισοδυναμίας λ=0,3. Αξίζει όμως να γίνει μια ανάλυση ευαισθησίας για διάφορες τιμές του λ οι οποίες συγκρίνονται με πειραματικά δεδομένα από παρόμοιες αναλύσεις. Στον Πίνακα 6.5 παρατίθενται τα αποτελέσματα της εν λόγω ανάλυσης ευαισθησίας, τα οποία προέκυψαν από τη μοντελοποίηση της διεργασίας.

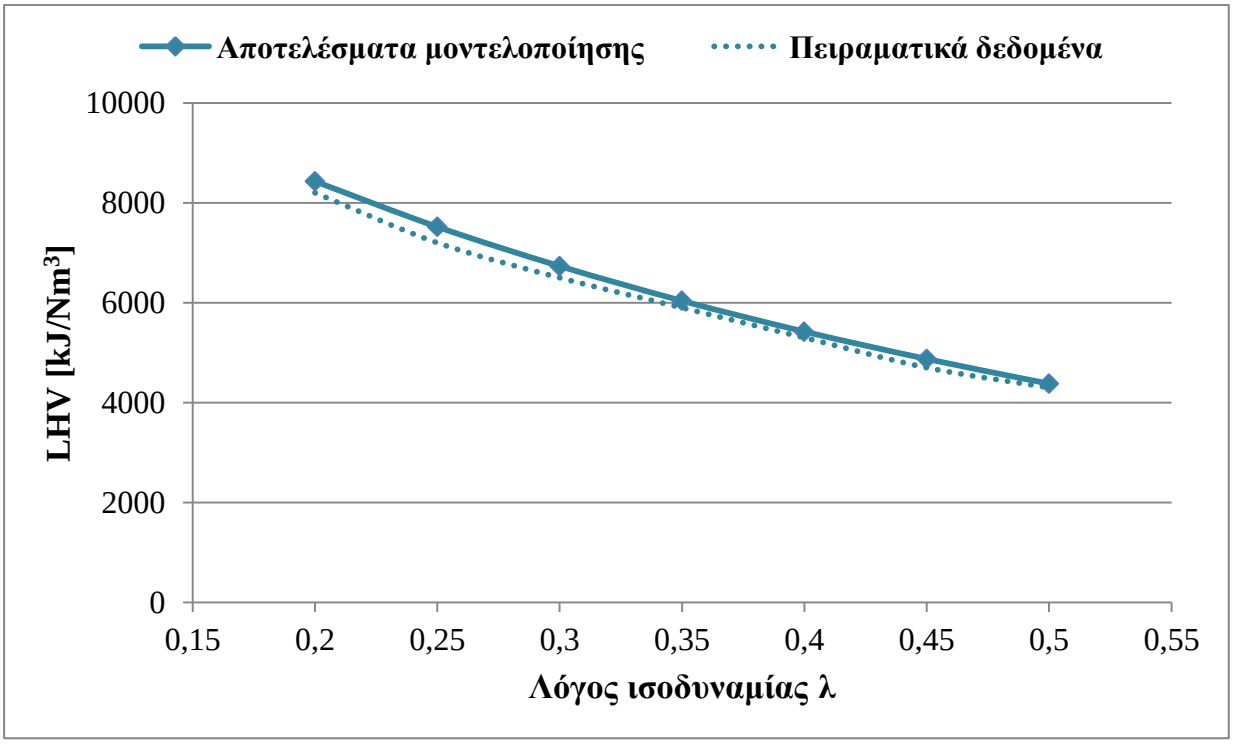
Πίνακας 6.5: Μοριακή σύσταση (% v/v) του αερίου σύνθεσης σε υγρή βάση για διάφορους λόγους ισοδυναμίας λ.

Συστατικό / Λόγος ισοδυναμίας	H_2O	CH_4	CO_2	CO	H_2	N_2
λ=0,2	4,21	3,95	4,38	33,75	25,55	28,15
λ=0,25	5,61	3,86	5,94	29,76	22,08	32,73
λ=0,3	6,78	3,81	7,36	26,24	19,07	36,72
λ=0,35	7,78	3,76	8,63	23,11	16,44	40,23
λ=0,4	8,67	3,72	9,79	20,31	14,15	43,35
λ=0,45	9,41	3,69	10,86	17,77	12,12	46,12
λ=0,5	10,05	3,66	11,85	15,46	10,33	48,62

Στο Διάγραμμα 6.2 παρουσιάζεται η σύσταση του αερίου σύνθεσης σε υγρή βάση συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας λ. Παρατηρώντας το εν λόγω διάγραμμα, βλέπουμε πως με την αύξηση του λόγου ισοδυναμίας αυξάνονται το διοξείδιο του άνθρακα καθώς και το νερό, ενώ μειώνονται το μονοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο και αυτό λόγω της αύξησης του οξειδωτικού παράγοντα. Για αυτό το λόγο παρατηρείται και μια μείωση της θερμογόνου δύναμης του αερίου σύνθεσης στο Διάγραμμα 6.3. Οι διακεκομμένες γραμμές παριστάνουν τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων. [41], [43]



Διάγραμμα 6.2: Επίδραση του λόγου ισοδυναμίας στη σύσταση του αερίου σύνθεσης.



Διάγραμμα 6.3: Επίδραση του λόγου ισοδυναμίας στην κατώτερη θερμογόνο δύναμη (Lower Heating Value)

Για το Διάγραμμα 6.3 αξίζει να παρατεθεί ο Πίνακας 6.6, όπου υπολογίζεται η κατώτερη θερμογόνος δύναμη συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας, σύμφωνα με την εξής σχέση [42]:

$$LHV_{gas} = \left(30 \cdot CO + 25{,}7 \cdot H_2 + 85{,}4 \cdot CH_4\right) \cdot 4{,}2$$

Πίνακας 6.6: Κατώτερη θερμογόνο δύναμη του αερίου σύνθεσης σε υγρή βάση για διάφορους λόγους ισοδυναμίας λ.

Λόγος ισοδυναμίας	λ=0,2	λ=0,25	λ=0,3	λ=0,35	λ=0,4	λ=0,45	λ=0,5
LHV kJ/Nm^3	8429,3	7519,3	6732,6	6037,9	5421,7	4873,7	4378,5

Καθώς αυξάνεται ο λόγος ισοδυναμίας, όπως ειπώθηκε και παραπάνω, υπάρχει μείωση τόσο του μονοξειδίου του άνθρακα, όσο και του υδρογόνου. Για το λόγο αυτό παρατηρείται μείωση της κατώτερης θερμογόνου δύναμης με την αύξηση του οξειδωτικού μέσου.

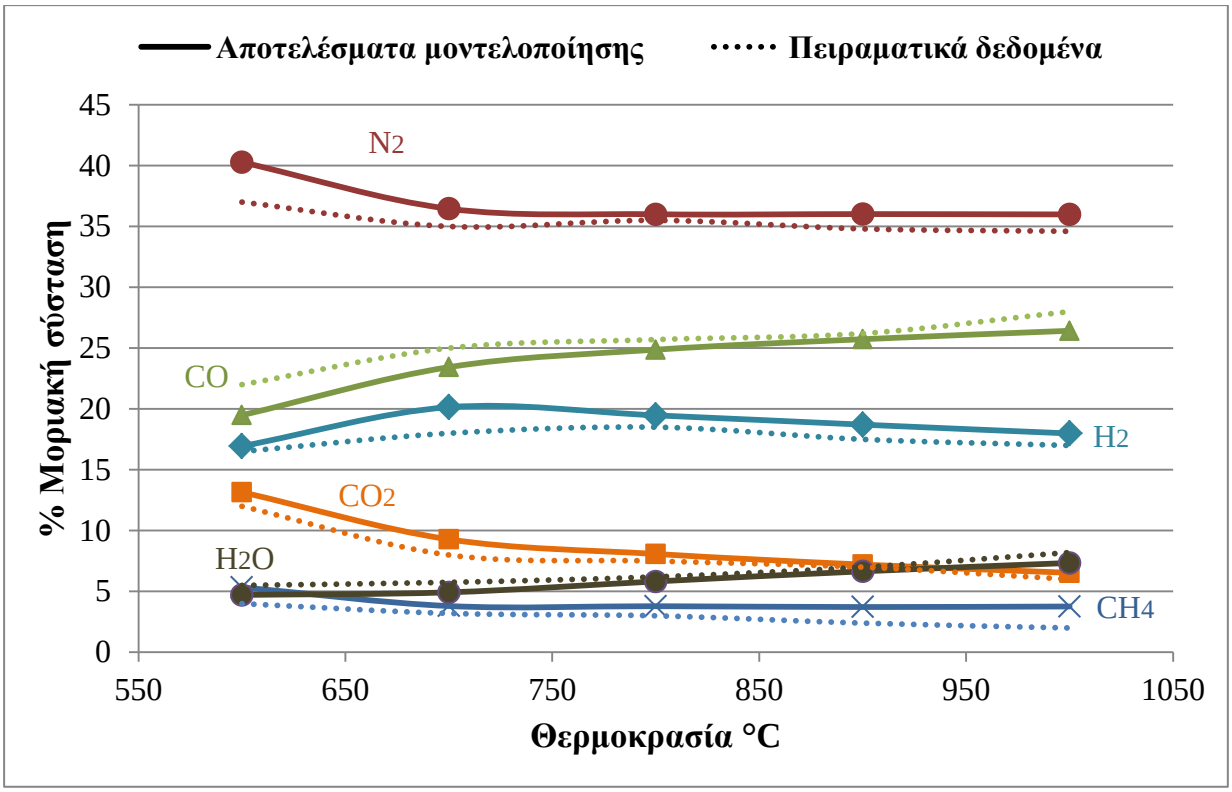
6.3.2 Ανάλυση ευαισθησίας για διάφορες τιμές θερμοκρασίας στο μοντέλο της διεργασίας

Στην παρούσα παράγραφο έχει νόημα να αναλυθεί η επίδραση της θερμοκρασίας της διεργασίας της αεριοποίησης στη σύσταση του αέριου προϊόντος. Αξίζει, όμως να γίνει μια ανάλυση ευαισθησίας για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας οι οποίες συγκρίνονται με πειραματικά δεδομένα από παρόμοιες αναλύσεις. Στον Πίνακα 6.7 παρατίθενται τα αποτελέσματα της εν λόγω ανάλυσης ευαισθησίας τα οποία προέκυψαν από τη μοντελοποίηση της διεργασίας.

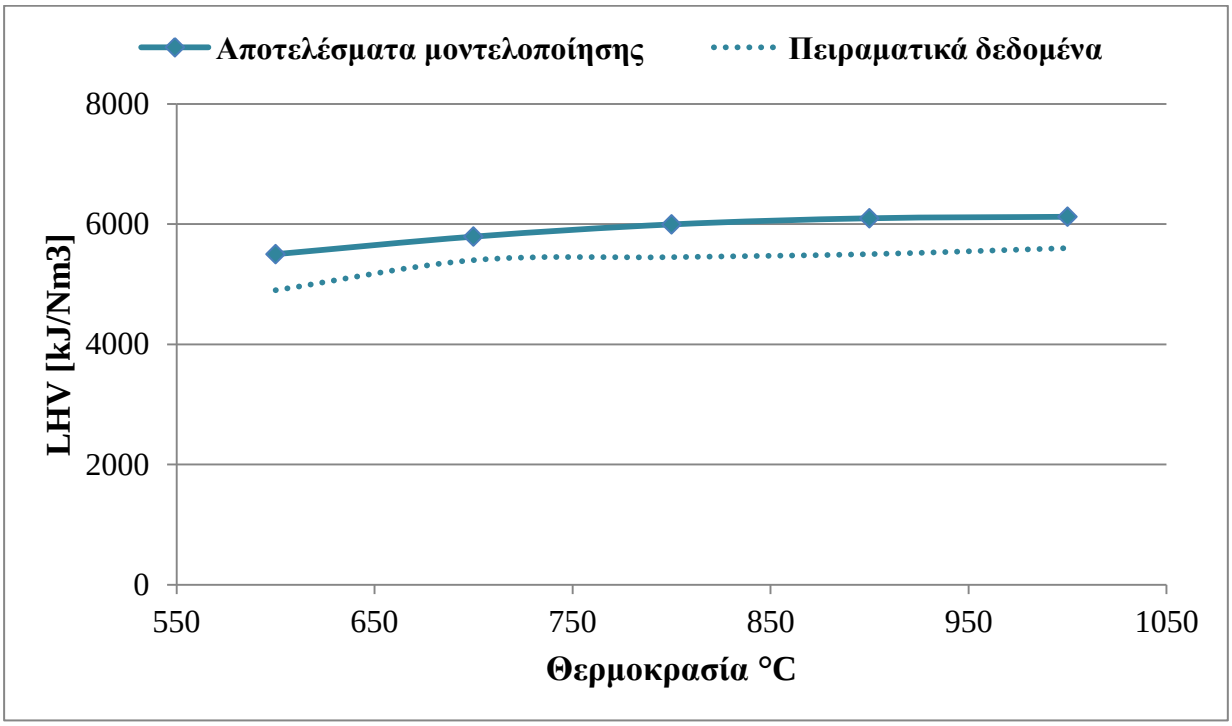
Πίνακας 6.7: Μοριακή σύσταση (% v/v) του αερίου σύνθεσης σε υγρή βάση για διάφορες τιμές θερμοκρασίας.

Συστατικό / Θερμοκρασία	H_2O	CH_4	CO_2	CO	H_2	N_2
T=600°C	4,71	5,33	13,16	19,48	16,94	40,27
T=700°C	4,92	3,81	9,28	23,43	20,14	36,45
T=800°C	5,82	3,78	8,08	24,87	19,47	36,01
T=900°C	6,65	3,72	7,21	25,73	18,71	36,02
T=1000°C	7,34	3,76	6,53	26,42	17,98	35,97

Η θερμοκρασία της διεργασίας της αεριοποίησης της βιομάζας δεν έχει κάποια σημαντική επίδραση στην τελική σύσταση του αερίου σύνθεσης, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 6.4. Τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης συγκρίνονται με πειραματικά δεδομένα που παριστάνονται με διακεκομμένη γραμμή στα παρακάτω διαγράμματα. [41], [43]



Διάγραμμα 6.4: Επίδραση της θερμοκρασίας στη σύσταση του αερίου σύνθεσης.



Διάγραμμα 6.5: Επίδραση της θερμοκρασίας στην κατώτερη θερμογόνο δύναμη (Lower Heating Value)

Η βασική αντίδραση που λαμβάνει χώρα για την παραγωγή του αερίου σύνθεσης είναι η παρακάτω:

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$$

Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, η αντίδραση μετατοπίζεται προς τα δεξιά και έτσι παρατηρείται αύξηση του μονοξειδίου του άνθρακα και του νερού, καθώς και μείωση του διοξειδίου του άνθρακα και του υδρογόνου. Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη υπολογίζεται, όπως και στην παράγραφο 6.3.1, σύμφωνα με την παρακάτω σχέση [42]:

$$LHV_{gas} = (30 \cdot CO + 25{,}7 \cdot H_2 + 85{,}4 \cdot CH_4) \cdot 4{,}2$$

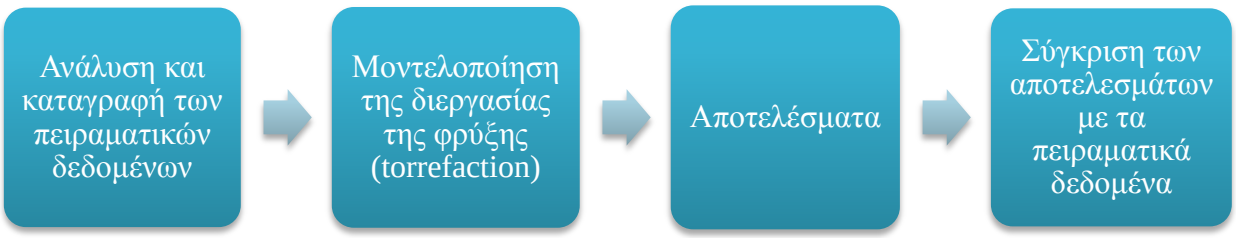
Συμπερασματικά, παρατηρείται αύξηση του μονοξειδίου του άνθρακα και μείωση του υδρογόνου. Έτσι, σύμφωνα με την παραπάνω σχέση, με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρούνται αυξημένες τιμές της κατώτερης θερμογόνου δύναμης, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 6.8.

Πίνακας 6.8: Κατώτερη θερμογόνος δύναμη του αερίου σύνθεσης σε υγρή βάση για διάφορες τιμές θερμοκρασίας.

Θερμοκρασία	T=600°C	T=700°C	T=800°C	T=900°C	T=1000°C
LHV kJ/Nm^3	5499,3	5791,5	5994,6	6096,7	6121,5

7 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΦΡΥΞΗΣ (TORREFACTION) ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

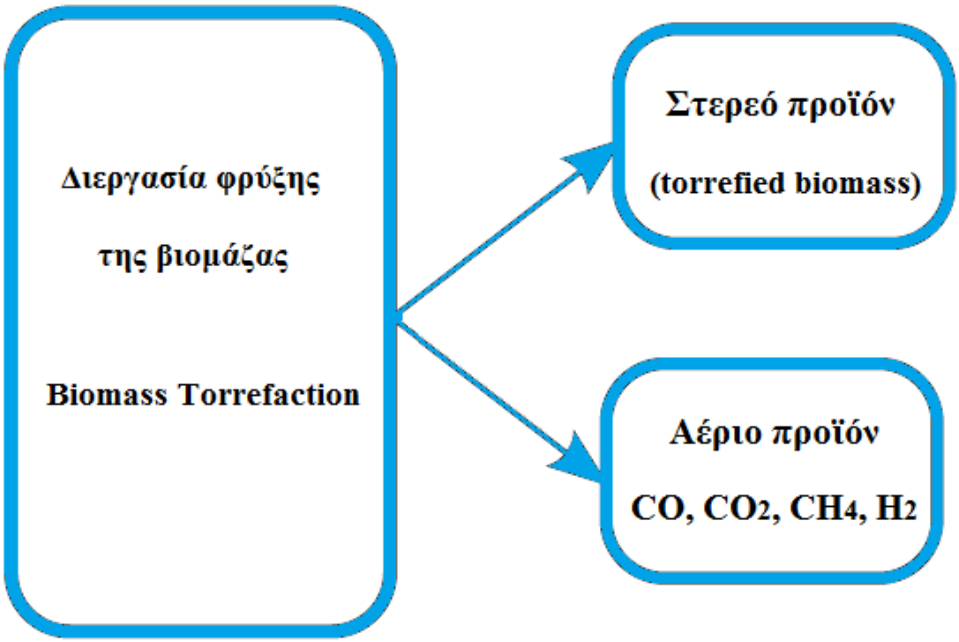
Για τη μοντελοποίηση της διεργασίας της φρύξης (torrefaction) ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 7.1.



Διάγραμμα 7.1: Βήματα για τη μοντελοποίηση της διεργασίας της φρύξης (torrefaction)

Αρχικά, είναι απαραίτητη η εύρεση επαρκών πειραματικών δεδομένων και η καταγραφή τους, ώστε να γίνει η ανάλυσή τους και η εύκολη εκπόνηση διαγραμμάτων και εξισώσεων στο πρόγραμμα του Excel. Έπειτα, ακολουθεί η μοντελοποίηση της διεργασίας αυτής σε λογισμικό μοντελοποίησης με τη βοήθεια των εν λόγω εξισώσεων που αφορούν τις ιδιότητες των προϊόντων της διεργασίας. Μετά, γίνεται η εκπόνηση των αποτελεσμάτων από την προσομοίωση της διεργασίας και, τέλος, γίνεται η σύγκρισή τους με πειραματικά δεδομένα για τα είδη βιομάζας που μελετήθηκαν.

Κατά τη διεργασία της φρύξης (torrefaction) παράγονται δύο προϊόντα, το στερεό εξανθράκωμα της βιομάζας και το αέριο προϊόν, που αποτελείται κυρίως από μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο και υδρογόνο, όπως παρατίθεται και παρακάτω στο Διάγραμμα 7.1.



Διάγραμμα 7.2: Προϊόντα της διεργασίας της φρύξης της βιομάζας (biomass torrefaction)

Η παραγωγή και η απόδοση των δύο αυτών συστατικών, του στερεού και του αέριου προϊόντος, εξαρτώνται από τη θερμοκρασία της αντίδρασης, από το χρόνο παραμονής και, τέλος, από τις ιδιότητες της ακατέργαστης βιομάζας που εκλέγονται από πειραματικά δεδομένα.

Η διεργασία της φρύξης (torrefaction) έχει μεγάλη επίδραση στις φυσικές και χημικές ιδιότητες του στερεού προϊόντος, κυρίως λόγω της απομάκρυνσης του οξυγόνου από την αρχική στερεή βιομάζα, με βασικό αποτέλεσμα την αύξηση της κατώτερης θερμογόνου δύναμης. Βασικό συμπέρασμα που αξίζει, λοιπόν, να σημειωθεί είναι πως ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην επιλογή των παραμέτρων της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής κατά τη διάρκεια της διεργασίας.

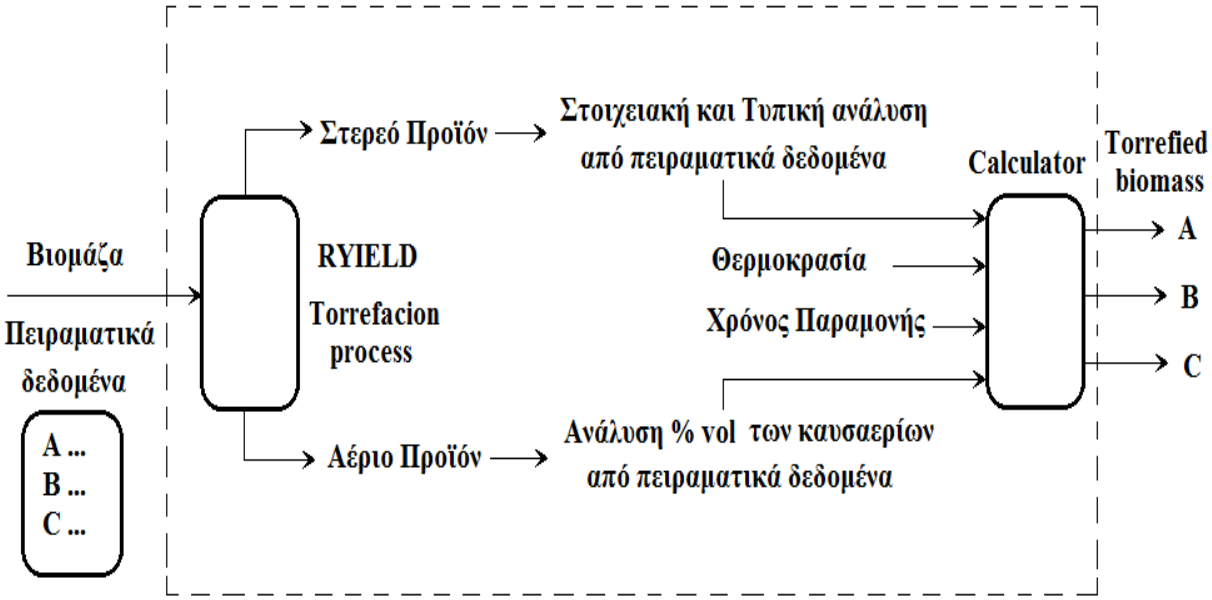
Αξίζει να γίνει αναφορά σε διάφορα είδη βιομάζας. Θα γίνει περαιτέρω καταγραφή τους και σύγκριση των διαφόρων συστατικών τους. Για τη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, έγινε εκτενής έρευνα για τα εξής υλικά: για την κατηγορία των δασικών προϊόντων μελετήθηκε το πριονίδι του πεύκου (pine sawdust). Για την κατηγορία των γεωργικών υπολειμμάτων μελετήθηκε το άχυρο (straw) και τέλος το καλαμπόκι (corn stover). Σε επόμενα κεφάλαια παρατίθενται πίνακες με τα πειραματικά δεδομένα που συλλέχθηκαν για τα τρία είδη βιομάζας που αναφέρθηκαν και διαγράμματα βάσει των δεδομένων αυτών.

7.1 Μοντελοποίηση της διεργασίας της φρύξης (torrefaction)

Αρχικά, για τη μοντελοποίηση της διεργασίας της φρύξης (torrefaction) είναι απαραίτητα τα πειραματικά δεδομένα για τη βιομάζα, όπως παρατίθενται και στο Διάγραμμα 7.3 με τις ονομασίες A, B, C για τα τρία είδη βιομάζας που μελετώνται.

Έπειτα, πραγματοποιείται η μοντελοποίηση της διεργασίας με τη βοήθεια του λογισμικού προσομοίωσης, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 7.3. Χρησιμοποιείται λοιπόν αντιδραστήρας τύπου Ryield (Non stoichiometric reactor based on known yield description), ο οποίος είναι ορισμένος σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία 25 °C και στον οποίο το καύσιμο αποσυντίθεται στα συστατικά του στοιχεία (C, H, O, N, S, Cl). Στον αντιδραστήρα αυτόν προβλέπονται και κάποια πιθανά προϊόντα που θα προκύψουν κατά την προσομοίωση του μοντέλου. Τα πιθανά αυτά προϊόντα είναι ένα στερεό προϊόν, καθώς και τα αέρια προϊόντα, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, και φαίνονται στο Διάγραμμα 7.2.

Σε πίνακες που παρατίθενται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ χρησιμοποιούνται τα πειραματικά δεδομένα για την τυπική και στοιχειακή ανάλυση του στερεού εξανθρακώματος της βιομάζας, καθώς και για την κατ' όγκο ανάλυση (% v/v) των αέριων προϊόντων της διεργασίας. Αυτά λοιπόν τα δεδομένα, σε συνδυασμό με το χρόνο παραμονής και τη θερμοκρασία της διεργασίας, χρησιμοποιήθηκαν για τη μοντελοποίηση της διεργασίας της φρύξης (torrefaction) της βιομάζας.



Διάγραμμα 7.3: Διάγραμμα της μοντελοποίησης της διεργασίας της φρύξης της βιομάζας

Η σύσταση του παραγόμενου προϊόντος μέσω της διεργασίας της φρύξης εξαρτάται από τις συνθήκες της θερμοκρασίας του και του χρόνου παραμονής του στον αντιδραστήρα. Έτσι, λοιπόν, ήταν δύσκολο να επιλυθεί αυτό το πρόβλημα χωρίς τη χρήση κάποιου μαθηματικού μοντέλου διαμέσου του οποίου θα υπολογίζονται με ακρίβεια τα προϊόντα της διεργασίας. Χρησιμοποιήθηκαν, λοιπόν, εμπειρικές σχέσεις για τον υπολογισμό τόσο του εξανθρακώματος της βιομάζας, όσο και των υπόλοιπων αέριων προϊόντων.

Έπειτα από εκτεταμένη μελέτη πολλών σε αριθμό άρθρων, τα οποία καταγράφονται στη σχετική βιβλιογραφία της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, για διάφορα είδη βιομάζας εξήχθησαν οι συντελεστές για τις εν λόγω εμπειρικές σχέσεις για την επίτευξη της προσομοίωσης της διεργασίας της φρύξης (torrefaction). Για τον προσδιορισμό της τελικής σύστασης του στερεού και του αέριου προϊόντος απαιτείται η γνώση της στοιχειακής και της τυπικής ανάλυσης αυτών.

Οι εμπειρικές σχέσεις που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των παραγόμενων προϊόντων δίνονται συναρτήσει της θερμοκρασίας μέσω μιας δευτεροβάθμιας εξίσωσης με την εξής μορφή:

$$X = \alpha \cdot T^2 + \beta \cdot T + \gamma$$

όπου T είναι η θερμοκρασία του αντιδραστήρα σε βαθμούς Celsius. Στην εν λόγω διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε μια πολυωνυμική έκφραση για την εξάρτηση των ιδιοτήτων που αναφέρθηκαν από τη θερμοκρασία, η οποία εξάγεται από πειραματικά δεδομένα. Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν είναι δευτέρας τάξης και στα σχετικά διαγράμματα που παρατίθενται παρακάτω φαίνονται τόσο οι εν λόγω εξισώσεις, όσο και το R^2 που εκφράζει το συντελεστή συσχέτισης. Έπειτα από αρκετές δοκιμές επετεύχθησαν τιμές κοντά στη μονάδα, που εκφράζει αρκετά καλή συσχέτιση. [46]

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθούν διάφορες αριθμητικές εκφράσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των παραμέτρων τόσο της στοιχειακής, όσο και της τυπικής ανάλυσης της βιομάζας μετά από τη διεργασία της φρύξης. Αρχικά, όσον αφορά στην περιεκτικότητα της βιομάζας σε θείο δεν υπάρχει σχετική βιβλιογραφία, καθώς υπάρχει πρώτον μια δυσκολία στη μέτρησή του και δεύτερον χαμηλό βιομηχανικό ενδιαφέρον. Έτσι, πρέπει να σημειωθεί η παραδοχή πως το σύνολο του θείου παραμένει στη στερεή βιομάζα. Επιπρόσθετα, σχετικά με την υγρασία (moisture), αξίζει να τονισθεί πως η μελέτη των πειραματικών δεδομένων που μελετήθηκαν έγινε απουσία της υγρασίας (moisture free).

Ακολουθούν οι αριθμητικές εκφράσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω, οι οποίες βασίζονται σε πειραματικά δεδομένα και χρησιμοποιούνται για την εκπόνηση των διαγραμμάτων. [46]

Για τη στοιχειακή ανάλυση οι εκφράσεις που ακολουθούν δείχνουν πως τα συστατικά της βιομάζας, που είναι ο άνθρακας, το οξυγόνο, το υδρογόνο και το άζωτο, εξαρτώνται από τη θερμοκρασία της διεργασίας.

- $$\frac{C_{solid}}{C_{raw}} = a_i \cdot T^2\left[{}^oC\right] + b_i \cdot T\left[{}^oC\right] + c_i$$
- $$\frac{O_{solid}}{O_{raw}} = g_i \cdot T^2\left[{}^oC\right] + h_i \cdot T\left[{}^oC\right] + i_i$$
- $$\frac{H_{solid}}{H_{raw}} = d_i \cdot T^2\left[{}^oC\right] + e_i \cdot T\left[{}^oC\right] + f_i$$
- $$\frac{N_{solid}}{N_{raw}} = j_i \cdot T^2\left[{}^oC\right] + k_i \cdot T\left[{}^oC\right] + l_i$$

Για την τυπική ανάλυση παρατηρείται στις αριθμητικές εκφράσεις που ακολουθούν πως η σταθερή μορφή του άνθρακα (Fixed Carbon), η πτητική ύλη (Volatiles Matter) και η τέφρα (Ash) εξαρτώνται από τη θερμοκρασία της διεργασίας.

- $$\frac{FC_{solid}}{FC_{raw}} = m_i \cdot T^2\left[{}^oC\right] + n_i \cdot T\left[{}^oC\right] + o_i$$
- $$\frac{VM_{solid}}{VM_{raw}} = p_i \cdot T^2\left[{}^oC\right] + q_i \cdot T\left[{}^oC\right] + r_i$$
- $$\frac{Ash_{solid}}{Ash_{raw}} = s_i \cdot T^2\left[{}^oC\right] + t_i \cdot T\left[{}^oC\right] + u_i$$

7.2 Ανάλυση και καταγραφή των πειραματικών δεδομένων

Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 7.1 στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας μελετήθηκαν τόσο δασικά, όσο και γεωργικά προϊόντα. Αυτά είναι το πεύκο, το άχυρο και το καλαμπόκι. Η μελέτη τους έγινε για τέσσερις θερμοκρασίες, δηλαδή 200 °C, 230 °C, 250 °C και 280 °C, καθώς επίσης και για μία και δύο ώρες χρόνου παραμονής. Τα συμπεράσματα από την καταγραφή των πειραματικών δεδομένων θα παρουσιασθούν στην παράγραφο 7.3 συγκεντρωτικά τόσο για το στερεό όσο και για το αέριο προϊόν της διεργασίας της φρύξης (torrefaction).

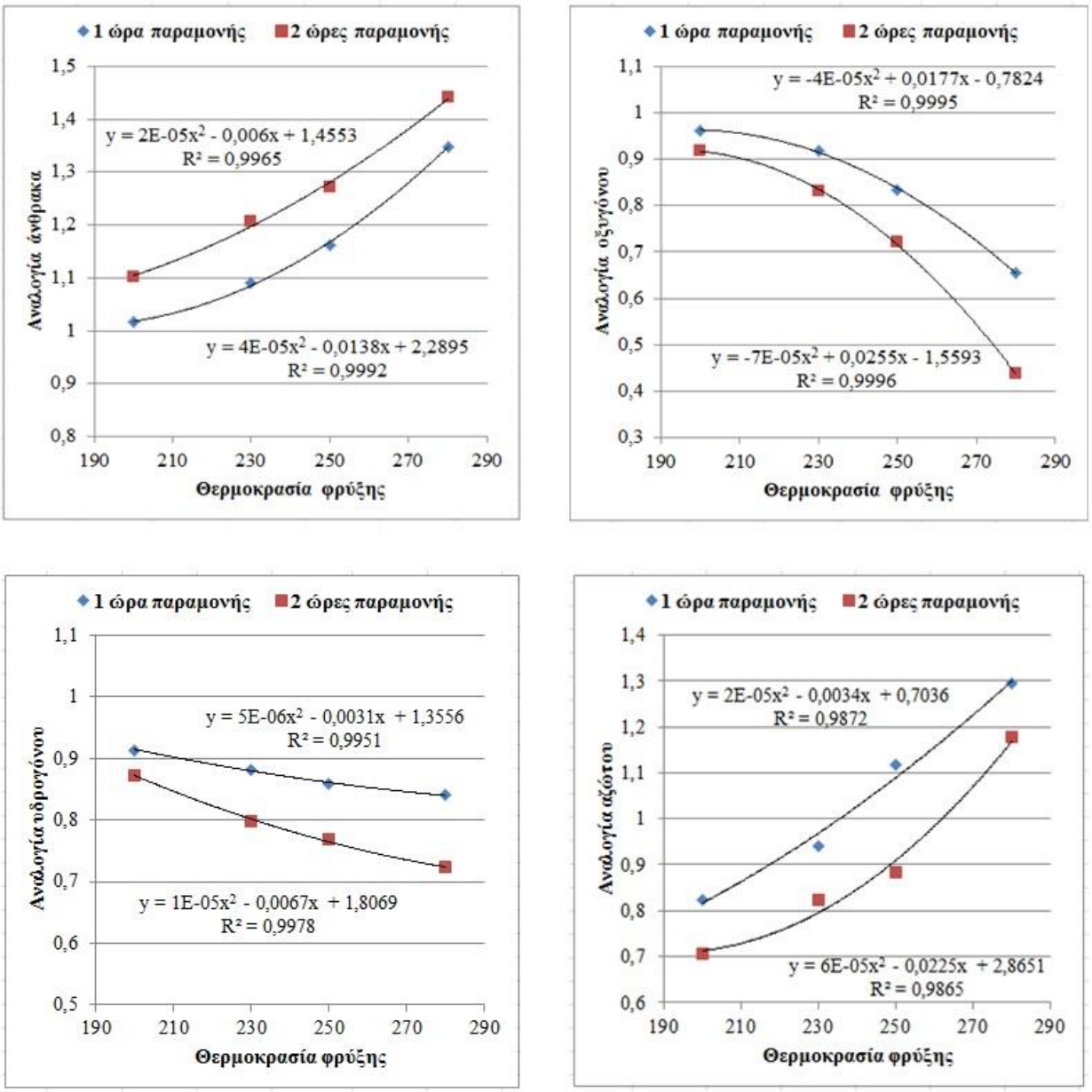
7.2.1 Ρινίσματα πεύκου

Τα ρινίσματα πεύκου (pine chips) υπάγονται στην κατηγορία των δασικών προϊόντων και η ανάλυσή τους έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Έπειτα λοιπόν από εκτενή έρευνα για το εν λόγω είδος βιομάζας, βρέθηκαν στοιχεία για τη στοιχειακή και τυπική ανάλυσή της καθώς και η σύσταση των στερεών και αέριων προϊόντων της διεργασίας. Αξίζει να σημειωθεί πως για τη διεργασία της φρύξης (torrefaction), σημαντικές παράμετροι είναι ο χρόνος παραμονής και η θερμοκρασία της διεργασίας. Ακολούθως παρατίθενται διαγράμματα στα οποία καταγράφονται οι εξισώσεις τόσο για τη στοιχειακή, όσο και για την τυπική ανάλυση τα οποία αποτελούν σημαντικά μεγέθη για την ανάλυσή μας. [47], [51] Στην Εικόνα 7.1 φαίνονται οι αλλαγές που υφίσταται το υλικό για διάφορες θερμοκρασίες της διεργασίας.

Εικόνα 7.1: Αλλαγές που υφίσταται το πεύκο κατά τη διάρκεια της διεργασίας της φρύξης 1)Αρχικό 2) 200 °C 3) 230 °C 4) 250 °C 5) 280 °C [47]

Στοιχειακή ανάλυση του στερεού προϊόντος

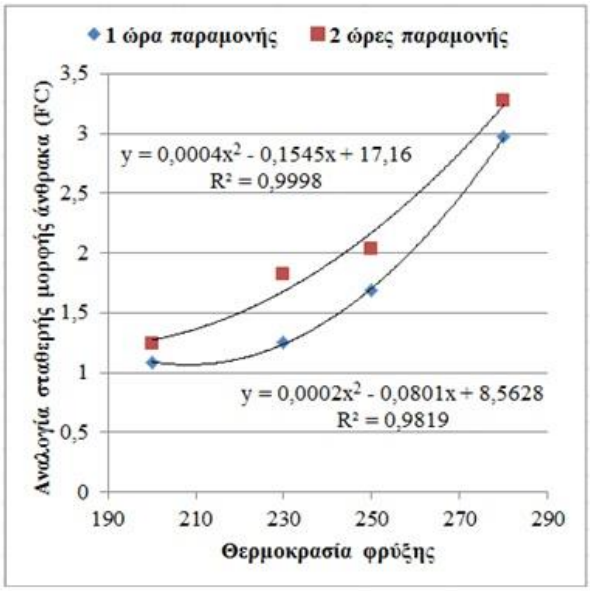
Στην ενότητα αυτή παρατίθενται τα διαγράμματα της στοιχειακής ανάλυσης του πεύκου. Τα διαγράμματα αφορούν στα στοιχεία του άνθρακα, του οξυγόνου, του υδρογόνου και του αζώτου και τα πλαίσια της μελέτης αφορούν στις θερμοκρασίες 200 °C, 230 °C, 250 °C και 280 °C, καθώς και στους χρόνους παραμονής μίας και δύο ωρών.

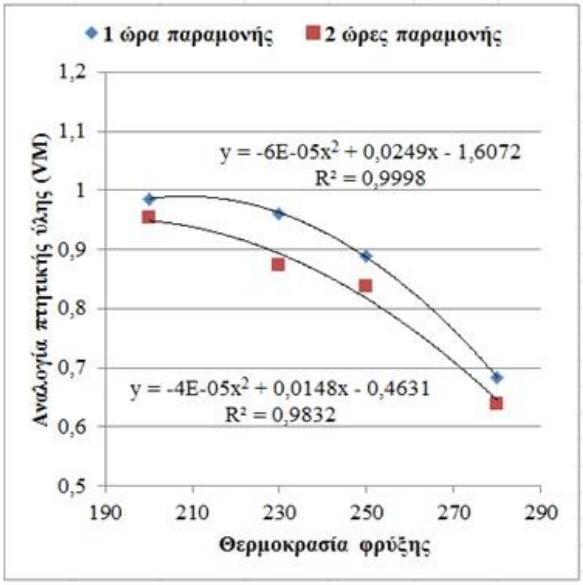


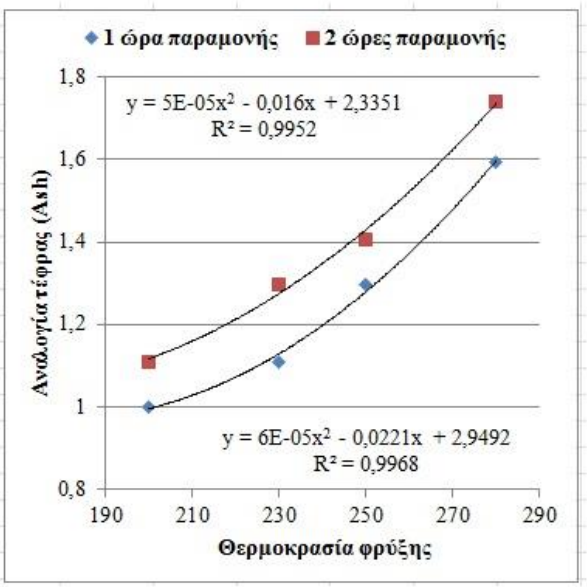
Διάγραμμα 7.4: Στοιχειακή ανάλυση του στερεού προϊόντος για τα ρινίσματα του πεύκου 1)Αναλογία άνθρακα 2) Αναλογία οξυγόνου 3) Αναλογία υδρογόνου 4) Αναλογία αζώτου.

Τυπική Ανάλυση του στερεού προϊόντος

Στην ενότητα αυτή παρατίθενται τα διαγράμματα της τυπικής ανάλυσης του πεύκου. Τα διαγράμματα παρουσιάζουν τη σταθερή μορφή του άνθρακα (Fixed Carbon), την πτητική ύλη (Volatile Matter) και την τέφρα (Ash) και τα πλαίσια της μελέτης αφορούν στις θερμοκρασίες 200 °C, 230 °C, 250 °C και 280 °C, καθώς και στους χρόνους παραμονής μίας και δύο ωρών.







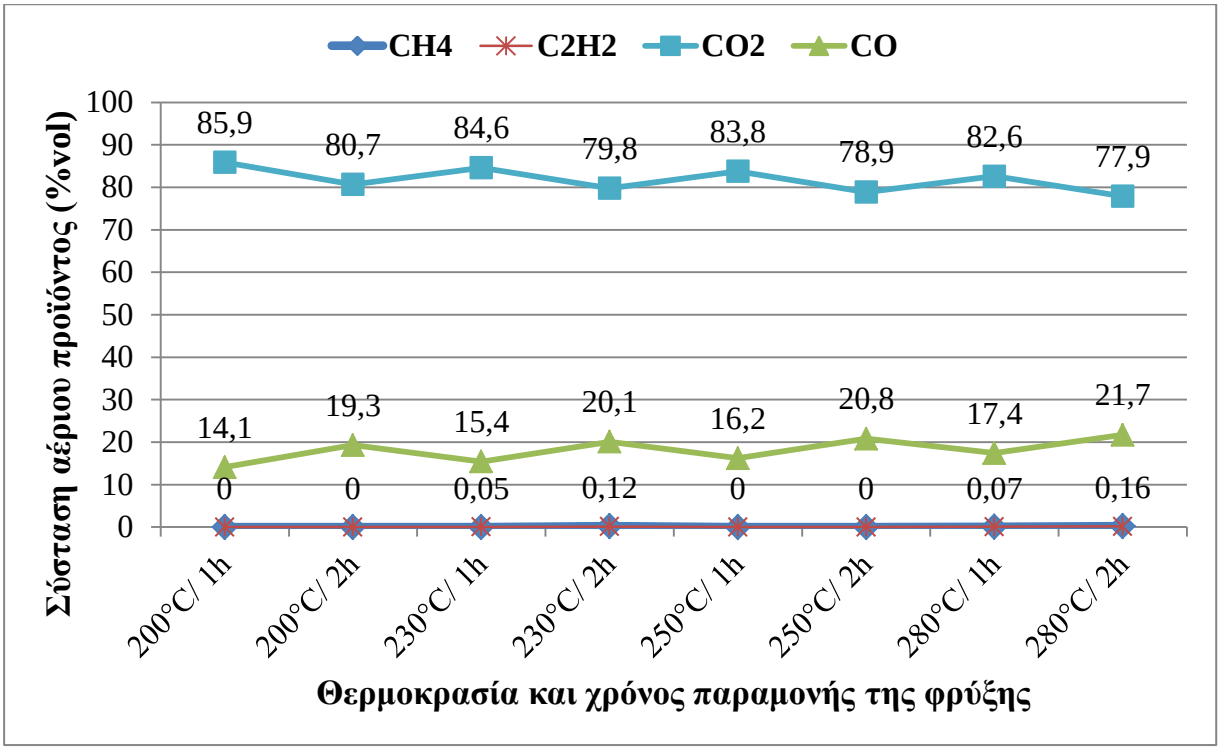
Διάγραμμα 7.5: Τυπική ανάλυση του στερεού προϊόντος για τα ρινίσματα του πεύκου 1)Αναλογία στερεής μορφής άνθρακα 2) Αναλογία πτητικής ύλης 3) Αναλογία τέφρας.

Όσον αφορά στη στοιχειακή ανάλυση του στερεού προϊόντος, αξίζει να σημειωθεί πως το περιεχόμενο σε άνθρακα αυξάνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και μεγαλύτερους χρόνους παραμονής.

Σχετικά με την τυπική ανάλυση του στερεού προϊόντος, από τα αντίστοιχα διαγράμματα είναι φανερό πως η σταθερή μορφή του άνθρακα (FC) αυξάνεται καθώς μειώνεται η πτητική του ύλη (VM).

Σύσταση του αέριου προϊόντος

Στο Διάγραμμα 7.6 απεικονίζονται τα διάφορα συστατικά του αέριου προϊόντος συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής της διεργασίας. Τα βασικά προϊόντα που παράγονται κατά τη διεργασία της φρύξης είναι το διοξείδιο και το μονοξείδιο του άνθρακα και ίχνη μεθανίου και αιθανίου. Παρατηρείται μια αύξηση του μεθανίου, του αιθανίου καθώς και του μονοξειδίου του άνθρακα ενώ υπάρχει μια σημαντική μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα. [49], [50]



Διάγραμμα 7.6: Σύσταση αέριου προϊόντος των ρινισμάτων του πεύκου

7.2.2 Άχυρο

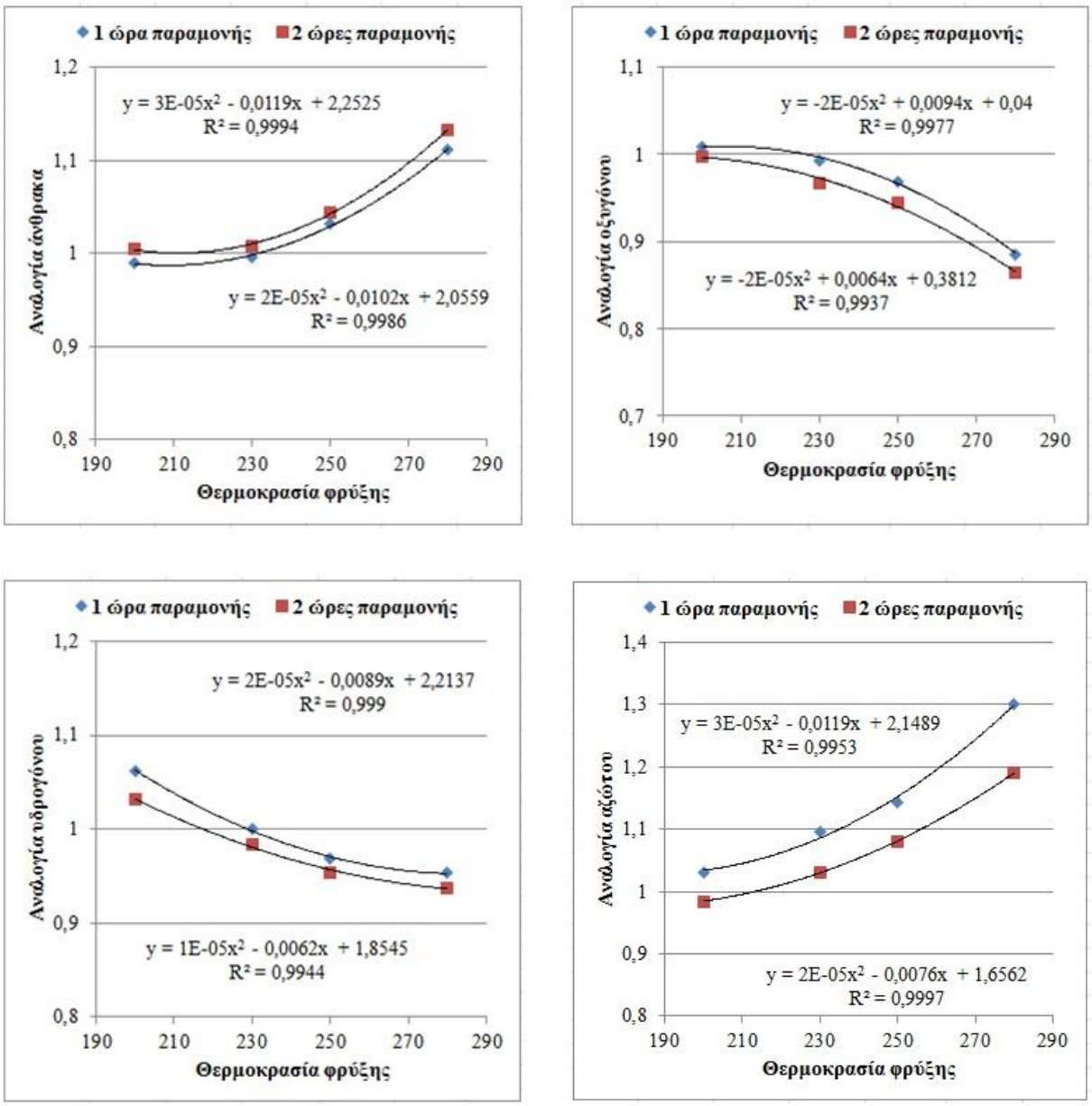
Το άχυρο (straw) υπάγεται στην κατηγορία των γεωργικών υπολειμμάτων και η ανάλυσή του έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Ύστερα λοιπόν από εκτενή έρευνα για το εν λόγω είδος βιομάζας, βρέθηκαν στοιχεία για τη στοιχειακή και τυπική ανάλυσή της καθώς και η σύσταση των στερεών και αέριων προϊόντων της διεργασίας. Αξίζει να σημειωθεί πως για τη διεργασία της φρύξης (torrefaction), σημαντικές παράμετροι είναι ο χρόνος παραμονής και η θερμοκρασία της διεργασίας. Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ παρατίθεται ο πίνακας στον οποίο καταγράφονται κάποια σημαντικά μεγέθη για την ανάλυση που πραγματοποιήθηκε. [49], [50]

Ακολούθως αξίζει να παρατεθούν τα παρακάτω διαγράμματα που ήταν απαραίτητα για τη διεξαγωγή των εξισώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την επίτευξη της μοντελοποίησης της διεργασίας της φρύξης. Μέσω των εξισώσεων αυτών έγινε δυνατός ο προσδιορισμός της στοιχειακής και της τυπικής ανάλυσης του στερεού προϊόντος της διεργασίας της φρύξης (torrefaction) καθώς και της ανάλυσης του αέριου προϊόντος της εν λόγω διεργασίας. Στην Εικόνα 7.2 φαίνονται οι αλλαγές που υφίσταται το υλικό για διάφορες θερμοκρασίες της διεργασίας.

Εικόνα 7.2: Αλλαγές που υφίσταται το άχυρο κατά τη διάρκεια της διεργασίας της φρύξης 1)Αρχικό 2) 200 °C 3) 230 °C 4) 250 °C 5) 280 °C [48]

Στοιχειακή ανάλυση του στερεού προϊόντος

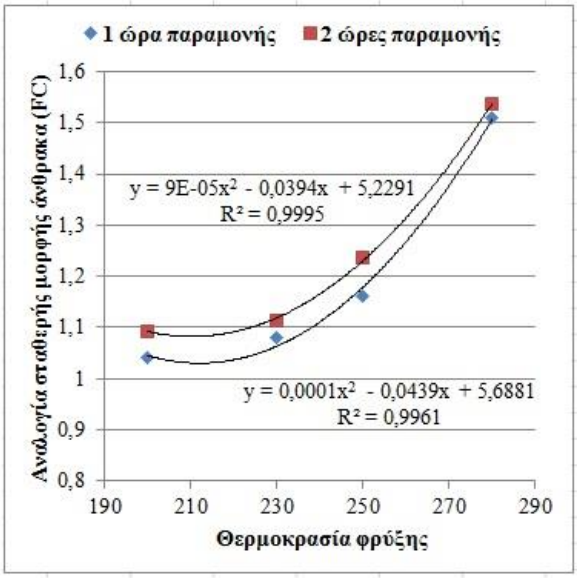
Στην ενότητα αυτή παρατίθενται τα διαγράμματα της στοιχειακής ανάλυσης του άχυρου. Τα διαγράμματα αφορούν στα στοιχεία του άνθρακα, του οξυγόνου, του υδρογόνου και του αζώτου και τα πλαίσια της μελέτης αφορούν στις θερμοκρασίες 200 °C, 230 °C, 250 °C και 280 °C, καθώς και στους χρόνους παραμονής μίας και δύο ωρών.

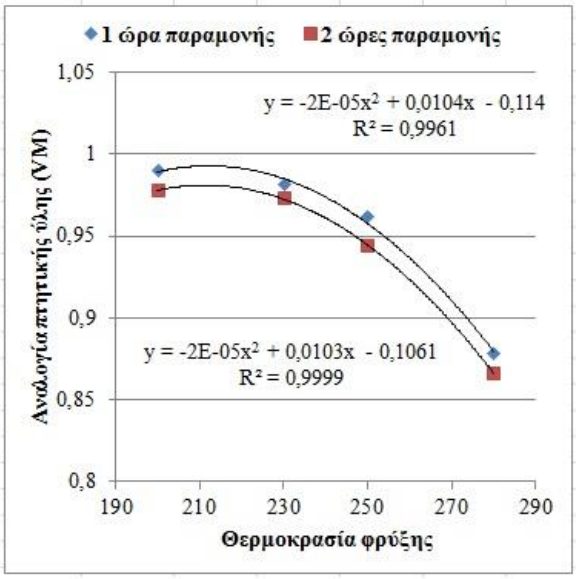


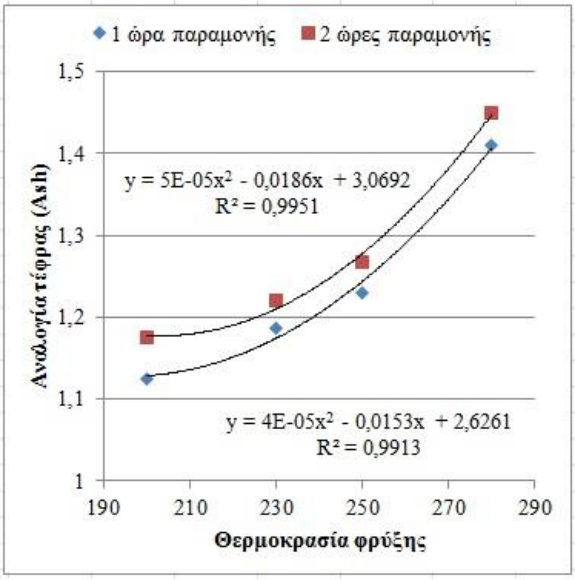
Διάγραμμα 7.7: Στοιχειακή ανάλυση του στερεού προϊόντος για το άχυρο 1) Αναλογία άνθρακα, 2) Αναλογία οξυγόνου, 3) Αναλογία υδρογόνου, 4) Αναλογία αζώτου.

Τυπική Ανάλυση του στερεού προϊόντος

Στην ενότητα αυτή παρατίθενται τα διαγράμματα της τυπικής ανάλυσης του άχυρου. Τα διαγράμματα παρουσιάζουν τη σταθερή μορφή του άνθρακα (Fixed Carbon), την πτητική ύλη (Volatile Matter) και την τέφρα (Ash) και τα πλαίσια της μελέτης αφορούν στις θερμοκρασίες 200 °C, 230 °C, 250 °C και 280 °C, καθώς και στους χρόνους παραμονής μίας και δύο ωρών.







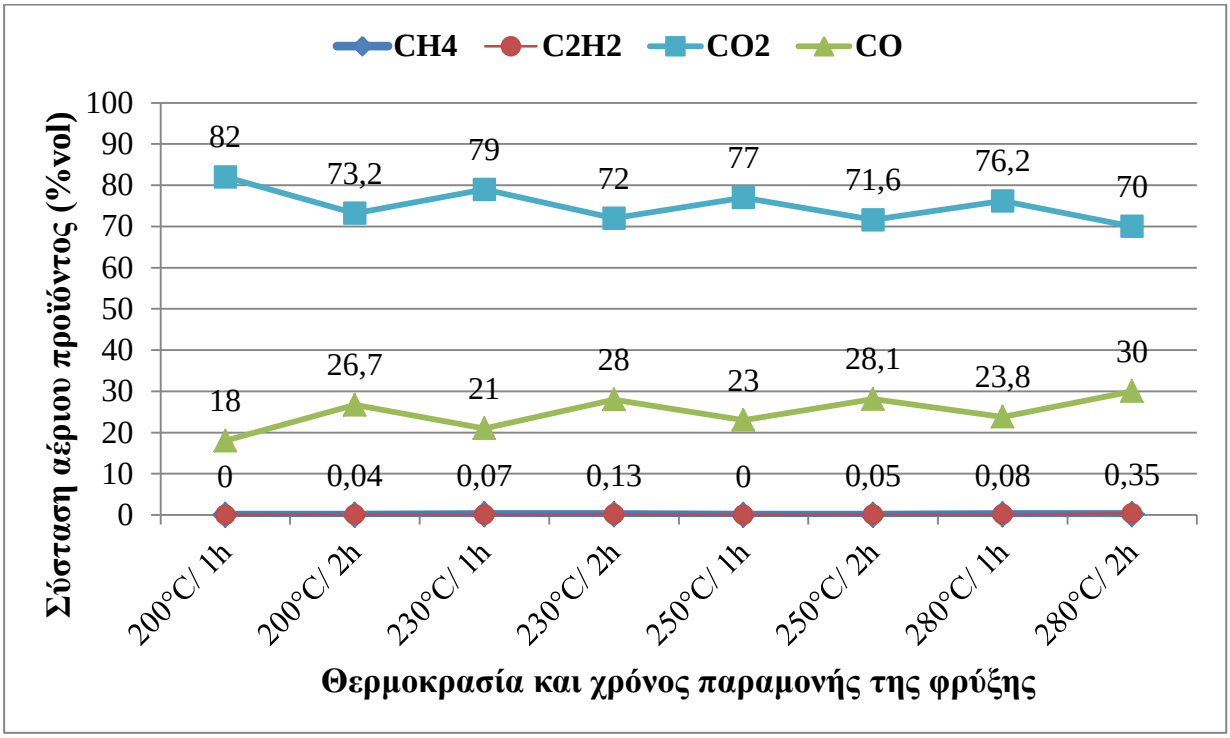
Διάγραμμα 7.8: Τυπική ανάλυση του στερεού προϊόντος για το άχυρο 1) Αναλογία στερεής μορφής άνθρακα, 2) Αναλογία πτητικής ύλης, 3) Αναλογία τέφρας.

Όσον αφορά στη στοιχειακή ανάλυση του στερεού προϊόντος, αξίζει να σημειωθεί πως το περιεχόμενο σε άνθρακα αυξάνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και μεγαλύτερους χρόνους παραμονής.

Σχετικά με την τυπική ανάλυση του στερεού προϊόντος, από τα αντίστοιχα διαγράμματα είναι φανερό πως η σταθερή μορφή του άνθρακα (FC) αυξάνεται καθώς μειώνεται η πτητική του ύλη (VM).

Σύσταση του αέριου προϊόντος

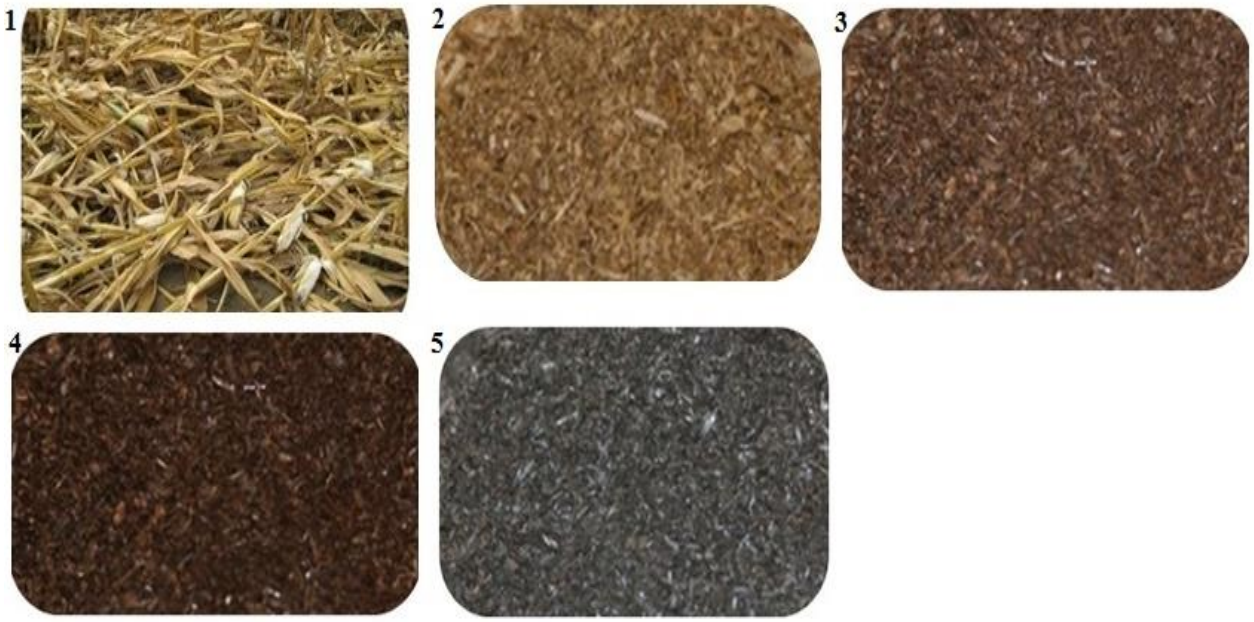
Στο Διάγραμμα 7.9 απεικονίζονται τα διάφορα συστατικά του αέριου προϊόντος συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής της διεργασίας. Τα βασικά προϊόντα που παράγονται κατά τη διεργασία της φρύξης είναι το διοξείδιο και το μονοξείδιο του άνθρακα και ίχνη μεθανίου και αιθανίου. Παρατηρείται μια αύξηση του μεθανίου, του αιθανίου καθώς και του μονοξειδίου του άνθρακα ενώ υπάρχει μια σημαντική μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα. [49], [50]



Διάγραμμα 7.9: Σύσταση αέριου προϊόντος του άχυρου

7.2.3 Υπολείμματα καλαμποκιού

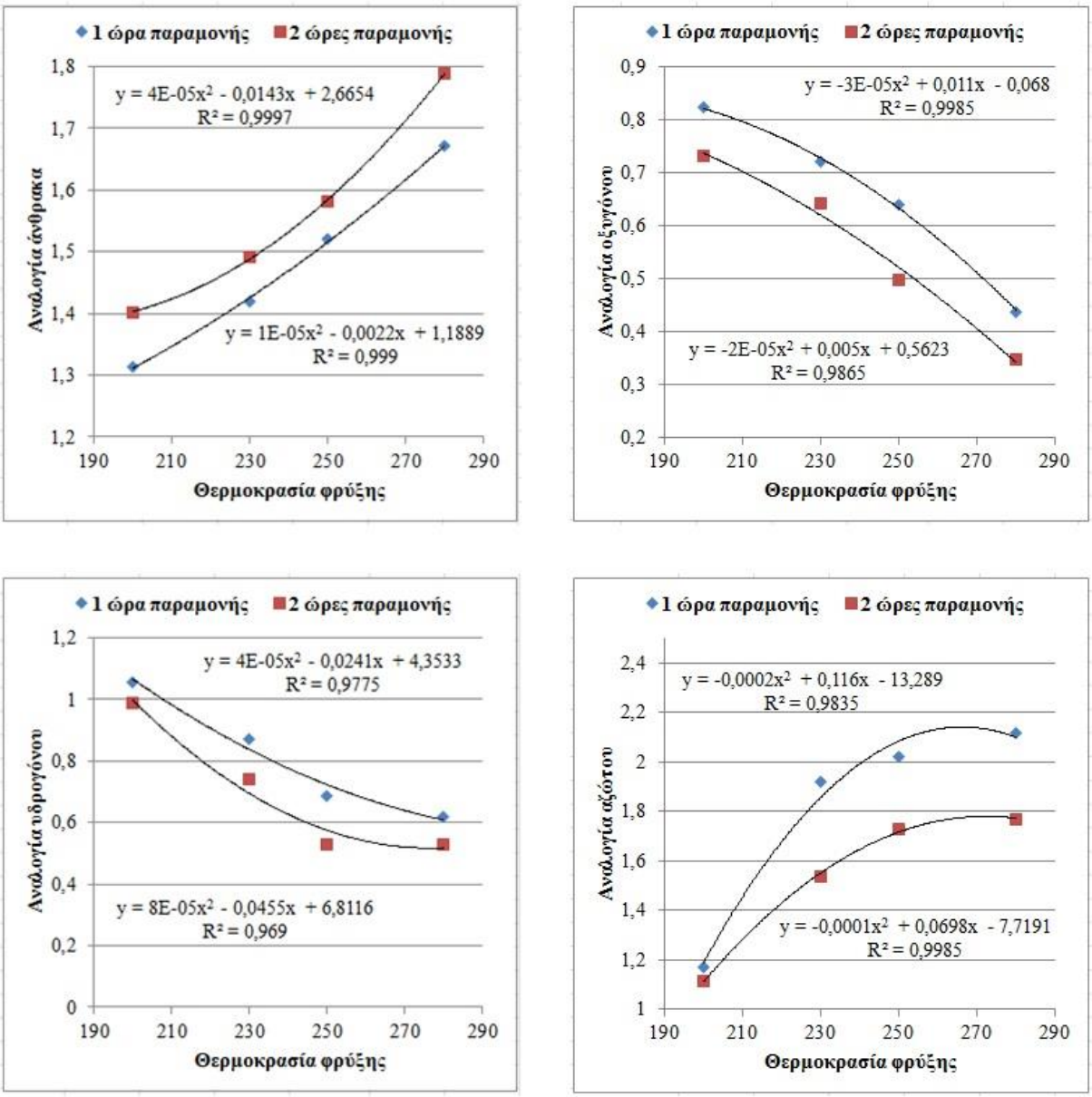
Τα υπολείμματα καλαμποκιού (corn stover) υπάγονται στην κατηγορία των γεωργικών υπολειμμάτων και η ανάλυσή τους παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Ύστερα λοιπόν από εκτενή έρευνα για το εν λόγω είδος βιομάζας, βρέθηκαν στοιχεία για τη στοιχειακή και τυπική ανάλυσή της καθώς και η σύσταση των στερεών και αέριων προϊόντων της διεργασίας. Ακολούθως αξίζει να παρατεθούν τα παρακάτω διαγράμματα που ήταν απαραίτητα για τη διεξαγωγή των εξισώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την επίτευξη της μοντελοποίησης της διεργασίας της φρύξης, όπου σημαντικές παράμετροι είναι ο χρόνος παραμονής και η θερμοκρασία.. Μέσω των εξισώσεων αυτών έγινε δυνατός ο προσδιορισμός της στοιχειακής και της τυπικής ανάλυσης του στερεού προϊόντος της διεργασίας της φρύξης (torrefaction) καθώς και της ανάλυσης του αέριου προϊόντος της εν λόγω διεργασίας. Στην Εικόνα 7.3 φαίνονται οι αλλαγές που υφίσταται το υλικό για διάφορες θερμοκρασίες της διεργασίας. [52]



Εικόνα 7.3: Αλλαγές που υφίσταται το καλαμπόκι κατά τη διάρκεια της διεργασίας της φρύξης 1) Αρχικό 2) 200 °C 3) 230 °C 4) 250 °C 5) 280 °C [53]

Στοιχειακή ανάλυση του στερεού προϊόντος

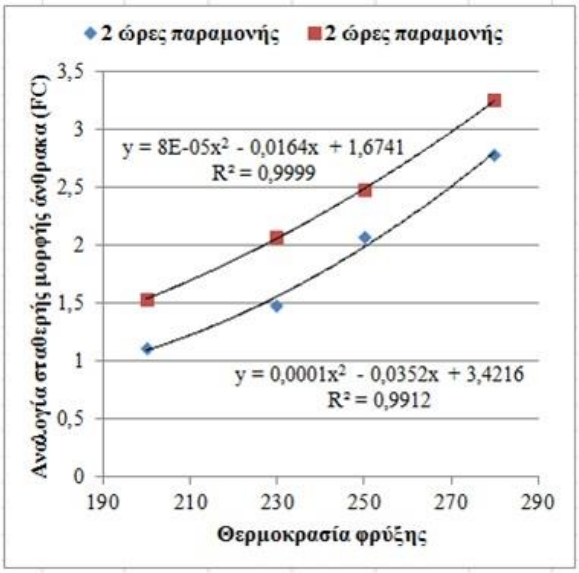
Στην ενότητα αυτή παρατίθενται τα διαγράμματα της στοιχειακής ανάλυσης του καλαμποκιού. Τα διαγράμματα παρουσιάζουν τα στοιχεία του άνθρακα, του οξυγόνου, του υδρογόνου και του αζώτου και τα πλαίσια της μελέτης αφορούν στις θερμοκρασίες 200 °C, 230 °C, 250 °C και 280 °C, καθώς και στους χρόνους παραμονής μίας και δύο ωρών.

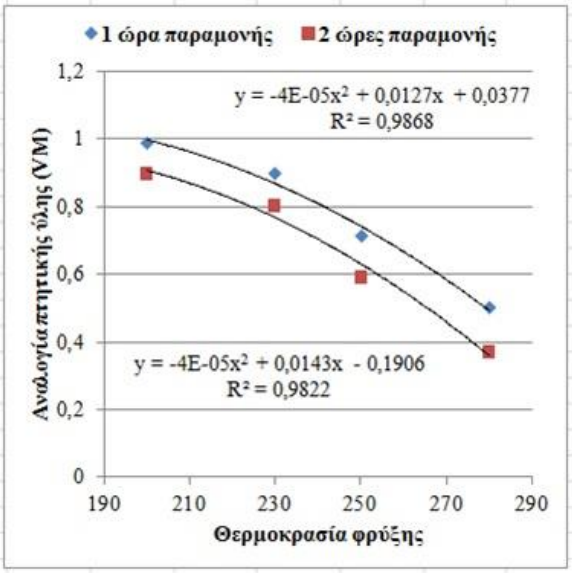


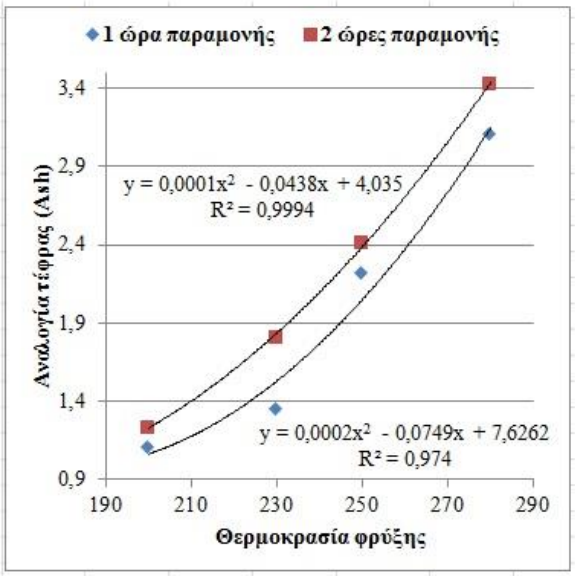
Διάγραμμα 7.10: Στοιχειακή ανάλυση του στερεού προϊόντος για τα υπολείμματα του καλαμποκιού 1) Αναλογία άνθρακα, 2) Αναλογία οξυγόνου, 3) Αναλογία υδρογόνου, 4) Αναλογία αζώτου.

Τυπική Ανάλυση του στερεού προϊόντος

Στην ενότητα αυτή παρατίθενται τα διαγράμματα της τυπικής ανάλυσης του καλαμποκιού. Τα διαγράμματα παρουσιάζουν τη σταθερή μορφή του άνθρακα (Fixed Carbon), την πτητική ύλη (Volatile Matter) και την τέφρα (Ash) και τα πλαίσια της μελέτης αφορούν στις θερμοκρασίες 200 °C, 230 °C, 250 °C και 280 °C, καθώς και στους χρόνους παραμονής μίας και δύο ωρών.







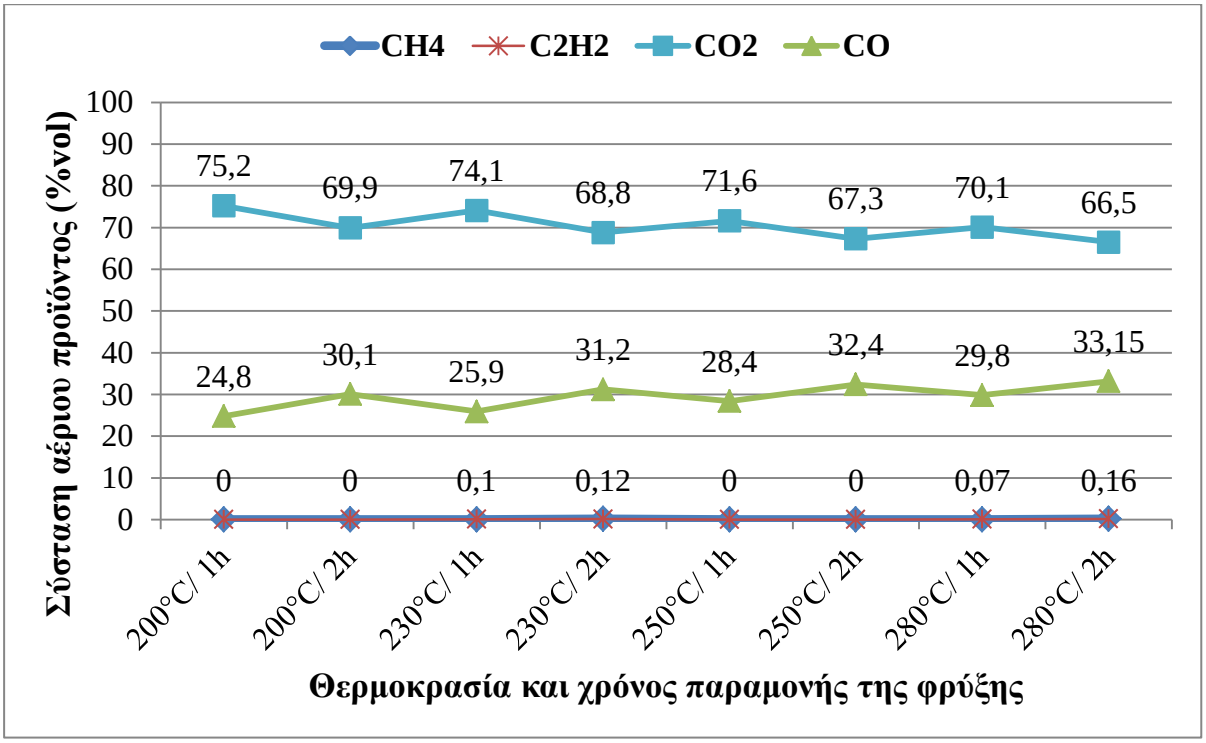
Διάγραμμα 7.11: Τυπική ανάλυση του στερεού προϊόντος για τα υπολείμματα του καλαμποκιού 1)Αναλογία στερεής μορφής άνθρακα, 2) Αναλογία πτητικής ύλης, 3) Αναλογία τέφρας.

Όσον αφορά στη στοιχειακή ανάλυση του στερεού προϊόντος, αξίζει να σημειωθεί πως το περιεχόμενο σε άνθρακα αυξάνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και μεγαλύτερους χρόνους παραμονής.

Σχετικά με την τυπική ανάλυση του στερεού προϊόντος, από τα αντίστοιχα διαγράμματα είναι φανερό πως η σταθερή μορφή του άνθρακα (FC) αυξάνεται καθώς μειώνεται η πτητική του ύλη (VM).

Σύσταση του αέριου προϊόντος

Στο Διάγραμμα 7.12 απεικονίζονται τα διάφορα συστατικά του αέριου προϊόντος συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής της διεργασίας. Τα βασικά προϊόντα που παράγονται κατά τη διεργασία της φρύξης είναι το διοξείδιο και το μονοξείδιο του άνθρακα και ίχνη μεθανίου και αιθανίου. Παρατηρείται μια αύξηση του μεθανίου, του αιθανίου καθώς και του μονοξειδίου του άνθρακα ενώ υπάρχει μια σημαντική μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα. [52], [53]

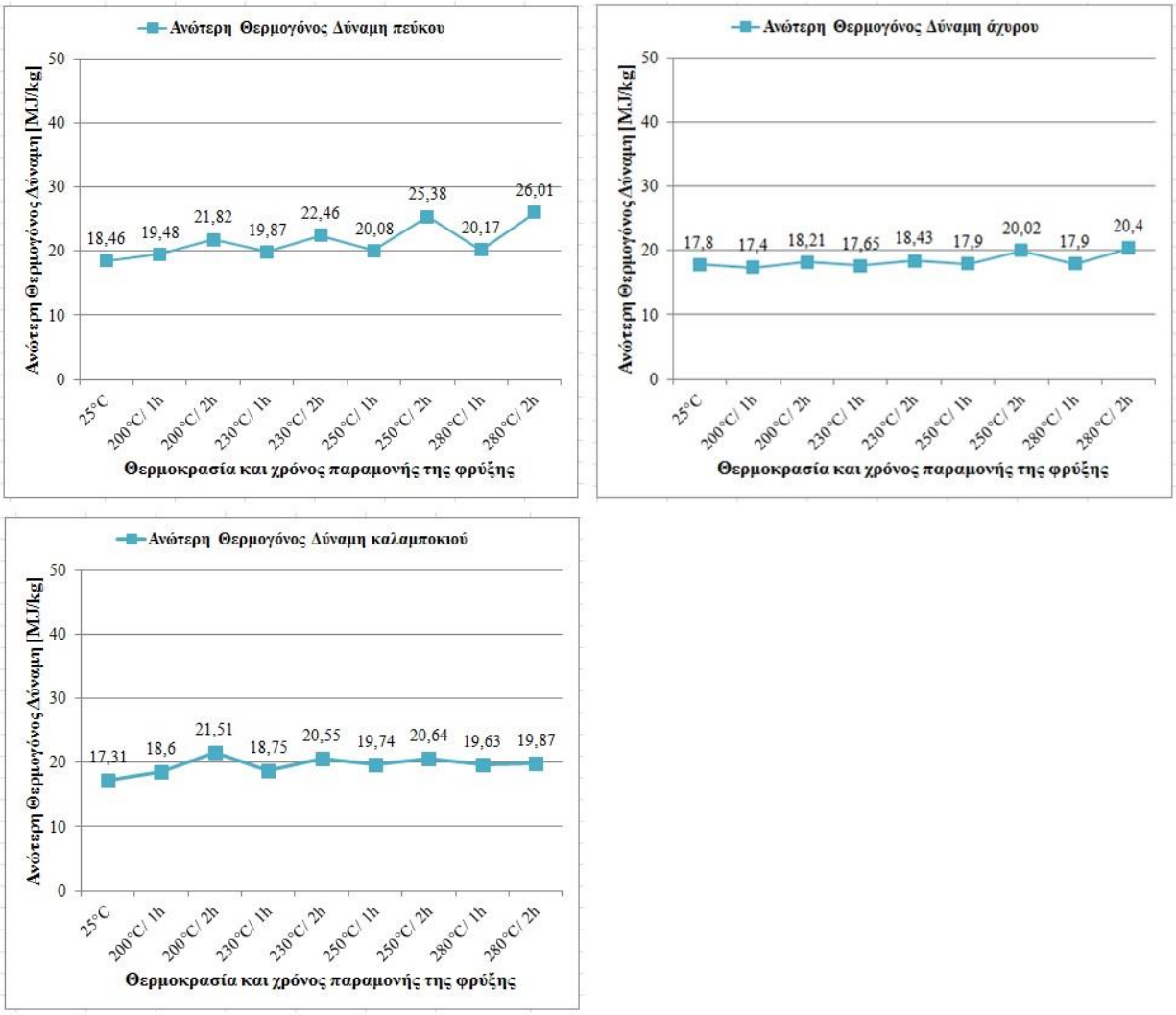


Διάγραμμα 7.12: Σύσταση αέριου προϊόντος των υπολειμμάτων του καλαμποκιού

7.3 Συμπεράσματα από την ανάλυση του στερεού και του αέριου προϊόντος

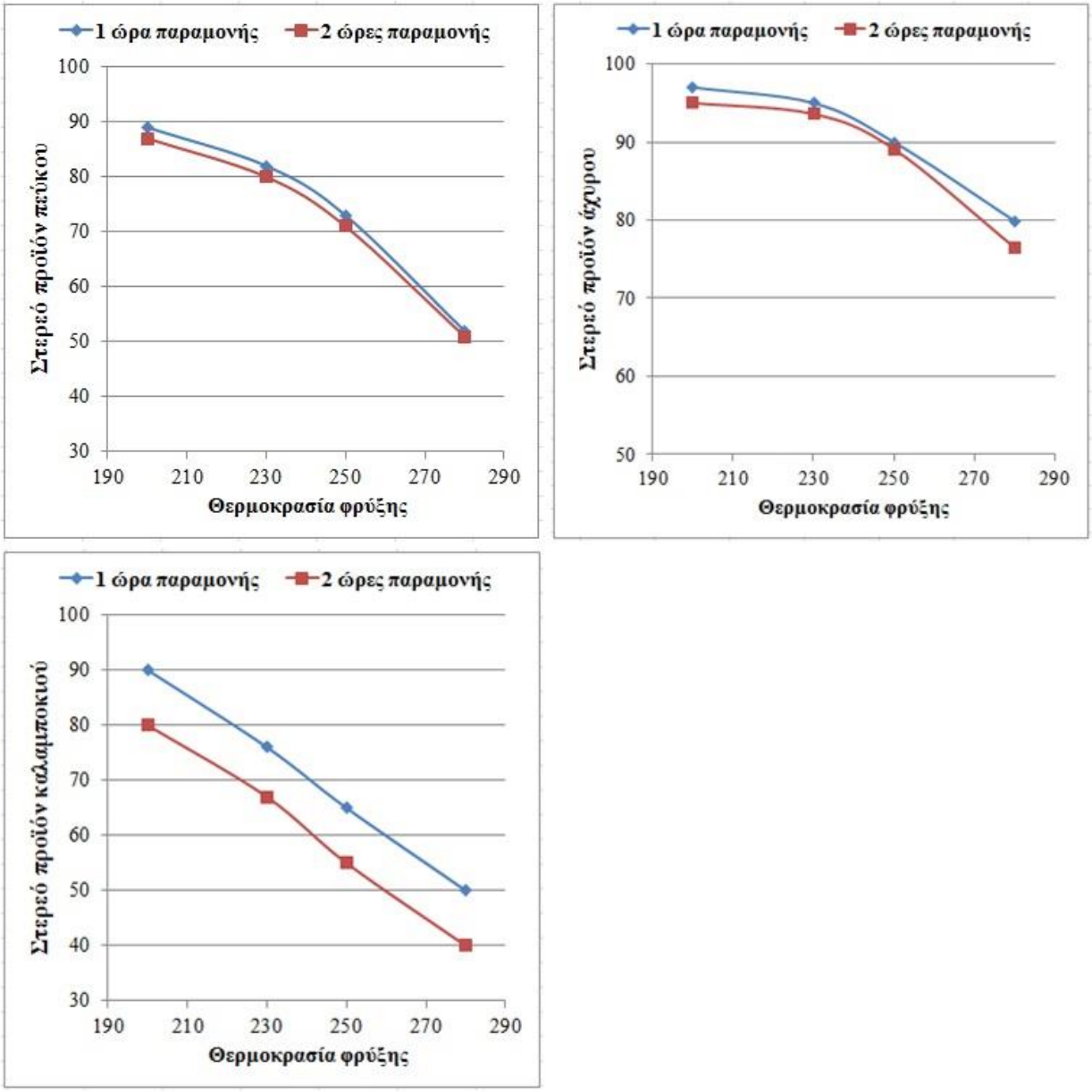
Στην ενότητα αυτή θα παρατεθούν τα συμπεράσματα της μελέτης που έγινε στις προηγούμενες παραγράφους του εν λόγω κεφαλαίου. Αξίζει να τονισθεί πως μελετήθηκαν τρία είδη βιομάζας που ανήκουν σε δασικά και γεωργικά προϊόντα. Παρατηρώντας τα αποτελέσματά τους, βλέπει κανείς μια παρόμοια συμπεριφορά τόσο στο στερεό, όσο και στο αέριο προϊόν, τα οποία παράγονται κατά τη διεργασία της φρύξης (torrefaction). Συνεπώς, παρακάτω θα παρατεθούν κάποια συγκεντρωτικά συμπεράσματα που αφορούν και στα τρία είδη βιομάζας.

Το βασικό πλεονέκτημα της διεργασίας της φρύξης (torrefaction) είναι η σημαντική αύξηση της θερμογόνου δύναμης του στερεού προϊόντος. Αξίζει, λοιπόν, να σημειωθεί πως παρατηρείται μια αύξηση της ανώτερης θερμογόνου δύναμης (High Heating Value) τόσο σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όσο και σε υψηλότερους χρόνους παραμονής. Οι τιμές της θερμογόνου δύναμης παρατίθενται σε πίνακες στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ και στο Διάγραμμα 7.13, όπου φαίνεται η εν λόγω αύξησή της με την αύξηση της θερμοκρασίας. [47], [50], [52]



Διάγραμμα 7.13: Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη 1)Ρινίσματα πεύκου, 2) Άχυρο, 3) Υπολείμματα καλαμποκιού

Επιπρόσθετα, ένα αναμενόμενο συμπέρασμα είναι η μείωση του στερεού προϊόντος τόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας της διεργασίας της φρύξης, όσο και με την αύξηση του χρόνου παραμονής, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 7.14. Με τη μείωση του στερεού προϊόντος υπάρχει και ταυτόχρονη αύξηση του αέριου προϊόντος, όπως φαίνεται και από τους σχετικούς πίνακες στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ για το κάθε είδος βιομάζας. [47], [50], [52]



Διάγραμμα 7.14: Πορεία του στερεού προϊόντος (solid yield) για τα τρία είδη βιομάζας 1)Ρινίσματα πεύκου, 2) Άχυρο, 3) Υπολείμματα καλαμποκιού

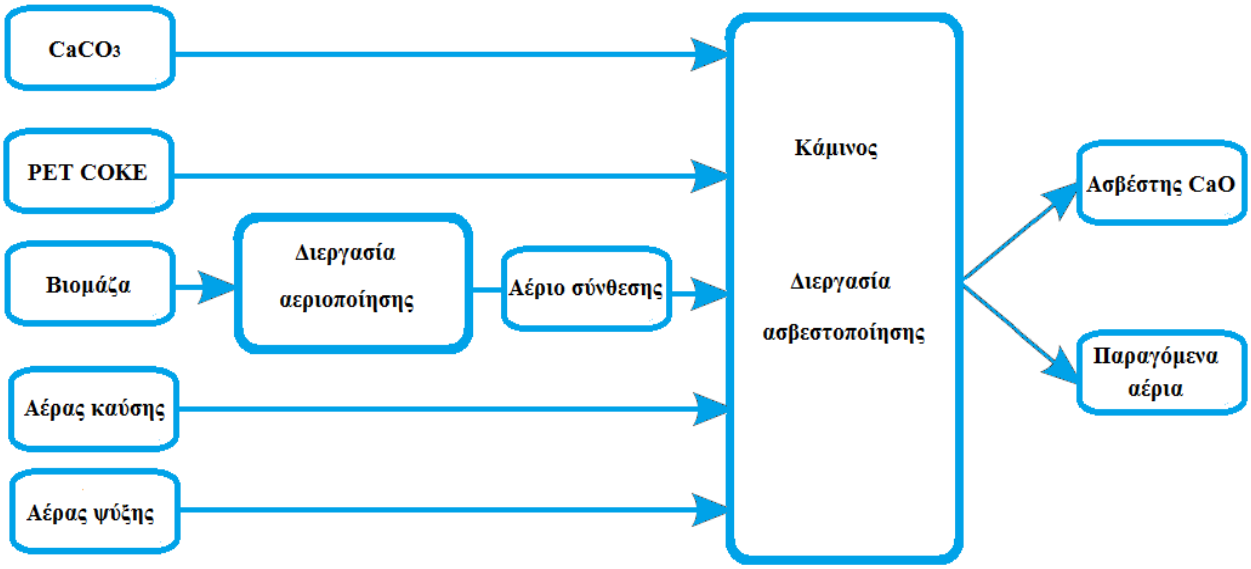
Η πτητική ύλη (VM) μειώνεται και η σταθερή μορφή άνθρακα αυξάνεται (FC), καθώς η θερμοκρασία της διεργασίας αυξάνεται. Επίσης, το περιεχόμενο σε άνθρακα αυξάνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες διεργασίας.

Σχετικά με το αέριο προϊόν που παράγεται κατά τη διεργασία της φρύξης (torrefaction), οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν την παραγωγή του μονοξειδίου του άνθρακα (CO), του μεθανίου (CH_4) και του αιθανίου (C_2H_6), ενώ το περιεχόμενο του διοξειδίου του άνθρακα μειώνεται (CO_2). Επίσης, μεγαλύτερος χρόνος παραμονής παρουσιάζει παρόμοια αποτελέσματα με αυτά της υψηλότερης θερμοκρασία για τη σύσταση του αέριου προϊόντος.

8 ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗ ΤΗΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΕ ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΙΑ

Η βιομάζα είναι η πιο πολλά υποσχόμενη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών τόσο σε μικρές, όσο και σε μεγάλες παραγωγικές μονάδες. Ιδιαίτερα μεγάλη χρήση βρίσκει σε βιομηχανίες εντάσεως ενέργειας στις οποίες οι εκπεμπόμενοι ρύποι και κυρίως το διοξείδιο του άνθρακα είναι αυξημένοι. Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία έγινε η μοντελοποίηση της αεριοποίησης της βιομάζας και χρήση αυτής σε μια τυπική βιομηχανία παραγωγής ασβέστη.

Η μοντελοποίηση της αεριοποίησης της βιομάζας αναλύθηκε εκτενώς στο 6° Κεφάλαιο και στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα αναλυθεί με λεπτομέρεια το ολοκληρωμένο σύστημα αεριοποίησης της βιομάζας σε μια τυπική ασβεστοποιία. Το ολοκληρωμένο σύστημα (integrated system) είναι στην ουσία η μερική ή και η ολική αντικατάσταση του πετρελαϊκού κωκ με τη βιομάζα. Στο Διάγραμμα 8.1 φαίνεται το διάγραμμα ροής του ολοκληρωμένου συστήματος που αναφέρθηκε παραπάνω. Στο ολοκληρωμένο αυτό σύστημα χρησιμοποιείται τόσο το πετρελαϊκό κωκ, όσο και η αεριοποιημένη βιομάζα, για την επίτευξη της διεργασίας της ασβεστοποίησης σε ενεργειακό επίπεδο. Δηλαδή η ποσότητα της ενέργειας που εκλύεται κατά τις διεργασίες της καύσης του πετρελαϊκού κωκ και της φρύξης (torrefaction) της βιομάζας θα πρέπει να ισούται με την ποσότητα της ενέργειας που απαιτείται για την πραγματοποίηση της αντίδρασης της ασβεστοποίησης.



Διάγραμμα 8.1: Σχηματική παράσταση της ολοκλήρωσης της αεριοποίησης στη βιομηχανία ασβεστοποιίας.

8.1 Μοντελοποίηση του ολοκληρωμένου συστήματος της αεριοποίησης της βιομάζας σε ασβεστοποιία

Αξίζει να αναφερθεί σε αυτό το σημείο η αναγκαιότητα ένταξης της διεργασίας της αεριοποίησης της βιομάζας στις βιομηχανίες παραγωγής ασβέστη καθώς, όπως θα φανεί και παρακάτω στην ανάλυσή μας, παρατηρείται σημαντική μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα. Για τη μοντελοποίηση του ολοκληρωμένου συστήματος θα αναλυθούν οι περιπτώσεις που αναγράφονται στον Πίνακα 8.1.

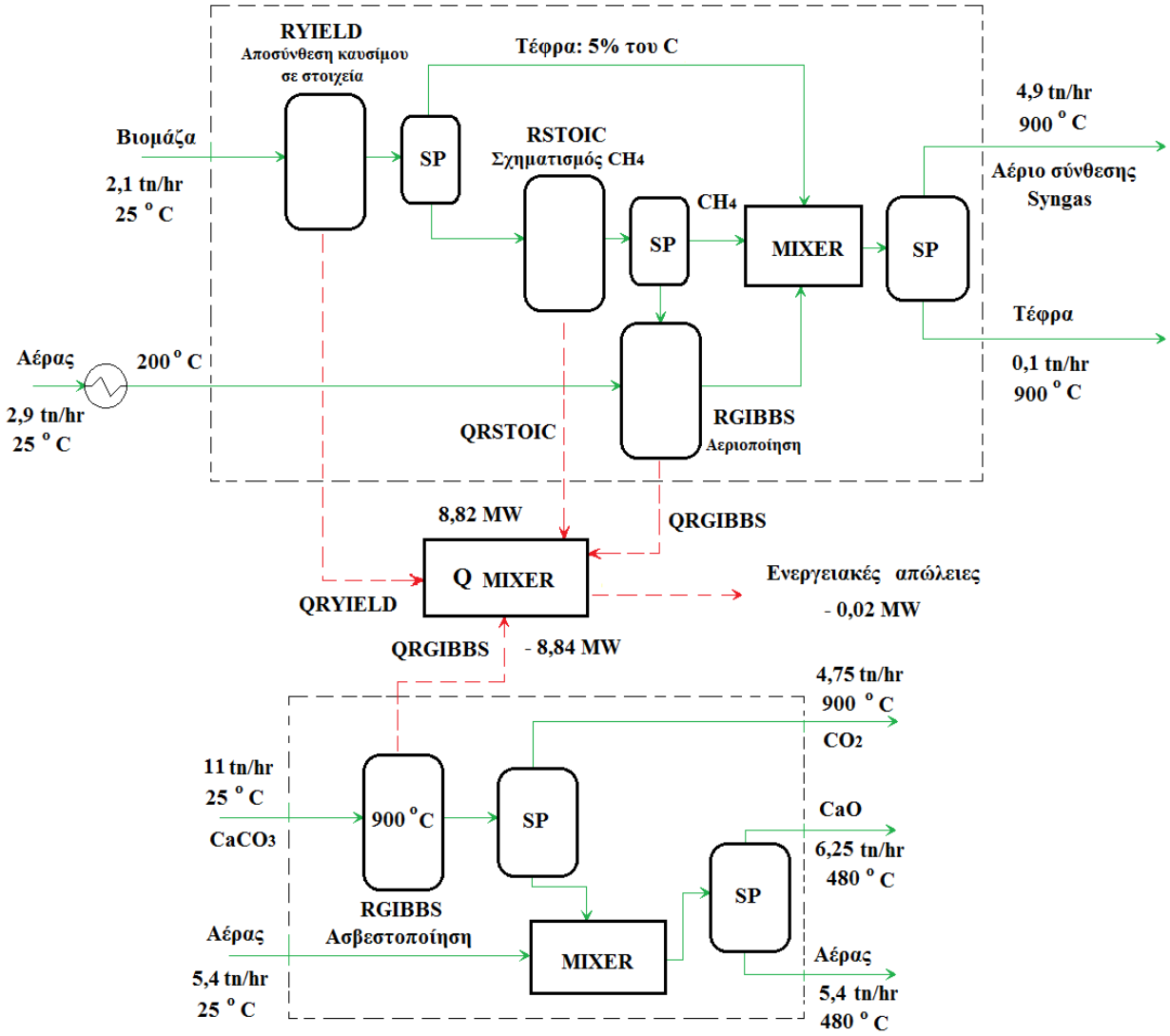
Πίνακας 8.1: Περιπτώσεις μερικής ή ολικής αντικατάστασης του πετρελαϊκού κωκ

Συνδυασμένα συστήματα	Χρήση του πετρελαϊκού κωκ	Χρήση της αεριοποιημένης βιομάζας
1η Περίπτωση	100%	0%
2η Περίπτωση	75%	25%
3η Περίπτωση	50%	50%
4η Περίπτωση	25%	75%
5η Περίπτωση	0%	100%

Η πρώτη περίπτωση έχει επί της ουσίας επιλυθεί στο κεφάλαιο της μοντελοποίησης του πετρελαϊκού κωκ. Επίσης, η τελευταία περίπτωση έχει επιλυθεί στο κεφάλαιο μοντελοποίησης της αεριοποίησης της βιομάζας και αποτελεί την ολική αντικατάσταση του πετρελαϊκού κωκ. Οι ενδιάμεσες περιπτώσεις αποτελούν μερική αντικατάσταση του καυσίμου της υφιστάμενης κατάστασης και παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον.

Είναι σημαντικό να τονισθεί πως οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα κατά τη διεργασία της ασβεστοποίησης παραμένουν οι ίδιες, καθώς οι παρεμβάσεις που γίνονται αφορούν μόνο στη διεργασία της καύσης του πετρελαϊκού κωκ. Παρατίθεται, λοιπόν, ένας συγκεντρωτικός πίνακας με όλα τα απαραίτητα δεδομένα για όλες τις περιπτώσεις που αναφέρθηκαν στον Πίνακα 8.1.

Στο Διάγραμμα 8.2 παρατίθεται η μοντελοποίηση της διεργασίας παραγωγής του ασβέστη με αεριοποίηση της βιομάζας.



Διάγραμμα 8.2: Διάγραμμα της μοντελοποίησης διαδικασίας παραγωγής ασβέστη με αεριοποίηση βιομάζας.

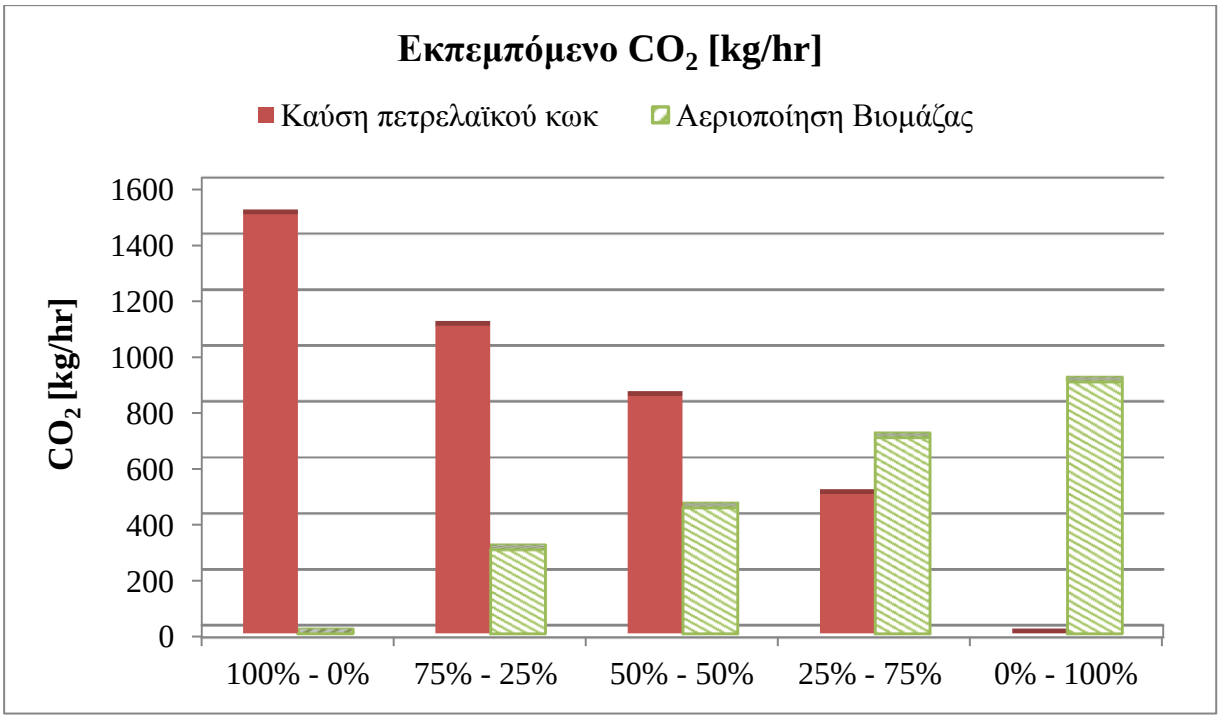
8.2 Αποτελέσματα της μοντελοποίησης του συνδυασμένου συστήματος της αεριοποίησης της βιομάζας σε ασβεστοποιία

Στον Πίνακα 8.2 παρατίθενται τα δεδομένα που προέκυψαν από τη μοντελοποίηση του ολοκληρωμένου συστήματος αεριοποίησης της βιομάζας σε μια τυπική ασβεστοποιία. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο και συνεπώς αξίζει να παρατεθεί και να αναλυθεί ο Πίνακας 8.2.

Πίνακας 8.2: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τις εκπομπές CO_2 από τη μοντελοποίηση των διεργασιών

Συνδυασμένα συστήματα	Ασβεστοποίηση	Καύση του πετρελαϊκού κωκ	Αεριοποίηση της βιομάζας	Σύνολο
100% πετρελαϊκό κωκ	3.750	1.500	0	**5.250**
75% πετρελαϊκό κωκ 25% αεριοποιημένη βιομάζα	3.750	1.100	300	**5.150**
50% πετρελαϊκό κωκ 50% αεριοποιημένη βιομάζα	3.750	850	450	**5.050**
25% πετρελαϊκό κωκ 75% αεριοποιημένη βιομάζα	3.750	500	700	**4.950**
100% αεριοποιημένη βιομάζα	3.750	0	900	**4.650**

Τα αποτελέσματα της αντικατάστασης του καυσίμου με τη χρήση της βιομάζας είναι φανερά και αξίζει να παρατεθεί και το συγκεντρωτικό Διάγραμμα 8.3 με τις εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα εκφρασμένες σε κιλά ανά ώρα για καθεμία από τις διεργασίες που αναλύθηκαν παραπάνω για να γίνει αντιληπτή η μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων.



Διάγραμμα 8.3: Εκπομπές CO_2 για τις διεργασίες καύσης του pet coke και αεριοποίησης της βιομάζας

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 8.3 καταλήγει κανείς στο συμπέρασμα πως η ενσωμάτωση της διεργασίας της αεριοποίησης της βιομάζας σε μια τυπική βιομηχανία παραγωγής ασβέστη επιφέρει ιδιαίτερα ενθαρρυντικά αποτελέσματα αναφορικά με τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Τα αποτελέσματα είναι εμφανή ακόμα και σε μικρά ποσοστά αντικατάστασης του πετρελαϊκού κωκ. Είναι σημαντικό να ειπωθεί πως οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα που αφορούν στη διεργασία της ασβεστοποίησης παραμένουν σταθερές σε όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν και οφείλονται στην αντίδραση:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

Αξίζει επίσης να παρατεθεί και ο Πίνακας 8.3 όπου παρουσιάζονται οι παροχές μάζας τόσο του πετρελαϊκού κωκ όσο και της βιομάζας για τις πέντε περιπτώσεις που αναφέρθηκαν στην παράγραφο 8.1.

Πίνακας 8.3: Δεδομένα παροχών μάζας [kg/s] που χρησιμοποιήθηκαν για τα συνδυασμένα συστήματα

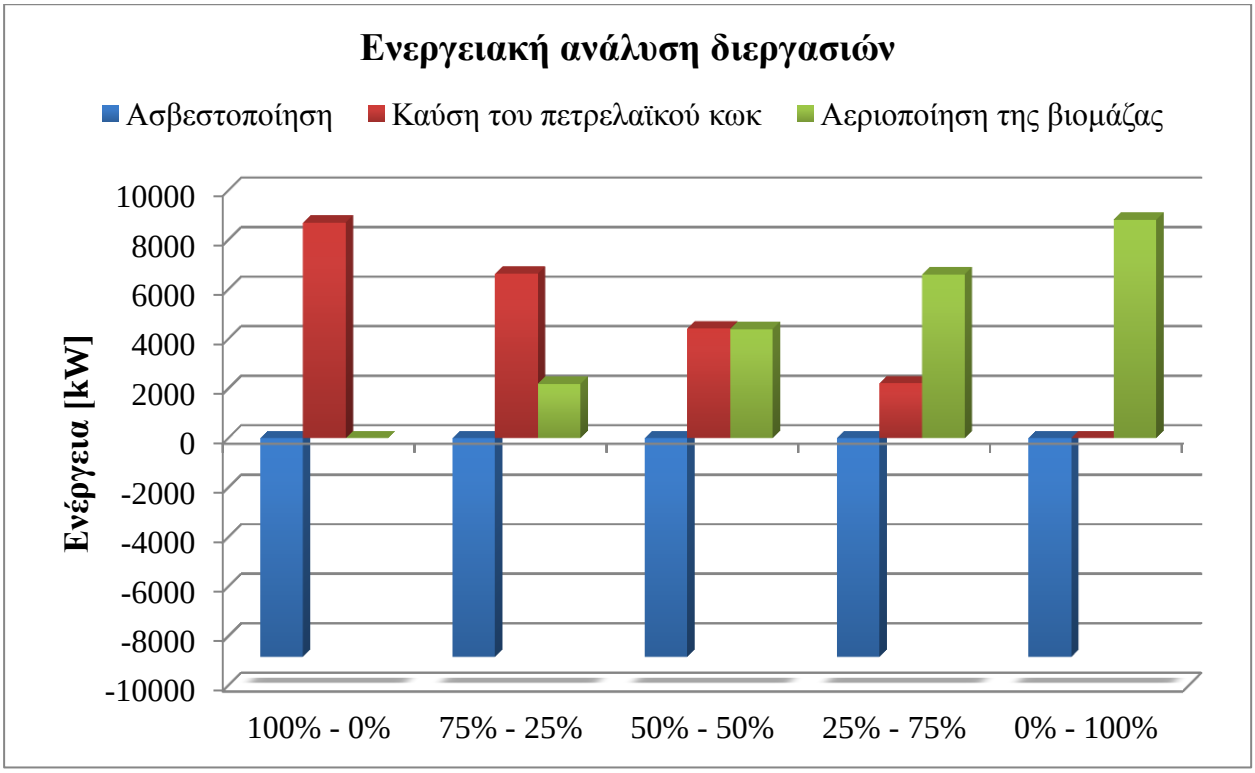
Συνδυασμένα συστήματα	Παροχή μάζας του πετρελαϊκού κωκ	Παροχή μάζας της βιομάζας
100% πετρελαϊκό κωκ	0,3	-
75% πετρελαϊκό κωκ 25% αεριοποιημένη βιομάζα	0,225	0,145
50% πετρελαϊκό κωκ 50% αεριοποιημένη βιομάζα	0,15	0,285
25% πετρελαϊκό κωκ 75% αεριοποιημένη βιομάζα	0,075	0,425
100% αεριοποιημένη βιομάζα	-	0,57

Οι παροχές που παρατίθενται στον Πίνακα 8.3 παρουσιάζονται σε μονάδες κιλών ανά δευτερόλεπτο. Έτσι, πολλαπλασιάζοντας την παροχή μάζας με την κατώτερη θερμογόνο δύναμη, προκύπτει η ενέργεια που απαιτείται ή καταναλώνεται:

$$\dot{m}\left[\frac{kg}{s}\right]\cdot LHV\left[\frac{kJ}{kg}\right]\rightarrow kW$$

8.3 Ενεργειακή ανάλυση της μοντελοποίησης του συνδυασμένου συστήματος της αεριοποίησης της βιομάζας σε ασβεστοποιία

Αξίζει λοιπόν να γίνει μια ανάλυση σε ενεργειακό επίπεδο του εν λόγω ολοκληρωμένου συστήματος. Οι ενεργειακές απαιτήσεις της διεργασίας της ασβεστοποίησης είναι απαραίτητο να καλυφθούν από κάποια διεργασία, όπως είναι η αεριοποίηση της βιομάζας. Όπως έχει αναλυθεί και σε άλλα κεφάλαια, το σύνολο αυτό της ενέργειας καλύπτεται εξ ολοκλήρου στην υφιστάμενη κατάσταση από την καύση του πετρελαϊκού κωκ. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις που μελετήθηκαν, στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, η ενέργεια που απαιτείται για τη διεργασία της ασβεστοποίησης καλύπτεται τόσο από την καύση του πετρελαϊκού κωκ όσο και από την αεριοποίηση της βιομάζας, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 8.4.



Διάγραμμα 8.4: Ενεργειακή ανάλυση των ολοκληρωμένων συστημάτων ανά περίπτωση μελέτης

Στον Πίνακα 8.4 παρατίθενται τα ποσά ενέργειας που εκλύονται κατά τις διεργασίες της ασβεστοποίησης, της καύσης του πετρελαϊκού κωκ και της αεριοποίησης της βιομάζας στις περιπτώσεις που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο.

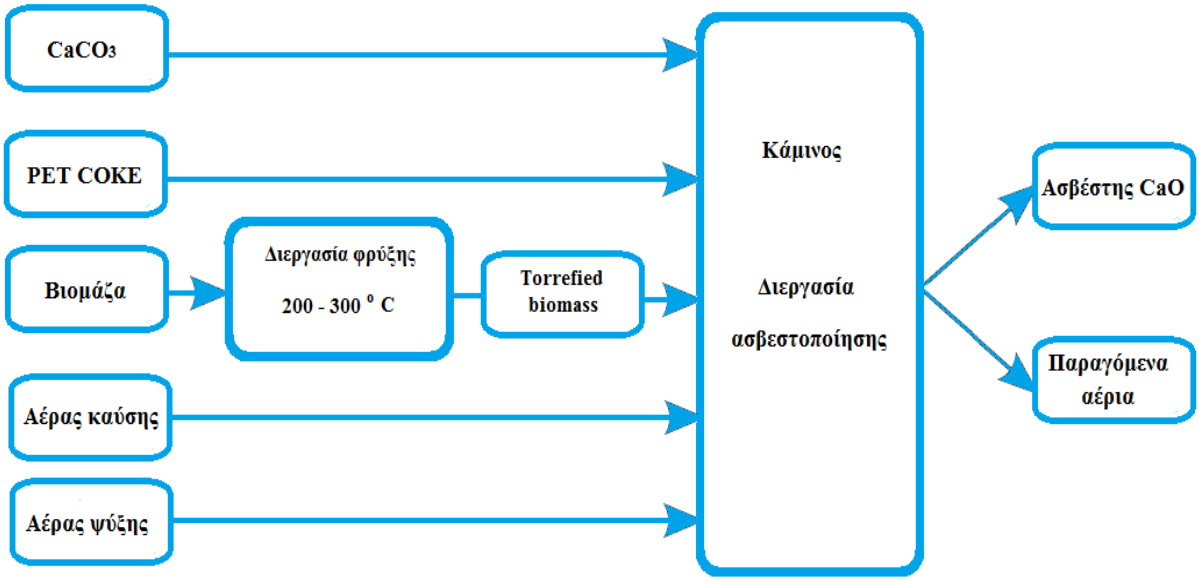
Πίνακας 8.4: Ενεργειακή ανάλυση διεργασιών

Συνδυασμένα Συστήματα	Ασβεστοποίηση	Καύση του πετρελαϊκού κωκ	Αεριοποίηση της βιομάζας	Ενεργειακές απώλειες
100% πετρελαϊκό κωκ	-8.840	8.813	0	-27
75% πετρελαϊκό κωκ 25% αεριοποιημένη βιομάζα	-8.840	6.638	2.194	-8
50% πετρελαϊκό κωκ 50% αεριοποιημένη βιομάζα	-8.840	4.425	4.405	-10
25% πετρελαϊκό κωκ 75% αεριοποιημένη βιομάζα	-8.840	2.212	6.615	-13
100% αεριοποιημένη βιομάζα	-8.840	0	8.826	-14

9 ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΦΡΥΞΗΣ (TORREFACTION) ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΕ ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΙΑ

Η διεργασία της φρύξης (torrefaction) αποτελεί μια νέα τεχνολογία, την οποία έχουν αρχίσει να υιοθετούν ορισμένες βιομηχανίες. Το βασικό πλεονέκτημα που παρουσιάζει η διεργασία αυτή είναι η αξιοσημείωτη μείωση του αποτυπώματος διοξειδίου του άνθρακα, το οποίο αποτελεί και το στόχο της συγκεκριμένης διπλωματικής. Επίσης, πλεονέκτημά είναι της και η δυνατότητα της συνδυασμένης καύσης με συμβατικά στερεά καύσιμα, που στην περίπτωση της βιομηχανίας της ασβεστοποιίας είναι το πετρελαϊκό κωκ.

Η μοντελοποίηση της φρύξης (torrefaction) της βιομάζας αναλύθηκε εκτενώς στο 7° Κεφάλαιο και στο παρών κεφάλαιο θα αναλυθεί με λεπτομέρεια το ολοκληρωμένο σύστημα φρύξης της βιομάζας σε μια τυπική ασβεστοποιία. Το ολοκληρωμένο σύστημα (integrated system) είναι στην ουσία η μερική ή και ολική αντικατάσταση του πετρελαϊκού κωκ με το βιοεξανθράκωμα της βιομάζας. Στο Διάγραμμα 9.1 φαίνεται το διάγραμμα ροής του ολοκληρωμένου συστήματος που αναφέρθηκε παραπάνω. Στο ολοκληρωμένο αυτό σύστημα χρησιμοποιείται τόσο το πετρελαϊκό κωκ, όσο και το βιοεξανθράκωμα της βιομάζας (torrefied biomass), για την επίτευξη της διεργασίας της ασβεστοποίησης σε ενεργειακό επίπεδο. Δηλαδή η ποσότητα της ενέργειας που εκλύεται κατά τις διεργασίες της καύσης του πετρελαϊκού κωκ και της φρύξης (torrefaction) της βιομάζας θα πρέπει να ισούται με την ποσότητα της ενέργειας που απαιτείται για την πραγματοποίηση της αντίδρασης της ασβεστοποίησης.



Διάγραμμα 9.1: Σχηματική παράσταση της ολοκλήρωσης της διεργασίας της φρύξης (torrefaction) στη βιομηχανία ασβεστοποιίας.

9.1 Μοντελοποίηση του ολοκληρωμένου συστήματος της φρύξης της βιομάζας σε ασβεστοποιία

Αξίζει να αναφερθεί σε αυτό το σημείο η αναγκαιότητα ένταξης της διεργασίας της φρύξης της βιομάζας στις βιομηχανίες παραγωγής ασβέστη καθώς, όπως θα φανεί και παρακάτω στην ανάλυσή μας, παρατηρείται σημαντική μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα. Για τη μοντελοποίηση του ολοκληρωμένου συστήματος θα αναλυθούν οι περιπτώσεις που αναγράφονται στον Πίνακα 9.1.

Πίνακας 9.1: Περιπτώσεις μερικής ή ολικής αντικατάστασης του πετρελαϊκού κωκ

Συνδυασμένα συστήματα	Χρήση του πετρελαϊκού κωκ	Χρήση του βιοεξανθρακώματος της βιομάζας (torrefied biomass)
1η Περίπτωση	100%	0%
2η Περίπτωση	75%	25%
3η Περίπτωση	50%	50%
4η Περίπτωση	25%	75%
5η Περίπτωση	0%	100%

Η πρώτη περίπτωση έχει επί της ουσίας επιλυθεί στο κεφάλαιο της μοντελοποίησης του πετρελαϊκού κωκ. Επίσης, η τελευταία περίπτωση έχει επιλυθεί στο κεφάλαιο μοντελοποίησης της φρύξης της βιομάζας και η οποία αποτελεί την ολική αντικατάσταση του πετρελαϊκού κωκ. Οι ενδιάμεσες περιπτώσεις αποτελούν μερική αντικατάσταση του καυσίμου της υφιστάμενης κατάστασης και παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον.

Είναι σημαντικό να τονισθεί πως οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα κατά τη διεργασία της ασβεστοποίησης παραμένουν οι ίδιες καθώς οι παρεμβάσεις που γίνονται αφορούν μόνο στη διεργασία της καύσης του πετρελαϊκού κωκ. Παρατίθεται λοιπόν ένας συγκεντρωτικός πίνακας με όλα τα απαραίτητα δεδομένα για όλες τις περιπτώσεις που αναφέρθηκαν στον Πίνακα 9.1.

Είναι απαραίτητο να τονισθεί πως οι αναλύσεις που παρατίθενται στο εν λόγω κεφάλαιο αφορούν στην τροφοδοσία άχυρου. Στην περίπτωση που χρειαστεί να αλλάξει ο τύπος της τροφοδοσίας αρκεί απλώς να αλλάξουν καταλλήλως οι εν λόγω αναλύσεις ώστε να αντιπροσωπεύουν τη σύσταση και τις ιδιότητες της νέας τροφοδοσίας.

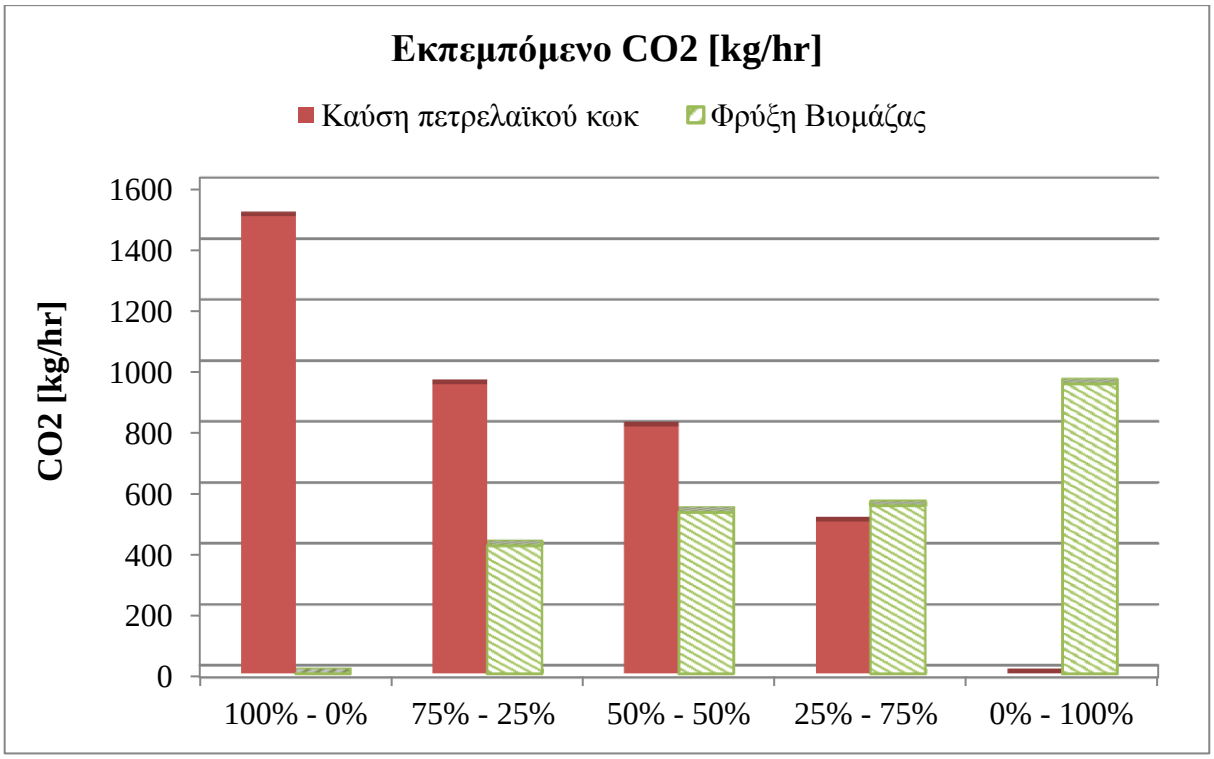
9.2 Αποτελέσματα της μοντελοποίησης του συνδυασμένου συστήματος της διεργασίας της φρύξης (torrefaction) της βιομάζας σε ασβεστοποιία

Στον Πίνακα 9.2 παρατίθενται τα δεδομένα που προέκυψαν από τη μοντελοποίηση του ολοκληρωμένου συστήματος διεργασίας της φρύξης της βιομάζας σε μια τυπική ασβεστοποιία. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα για λόγους που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο και για αυτό το λόγο αξίζει να παρατεθεί και να αναλυθεί ο Πίνακας 8.2.

Πίνακας 9.2: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τις εκπομπές CO_2 από τη μοντελοποίηση των διεργασιών

Συνδυασμένα συστήματα	Ασβεστοποίηση	Καύση του πετρελαϊκού κωκ	Διεργασία φρύξης της βιομάζας	Σύνολο
100% πετρελαϊκό κωκ	3.750	1.500	0	**5.250**
75% πετρελαϊκό κωκ 25% εξανθράκωμα βιομάζας	3.750	950	420	**5.120**
50% πετρελαϊκό κωκ 50% εξανθράκωμα βιομάζας	3.750	810	530	**5.090**
25% πετρελαϊκό κωκ 75% εξανθράκωμα βιομάζας	3.750	550	550	**4.800**
100% εξανθράκωμα βιομάζας	3.750	0	950	**4.700**

Τα αποτελέσματα της αντικατάστασης του καυσίμου με τη χρήση της βιομάζας είναι φανερά και αξίζει να παρατεθεί και το συγκεντρωτικό Διάγραμμα 9.2 με τις εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα εκφρασμένες σε κιλά ανά ώρα για καθεμία από τις διεργασίες που αναλύθηκαν παραπάνω για να γίνει αντιληπτή η μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων.



Διάγραμμα 9.2: Εκπομπές CO_2 για τις διεργασίες καύσης του pet coke και φρύξης της βιομάζας

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 9.2 καταλήγει κανείς στο συμπέρασμα πως η ενσωμάτωση της διεργασίας της φρύξης (torrefaction) της βιομάζας σε μια τυπική βιομηχανία παραγωγής ασβέστη επιφέρει ιδιαίτερα ενθαρρυντικά αποτελέσματα αναφορικά με τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, γεγονός που αποτελεί μεγάλο κίνητρο για την ολοένα και περισσότερη χρήση της βιομάζας κυρίως σε βιομηχανίες εντάσεως ενέργειας. Τα αποτελέσματα είναι εμφανή ακόμα και σε μικρά ποσοστά αντικατάστασης του πετρελαϊκού κωκ. Είναι σημαντικό να ειπωθεί πως οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα που αφορούν στη διεργασία της ασβεστοποίησης παραμένουν σταθερές σε όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν και οφείλονται στην αντίδραση:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

Αξίζει επίσης να παρατεθεί και ο Πίνακας 9.3 όπου παρουσιάζονται οι παροχές μάζας τόσο του πετρελαϊκού κωκ όσο και του εξανθρακώματος της βιομάζας για τις πέντε περιπτώσεις που αναφέρθηκαν στην παράγραφο 9.1.

Πίνακας 9.3: Δεδομένα παροχών μάζας [kg/s] που χρησιμοποιήθηκαν για τα συνδυασμένα συστήματα

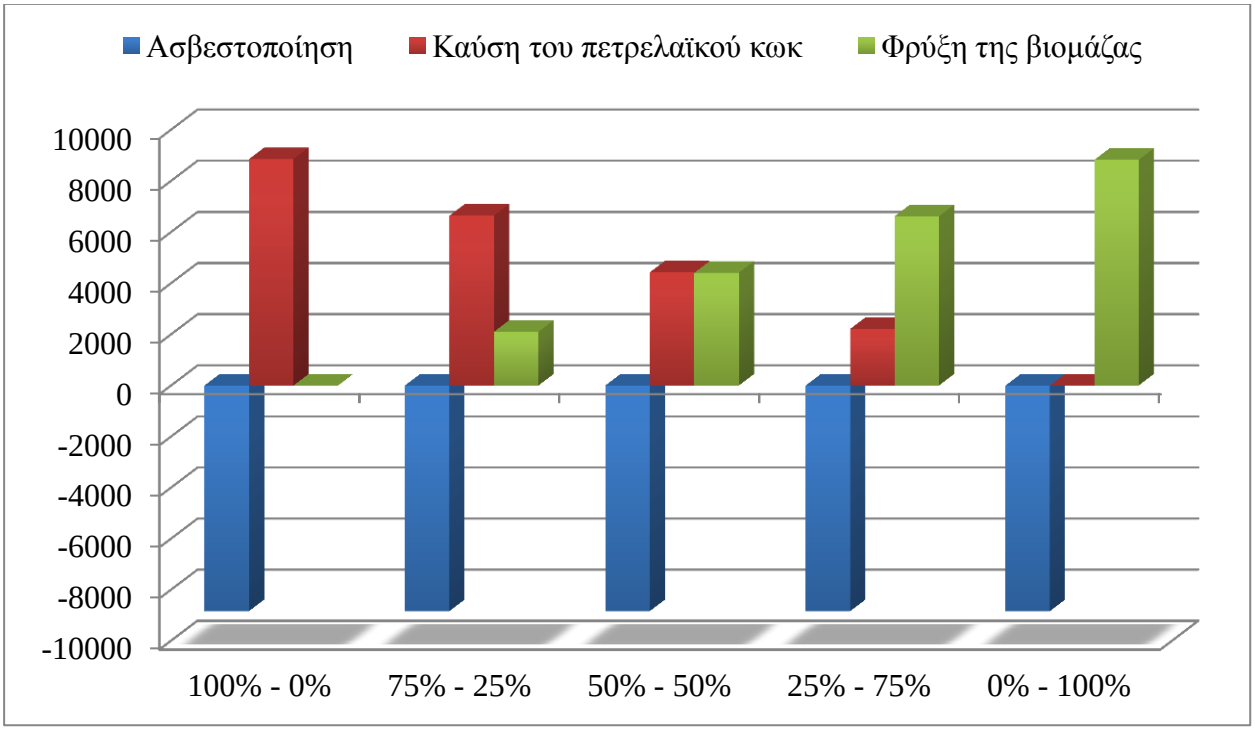
Συνδυασμένα συστήματα	Παροχή μάζας του πετρελαϊκού κωκ	Παροχή μάζας του εξανθρακώματος της βιομάζας
100% πετρελαϊκό κωκ	0,3	-
75% πετρελαϊκό κωκ 25% εξανθράκωμα βιομάζας	0,225	0,11
50% πετρελαϊκό κωκ 50% εξανθράκωμα βιομάζας	0,15	0,21
25% πετρελαϊκό κωκ 75% εξανθράκωμα βιομάζας	0,075	0,32
100% εξανθράκωμα βιομάζας	-	0,42

Οι παροχές που παρατίθενται στον Πίνακα 9.3 παρουσιάζονται σε μονάδες κιλών ανά δευτερόλεπτο. Έτσι, πολλαπλασιάζοντας την παροχή μάζας με την κατώτερη θερμογόνο δύναμη, προκύπτει η ενέργεια που απαιτείται ή καταναλώνεται:

$$\dot{m}\left[\frac{kg}{s}\right]\cdot LHV\left[\frac{kJ}{kg}\right]\rightarrow kW$$

9.3 Ενεργειακή ανάλυση της μοντελοποίησης του συνδυασμένου συστήματος της διεργασίας της φρύξης (torrefaction) της βιομάζας σε ασβεστοποιία

Αξίζει λοιπόν να γίνει μια ανάλυση σε ενεργειακό επίπεδο του εν λόγω ολοκληρωμένου συστήματος. Οι ενεργειακές απαιτήσεις της διεργασίας της ασβεστοποίησης είναι απαραίτητο να καλυφθούν από κάποια διεργασία η οποία θα καλύψει ενεργειακά αυτή την ανάγκη. Όπως έχει αναλυθεί και σε άλλα κεφάλαια, το σύνολο αυτό της ενέργειας καλύπτεται εξ ολοκλήρου στην υφιστάμενη κατάσταση από την καύση του πετρελαϊκού κωκ. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις που μελετήθηκαν, στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, η ενέργεια που απαιτείται για τη διεργασία της ασβεστοποίησης καλύπτεται τόσο από την καύση του πετρελαϊκού κωκ όσο και από τη διεργασία της φρύξης (torrefaction) της βιομάζας, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 9.3.



Διάγραμμα 9.3: Ενεργειακή ανάλυση των ολοκληρωμένων συστημάτων ανά περίπτωση μελέτης

Στον Πίνακα 9.4 παρατίθενται τα ποσά ενέργειας που εκλύονται κατά τις διεργασίες της ασβεστοποίησης, της καύσης του πετρελαϊκού κωκ και της διεργασίας της φρύξης (torrefaction) της βιομάζας στις περιπτώσεις που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο.

Πίνακας 9.4: Ενεργειακή ανάλυση διεργασιών

Συνδυασμένα Συστήματα	Ασβεστοποίηση	Καύση του πετρελαϊκού κωκ	Διεργασία φρύξης της βιομάζας	Ενεργειακές απώλειες
100% πετρελαϊκό κωκ	-8.840	8.813	0	-27
75% πετρελαϊκό κωκ 25% αεριοποιημένη βιομάζα	-8.840	6.638	2.153	-49
50% πετρελαϊκό κωκ 50% αεριοποιημένη βιομάζα	-8.840	4.425	4.411	-4
25% πετρελαϊκό κωκ 75% αεριοποιημένη βιομάζα	-8.840	2.212	6.615	-13
100% αεριοποιημένη βιομάζα	-8.840	0	8.820	-20

10 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ

10.1 Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής εργασίας πραγματοποιήθηκε η μελέτη, ο σχεδιασμός και η μοντελοποίηση συστημάτων ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας σε μια βιομηχανία παραγωγής ασβέστη. Μελετήθηκαν δύο τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας, η αεριοποίηση και η διεργασία της φρύξης (torrefaction). Το αντικείμενο λοιπόν της εν λόγω εργασίας είναι τα ολοκληρωμένα συστήματα (integrated systems) των δύο αυτών τεχνολογιών σε μια τυπική βιομηχανία παραγωγής ασβέστη, η οποία αποτελεί μια βιομηχανία εντάσεως ενέργειας, όπου οι παραγόμενοι ρύποι και κυρίως το διοξείδιο του άνθρακα είναι ιδιαίτερα αυξημένοι.

Αρχικά, έγινε η μοντελοποίηση της διεργασίας παραγωγής ασβέστη, όπου χρησιμοποιείται το ορυκτό καύσιμο pet coke, η καύση του οποίου παράγει αυξημένες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Οι ενεργειακές απαιτήσεις της διεργασίας της ασβεστοποίησης καλύπτονται πλήρως από την καύση του pet coke και η αντικατάστασή του με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αποτελεί τον κύριο στόχο της εργασίας αυτής. Η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας είναι μια αποτελεσματική λύση για την επίτευξη της μείωσης των εκπεμπόμενων ρύπων. Αξίζει να σημειωθούν και τα όρια της συγκεκριμένης μελέτης, σχετικά με τους εκπεμπόμενους ρύπους, τα οποία αφορούν μόνο τις διεργασίες που αναφέρθηκαν. Αυτό σημαίνει πως στα πλαίσια της εργασίας αυτής μελετάται η συμπεριφορά της βιομάζας από τη στιγμή που θα παραληφθεί από τη βιομηχανία παραγωγής ασβέστη.

Αναφορικά με τη διεργασία αεριοποίησης της βιομάζας, έγινε η μοντελοποίηση της σε λογισμικό προσομοίωσης και τα αποτελέσματα αυτής είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά καθώς οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα μειώνονται σε μεγάλο βαθμό. Στα πλαίσια της μελέτης μοντελοποιήθηκαν τα ολοκληρωμένα συστήματα τόσο της ολικής όσο και της μερικής αντικατάστασης του pet coke από την αεριοποιημένη βιομάζα. Τα αποτελέσματα δείχνουν πως όσο αυξάνεται η χρήση της βιομάζας, τόσο ελαττώνονται οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Συγκεκριμένα, με ολική αντικατάσταση του pet coke με την αεριοποιημένη βιομάζας επιτυγχάνεται μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα έως και 40%.

Σχετικά με τη διεργασία της φρύξης (torrefaction), η μοντελοποίηση της έγινε με τη χρήση πειραματικών δεδομένων τόσο δασικών όσο και γεωργικών προϊόντων. Κατά τη διεργασία αυτή παράγονται στερεά (torrefied biomass) και αέρια προϊόντα., όπου το στερεό αυτό προϊόν παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα συγκριτικά με την αρχική βιομάζα (raw biomass). Η διεργασία αυτή προ-επεξεργασίας της βιομάζας ευνοεί την παραγωγή λιγότερων εκπεμπόμενων ρύπων, κυρίως του CO_2 που αποτελεί το αντικείμενο μελέτης της εργασίας.

Και σε αυτή την περίπτωση μελετήθηκαν τα ολοκληρωμένα συστήματα είτε ολικής είτε μερικής αντικατάστασης του pet coke από το εξανθράκωμα της βιομάζας (torrefied biomass). Παρατηρώντας τα αποτελέσματα είναι φανερό πως η μείωση του εκπεμπόμενου διοξειδίου του άνθρακα επιτυγχάνεται με την ολοένα και περισσότερη χρήση της βιομάζας. Συγκεκριμένα, με ολική αντικατάσταση του pet coke με το εξανθράκωμα της βιομάζας (torrefied biomass) επιτυγχάνεται μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα έως και 35%.

Αξίζει τέλος να σημειωθεί πως τα μοντέλα προσομοίωσης όλων των διεργασιών έχουν καταστρωθεί με τέτοιο τρόπο ώστε να υπάρχει η δυνατότητα εισαγωγής κάποιου άλλου είδους βιομάζας και εκπόνηση αντίστοιχων αποτελεσμάτων με την εισαγωγή της σύστασης και των θερμοφυσικών ιδιοτήτων του εκάστοτε είδους βιομάζας. Συνεπώς, αξίζει να σημειωθεί πως η χρήση βιομάζας σε βιομηχανίες παραγωγής ασβέστη αποτελεί μια βιώσιμη λύση για την αποτελεσματική μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Συμπερασματικά, η ανάγκη ένταξης των δύο αυτών τεχνολογιών σε βιομηχανίες εντάσεως ενέργειας είναι επιτακτική, καθώς με αυτόν τον τρόπο ελαττώνονται σημαντικά οι εκπεμπόμενοι ρύποι.

10.2 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα σε μια τυπική βιομηχανία ασβεστοποιίας, μέσω αντικατάστασης του καυσίμου που χρησιμοποιείται με βιομάζα. Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιήθηκαν για την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας είναι η αεριοποίηση και η διεργασία της φρύξης (torrefaction).

Για τον ολοκληρωμένο σχεδιασμό των τεχνολογιών που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη διπλωματική απαραίτητη είναι και η πειραματική διερεύνηση των διεργασιών που χρησιμοποιούνται για την ενεργειακή αξιοποίηση της στερεής βιομάζας. Η πραγματοποίηση των διεργασιών μέσω πειραμάτων θα έδινε τη δυνατότητα σύγκρισης των αποτελεσμάτων που διεξήχθησαν μέσω της μοντελοποίησης τους σε κατάλληλο λογισμικό προσομοίωσης.

Επιπρόσθετα, σχετικά με τη μοντελοποίηση των διεργασιών, αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια ώστε να προβλέπεται και ο σχηματισμός των διάφορων προσμίξεων του αερίου. Κάτι τέτοιο έχει ως προϋπόθεση την ενσωμάτωση της κινητικής των αντιδράσεων και στοιχείων της ρευστομηχανικής εντός της καμίνου.

Οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα είναι ιδιαίτερα αυξημένες από την καύση του πετρελαϊκού κωκ και αυτός είναι ο κύριος λόγος της εκπόνησης αυτής της διπλωματικής εργασίας. Η χρήση βιομάζας αντί ορυκτού καυσίμου αποτελεί μια ιδιαίτερα κερδοφόρα λύση σχετικά με το επίπεδο των εκπεμπόμενων ρύπων. Όμως υπάρχουν και άλλοι τρόποι μείωσης του διοξειδίου του άνθρακα σε μια βιομηχανία ασβεστοποιίας και οι οποίοι παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον για περαιτέρω έρευνα.

Η χρήση ηλιακής θερμότητας αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία. Οι θερμικές ηλιακές τεχνολογίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παροχή του ποσού θερμότητας που απαιτείται για την αντίδραση της ασβεστοποίησης. Η εν λόγω θερμότητα θα πρέπει να φτάνει σε θερμοκρασίες της τάξης των 900 °C, ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί η συγκεκριμένη διεργασία που λαμβάνει χώρα σε αυτή τη θερμοκρασία. Στο μέλλον, ειδικοί δέκτες ηλιακής ακτινοβολίας θα μπορούν να φθάσουν σε επίπεδα θερμοκρασιών έως και 1000 °C. Λόγω των διάφορων παραγόντων που επηρεάζουν αυτή την τεχνολογία, η Ελλάδα και γενικά οι πιο νότιες περιοχές της Ευρώπης αποτελούν ιδιαίτερα ευνοϊκές περιοχές, όπου μια τεχνολογία σαν αυτή μπορεί να καταστεί βιώσιμη για την παραγωγή του ασβέστη.

Οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα που σχετίζονται με τη διεργασία αποτελούν την πλειοψηφία στις συνολικές εκπομπές κατά την παραγωγή του ασβέστη. Η αξιοποίηση των εκπομπών αυτών, είτε με την αποθήκευσή τους (Carbon Capture and Storage) είτε με τη χρήση τους (Carbon Capture and Utilization), αποτελεί μια νέα τεχνολογία που πολλές βιομηχανίες έχουν υιοθετήσει. Ο σχεδιασμός του συστήματος αυτού είναι ξεχωριστός, καθώς τα αέρια της καμίνου δεν είναι σε άμεση επαφή με τον ασβεστόλιθο.

Το διοξείδιο του άνθρακα που απελευθερώνεται από τον ασβεστόλιθο μπορεί επομένως να διαχωριστεί σε μια σχεδόν καθαρή μορφή, η οποία μπορεί να αξιοποιηθεί ή να αποθηκευτεί. Η συγκεκριμένη τεχνολογία μπορεί να αιχμαλωτίσει (capture) αυτούς τους εκπεμπόμενους ρύπους χωρίς σημαντικό πρόσθετο κόστος ή αυξημένη ενεργειακή χρήση. Για την μετέπειτα αποθήκευση και χρήση τους αξίζει να ειπωθούν κάποια βασικά δεδομένα.

Αρχικά, η αποθήκευση περιλαμβάνει τη μεταφορά του CO_2 σε μια γεωγραφικά κατάλληλη τοποθεσία και τη μετέπειτα αποθήκευσή του υπογείως. Στην πλειοψηφία τους οι βιομηχανίες ασβεστοποιίας βρίσκονται δίπλα από το λατομείο του ασβεστόλιθου και δεν είναι συγκεντρωμένες σε μεγάλους βιομηχανικούς οικισμούς. Το κόστος μεταφοράς από τον εργοστασιακό σταθμό μέχρι τη θέση όπου αποθηκεύεται, καθώς και τυχόν πρόσθετες υποδομές σωληνώσεων μπορεί να αυξήσουν σημαντικά το συνολικό κόστος της συγκεκριμένης τεχνολογίας.

Όσον αφορά στην τεχνολογία της χρήσης του άνθρακα, αυτή παρουσιάζει επίσης μεγάλο ενδιαφέρον και αξίζει να γίνει περαιτέρω έρευνα για την ανάπτυξη νέων χρήσεων του διοξειδίου του άνθρακα, όπως:

- Παραγωγή καυσίμων και υδρογονανθράκων.
- Μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε αδρανές ανθρακικό άλας, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορους τομείς, όπως λόγου χάρη ως υλικό κατασκευής.
- Χρήση του ως πρώτη ύλη για την παραγωγή πολυμερών.

Πολλές από αυτές τις εφαρμογές είναι ακόμα σε πολύ αρχικό στάδιο έρευνας και η περαιτέρω έρευνα πάνω στα εν λόγω αντικείμενα παρουσιάζει ενδιαφέρον για τη βιώσιμη εφαρμογή τους σε βιομηχανίες παραγωγής ασβέστη.

11 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Βαμβούκα Δέσποινα, 2009. *Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον*, Εκδόσεις Τζιόλα

[2] Pleijel, H. (ed), 2009. *Air pollution & climate change. Two sides of the same coin?* , Swedish Environmetal Protection Agency, Stockholm, p.167

[3] Κυριτσάκη Όλγα, 2009. *Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας στην Ελλάδα*, Διδακτορική διατριβή, ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας

[4] Environmental Protection Agency (EPA), *Inventory of Greenhouse Gas Emissions and Sinks*, 2014

[5] Frost & Sullivan analysis, 2013. *List of Energy Intensive Industry, Specific Indicators*.

[6] Λίτινας Νικόλας, 2010. Τι είναι ο ασβέστης, *Περιοδικό Δόμηση και κατασκευαστές*

[7] Τριανταφύλλου Γ. και Μανούτσογλου Ε., *Η Συμβολή της Ασβέστου στην επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων*, Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004, Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

[8] CaO Hellas Natural Chemicals, *Προϊόντα & Υπηρεσίες, Χρήσεις του Ασβέστη*. Διαδίκτυο, www.caohellas.gr

[9] Ελληνικός σύνδεσμος ασβέστου, Hellenic Lime Association, 2007. *Χρήσεις του ασβέστη*, www.lime-association.gr

[10] EuLA – The European Lime Assocaition, 2014. *A competitive and Efficient Lime Industry, Cornerstone for a Sustainable Europe*.

[11] Graymont, What is Lime? , *The Lime Cycle*. www.graymont.com

[12] Boateng A.A., *Rotary Kilns-Transport Phenomena and Transport Process*, Butterworth-Heinemann Elsevier, 2008.

[13] EuLA – The European Lime Assocaition, 2013. *About Lime: Production*. www.eula.eu

[14] Λεοντακιακάνος Γεώργιος, 2013. Διερεύνηση των κριτηρίων καταλληλότητας ασβεστόλιθων για παραγωγή βιομηχανικού ασβέστη, Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο

[15] Maerz Ofenbau AG, 2013. *PFR Kilns for soft – burnt lime*. www.maerz.com

[16] EESAC, 2011. *European Life Cycle Inventory of Quicklime and Hydrated lime prepared for the EuLA by EESAC*. Duingt, France

[17] Ecofys, 2009. *Methodology for the free allocation of emission allowances in the EU ETS post 2012, Sector report for the lime industry*. Fraunhofer, Öko-Institut.

[18] ΕΛΙΝΟΙΛ – Ελληνική Εταιρεία Πετρελαίων Α.Ε., Στερεά Καύσιμα. Διαδίκτυο, www.elin.gr

[19] Πετρελαϊκός οπτάνθρακας: http://www.ecocrete.gr/index.php?option=com_content&task=view&id=3288&Itemid=82

[20] AFPM | American Fuel & Petrochemical Manufactures, *Petroleum coke*. Διαδίκτυο: http://education.afpm.org/refining/petroleum-coke/

[21] Κουφοδήμος Γεώργιος,2009. Καθαρισμός Αερίου Αεριοποίησης για Χρήση σε Μηχανές, Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

[22] AdGreen, *Η βιομάζα*. Διαδίκτυο : www.adgreen.gr

[23] Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας (ΚΑΠΕ), *Βιομάζα*. Διαδίκτυο : www.cres.gr

[24] *Biofuels, Application of Biologically Derived Products as Fuels or Additives in Combustion Engines*, 1994. European Commission, Directorate General XII-Science, Research and Development

[25] *Βιομάζα*. Διαδίκτυο : http://www.hellenic-college.gr

[26] *Biomass Feedstocks*, 2004. National Renewable Energy Laboratory, Innovation for our energy future

[27] REN21, Renewable 2012 Global Status Report.2012

[28] Διαδικτυακή ιστοσελίδα Wikipedia : *Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της βιομάζας*

[29] Hamelinck C., 2013. *Biofuels and food security. Risks and opportunities*, Ecofys, Utrecht

[30] *Ενεργειακή Αξιοποίηση Βιομάζας*, 2007. Τμήμα Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας

[31] Εφαρμογές της βιομάζας, 213. Περιβαλλοντικό Πρόγραμμα, ΕΠΑ.Σ., Τμήμα CNC/Εργαλειομηχανών, Χανιά

[32] *Premium Engineering*, 2016. What is Gasification? , Διαδίκτυο: www.premen.ru

[33] Sun Wind: Energy for All, *Αεριοποίηση Βιομάζας – Syngas*. Διαδίκτυο: www.sunwindenergy.gr

[34] Proteus Bio Power, Engineering Evolution, Προϊόντα – Βιοεξανθράκωμα Βιομάζας. Διαδίκτυο, www.proteus-power.gr

[35] Wei-Hsin Chen, 2015. *A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications*. National Cheng Kung University

[36] Κουνέλη Αθηνά, 2013. *Βέλτιστος Σχεδιασμός Μονάδας Δέσμευσης Διοξειδίου του Άνθρακα σε Παραγωγικές Μονάδες Ασβεστοποιίας*, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, ΑΠΘ.

[37] AspenTech, 2010. Aspen Plus, *Getting Started Modeling Processes with Solids*.

[38] Aspen Plus 12.1 Unit Operation Models, Chapter 5, *Stoichiometric Reactors*

[39] Liang-Shih Fan, H. Gupta, Mahesh V. Iyer, 2012. *Separation of carbon dioxide from gas mixtures by calcium based reaction separation*.

[40] Biomass Energy Data Book, 2011. Lower and Higher Heating Values of Gas, Liquid and Solid Fuels. Διαδίκτυο: http://cta.ornl.gov/bedb

[41] Fryda L., Panopoulos K. D., Kakaras E., 2008. *Integrated CHP with autothermal biomass gasification and SOFC-MGT*, Energy Conversation and Management, Elsevier.

[42] P. M. Lv, Z. H. Xiong, J. Chang, C. Z. Wu, Y. Chen and J. X. Zhu, *An Experimental Study on Biomass Air-Steam Gasification in a Fluidized Bed*, Bioresource Technology, Vol. 95, 2004, pp. 95-101.

[43] Vounatsos P., Atsonios K., Agraniotis M., Panopoulos K., Grammelis P., 2012. Report on RDF/SRF gasification properties, Energy Waste, LIFE09 ENV/GR/000307.

[44] Panopoulos K., Fryda L., Karl J., Poulou S., Kakaras E., 2006. High temperature solid oxide fuel cell integrated with novel allothermal biomass gasification: Part I: Modelling and feasibility study

[45] Panopoulos K., Fryda L., Karl J., Poulou S., Kakaras E., 2006. High temperature solid oxide fuel cell integrated with novel allothermal biomass gasification: Part II: Exergy analysis

[46] Draper N. D., Smith H., *Applied Regression Analysis*, Second Edition, John Wiley & sons

[47] Manunya Phanphanich, Sudhagar Mani, 2010. *Impact of torrefaction on grindability and fuel characteristics of forest biomass*, Bioresource Technology

[48] Doassans Carrere N., Muller S., Mitzkat M., 2014. *REVE – a new industrial technology for biomass torrefaction: pilot studies*, Fuel Processing Technology.

[49] Zanzi R., Tito Ferro D., Torres A., Beaton Soler P., Bjombom E., 2014. *Biomass Torrefaction*, Conference paper: 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection.

[50] Tito Ferro D., Vigouroux V., Grimm A., Zanzi R.,2004. *Torrefaction of africultural and forest residues*, Conference paper: Cubasolar 2004, Guantanamo.

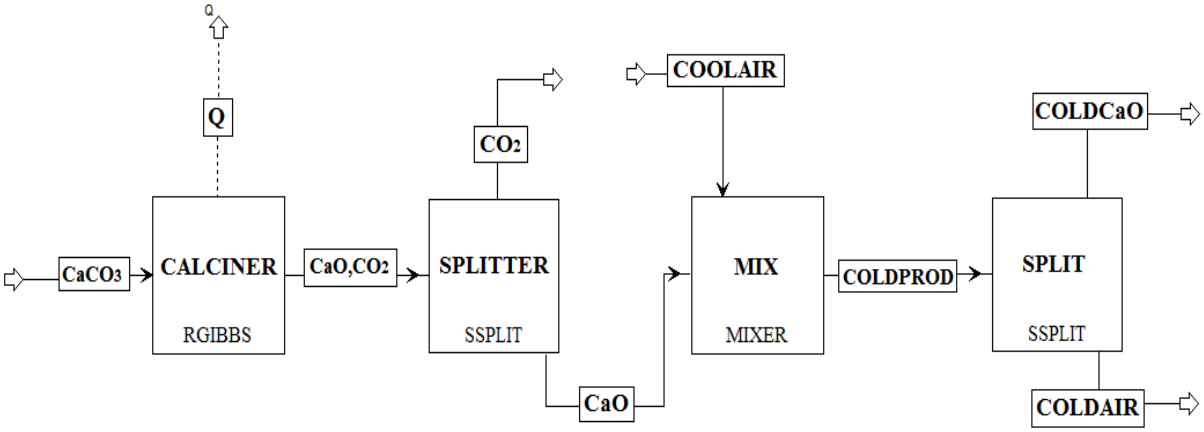
[51] Manuel Raul Pelaez Samaniego, Vikram Yadama, Manuel Garcia Perez, Eini Lowell, Armando G. McDonald, 2014. *Effect of temperature during wood torrefaction on the formation of lignin liquid intermediates*, Journal Of Analytical and Applied Pyrolysis.

[52] Jaya Shankar Tumuluru, Timothy Kremer, Christopher T. Wright, Richard D. Boardman, 2012. *Proximate and Ultimate Compositional Changes in Corn Stover during Torrefaction using Thermogravimetric Analyzer and Microwaves*, ASABE Annual International Meeting.

[53] Jaya Shankar Tumuluru, 2015. *Comparison of Chemical Composition and Energy Property of Torrefied Switchgrass and Corn Stover*, Frontiers in Energy Research, Bioenergy and Biofuels.

12 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

12.1 Μοντελοποίηση της διεργασίας ασβεστοποίησης

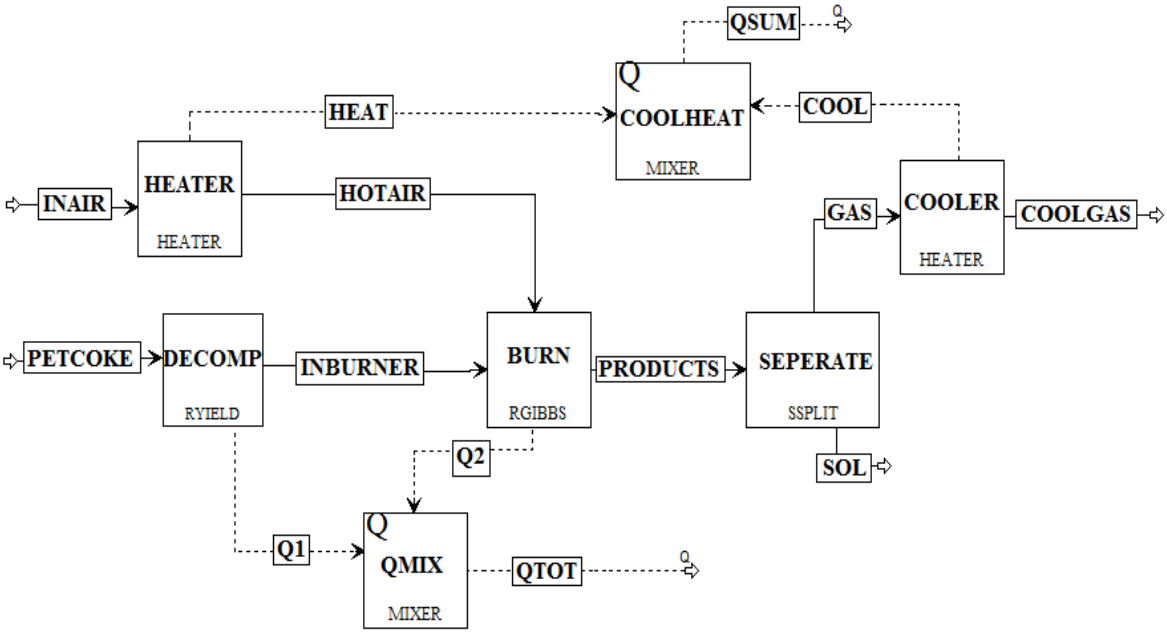


Διάγραμμα 12.1: Διάγραμμα ροής ασβεστοποίησης στο λογισμικό μοντελοποίησης

Πίνακας 12.1: Περιγραφή των λειτουργικών μπλοκ που χρησιμοποιήθηκαν στη μοντελοποίηση

Λειτουργικό μπλοκ (operating block)	Αντιδραστήρας	Σύντομη περιγραφή
CALCINER	RGIBBS	Η διεργασία της ασβεστοποίησης λαμβάνει χώρα, όπου τα προϊόντα προβλέπονται σύμφωνα με την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs
SPLITTER	SSPLIT	Διαχωρισμός του στερεού από το αέριο προϊόν
MIX	MIXER	Μίξη του στερεού προϊόντος με αέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος
SPLIT	SSPLIT	Διαχωρισμός του στερεού προϊόντος, του οποίου η θερμοκρασία έχει μειωθεί σημαντικά

12.2 Μοντελοποίηση της διεργασίας καύσης του πετρελαϊκού κωκ

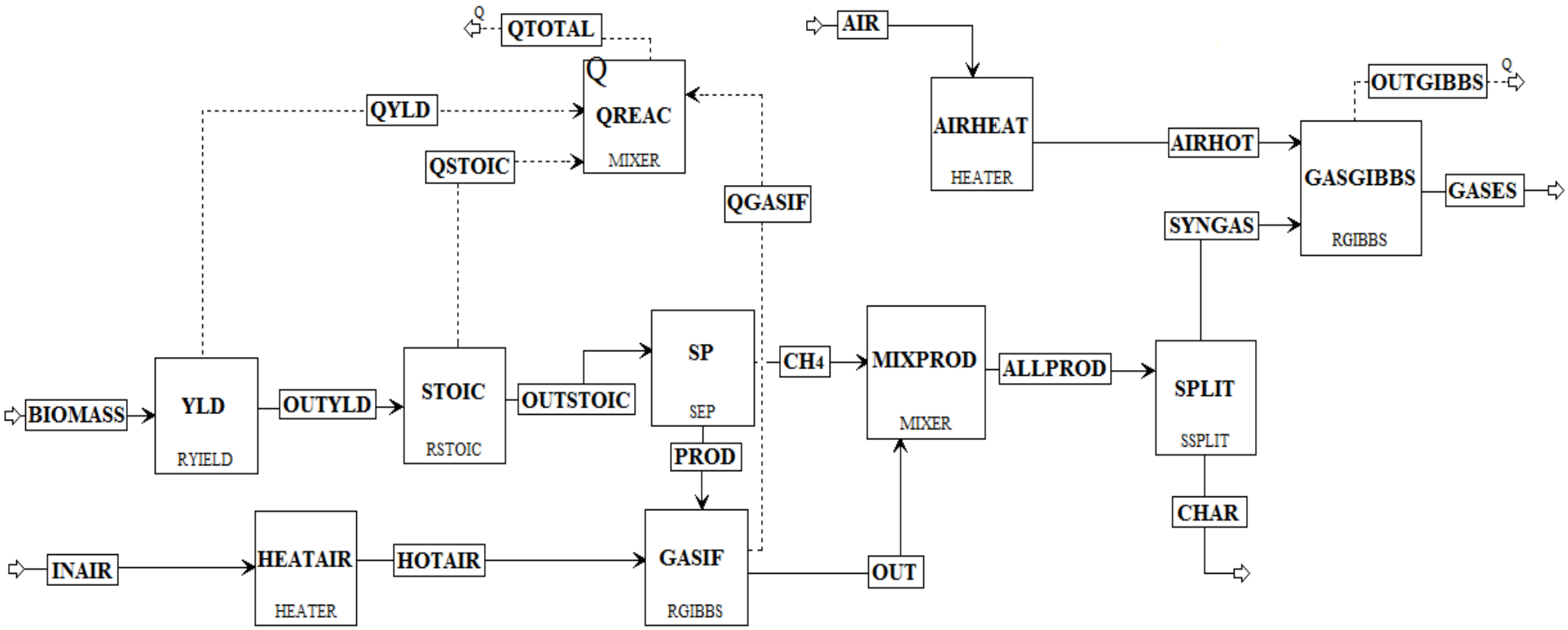


Διάγραμμα 12.2: Διάγραμμα ροής της καύσης του πετρελαϊκού κωκ στο Aspen Plus ™

Πίνακας 12.2: Περιγραφή των λειτουργικών μπλοκ που χρησιμοποιήθηκαν στη μοντελοποίηση

Λειτουργικό μπλοκ (operating block)	Αντιδραστήρας	Σύντομη περιγραφή
DECOMP	RYIELD	Το καύσιμο αποσυντίθεται στα συστατικά του στοιχεία (C, H, O, N, S, Cl)
HEATER	HEATER	Προθέρμανση του εισερχόμενου αέρα
BURN	RGIBBS	Η διεργασία της καύσης λαμβάνει χώρα, όπου τα προϊόντα προβλέπονται σύμφωνα με την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs
SEPERATE	SSPLIT	Διαχωρισμός της τέφρας από τα αέρια προϊόντα
COOLER	HEATER	Μείωση της θερμοκρασίας των αέριων προϊόντων μέσω ενός ψύκτη
COOLHEAT	QMIXER	Μίκτης θερμότητας των δύο HEATER
QMIX	QMIXER	Μίκτης των ρευμάτων θερμότητας των δύο αντιδραστήρων RYIELD, RGIBBS

12.3 Μοντελοποίηση της διεργασίας αεριοποίησης της βιομάζας



Διάγραμμα 12.3: Διάγραμμα ροής της αεριοποίησης της βιομάζας στο Aspen Plus ™

Πίνακας 12.3: Περιγραφή των λειτουργικών μπλοκ που χρησιμοποιήθηκαν στη μοντελοποίηση

Λειτουργικό μπλοκ (operating block)	Αντιδραστήρας	Σύντομη περιγραφή
YLD	RYIELD	Το καύσιμο αποσυντίθεται στα συστατικά του στοιχεία (C, H, O, N, S, Cl)
STOIC	RSTOIC	Παραγωγή του CH_4, το οποίο δεν μπορεί να προβλεφθεί από το θερμοδυναμικό μοντέλο
SP	SEP	Διαχωρισμός του CH_4
HEATAIR	HEATER	Προθέρμανση του εισερχόμενου αέρα
GASIF	RGIBBS	Η διεργασία της αεριοποίησης λαμβάνει χώρα, όπου τα προϊόντα προβλέπονται σύμφωνα με την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs
MIXPROD	MIXER	Μίξη των προϊόντων με το ρεύμα του μεθανίου
SPLIT	SSPLIT	Διαχωρισμός της τέφρας από το αέριο σύνθεσης
AIRHEAT	HEATER	Προθέρμανση του εισερχόμενου αέρα
GASGIBBS	RGIBBS	Καύση του αερίου σύνθεσης με προθερμασμένο αέρα
QREAC	QMIXER	Μίκτης των ρευμάτων θερμότητας των δύο αντιδραστήρων RYIELD, RSTOIC, RGIBBS

12.4 Ρινίσματα Πεύκου (pine chips)

Πίνακας 12.4: Πειραματικά δεδομένα για τα ρινίσματα πεύκου (pine chips)

Θερμοκρασία [°C] - Χρόνος Παραμονής [min]	Στοιχειακή Ανάλυση % w/w db				Τυπική Ανάλυση % w/w db			Θερμογόνος Δύναμη MJ/kg	Στερεό	Αέριο	Σύσταση αέριου προϊόντος			
	C	N	H	O	FC	VM	Ash				CH_4	C_2H_6	CO_2	CO
25	47,21±0,28	0,17±0,05	6,64±0,01	45,76±0,53	13,76±0,02	85,98±0,01	0,27±0,02	18,46±0,13	100	-	-	-	-	-
200 - 60	48,47±0,02	0,14±0,01	6,07±0,02	44,03±0,03	14,95±0,06	84,78±0,06	0,27±0,01	19,48±0,02	89	11	bdl	bdl	85,9	14,1
200 - 120	52,37±0,03	0,12±0,01	5,82±0,21	42,12±0,08	17,46±0,02	82,16±0,13	0,29±0,02	19,87±0,03	87	13	bdl	bdl	84,6	15,4
230 - 60	51,46±0,01	0,16±0,01	5,86±0,37	42,02±0,34	17,24±0,4	82,52±0,41	0,31±0,01	20,08±0,01	82	18	bdl	bdl	83,8	16,2
230 - 120	57,21±0,12	0,14±0,01	5,31±0,05	38,13±0,07	25,54±0,06	75,68±0,03	0,35±0,02	20,17±0,06	80	20	bdl	bdl	82,6	17,4
250 - 60	54,91±0,27	0,19±0,01	5,71±0,1	38,17±0,13	23,26±0,23	76,4±0,27	0,35±0,03	21,82±0,08	73	27	bdl	0,05	80,7	19,3
250 - 120	60,56±0,04	0,15±0,01	5,12±0,13	33,03±0,15	28,32±0,03	72,45±0,08	0,38±0,02	22,46±0,13	71	29	0,05	0,07	79,8	20,1
280 - 60	63,67±0,01	0,22±0,01	5,58±0,14	29,99±0,16	40,85±0,22	58,72±0,16	0,43±0,06	25,38±0,07	52	48	0,19	0,12	78,9	20,8
280 - 120	68,01±0,13	0,2±0,01	4,79±0,02	20,18±0,23	45,66±0,01	55,28±0,15	0,47±0,02	26,01±0,06	51	49	0,19	0,16	77,9	21,7

Σημείωση: FC: Σταθερή Μορφή Άνθρακα (Fixed Carbon), VM: Πτητική Ύλη (Volatile Matter), Ash: Τέφρα, bdl: Κάτω από τα ανιχνεύσιμα όρια

12.5 Άχυρο (straw)

Πίνακας 12.5: Πειραματικά δεδομένα για το άχυρο (straw)

Θερμοκρασία [°C] - Χρόνος Παραμονής [min]	Στοιχειακή Ανάλυση % w/w db				Τυπική Ανάλυση % w/w db			Θερμογόνος Δύναμη MJ/kg	Στερεό	Αέριο	Σύσταση αέριου προϊόντος			
	C	N	H	O	FC	VM	Ash				CH_4	C_2H_6	CO_2	CO
25	47,53±0,28	0,63±0,05	6,41±0,01	45,56±0,53	19,26±0,02	80,88±0,01	4.01±0,02	17,81±0,13	100	-	-	-	-	-
200 - 60	47,28±0,02	0,65±0,01	6,82±0,02	45,93±0,03	20,05±0,06	80,01±0,06	4,57±0,01	17,48±0,02	96	4	bdl	bdl	82	18
200 - 120	47,71±0,03	0,62±0,01	6,62±0,21	45,42±0,08	21,12±0,02	79,16±0,13	4,72±0,02	17,65±0,03	94	6	bdl	bdl	79	21
230 - 60	47,39±0,01	0,69±0,01	6,43±0,37	45,28±0,34	20,72±0,4	79,28±0,41	4,75±0,01	17,92±0,01	95	5	bdl	0,04	77	23
230 - 120	47,92±0,12	0,65±0,01	6,31±0,05	44,01±0,07	21,38±0,06	78,62±0,03	4,81±0,02	17,98±0,06	93	7	bdl	0,05	76,2	23,8
250 - 60	49,91±0,27	0,72±0,01	6,21±0,1	44,17±0,13	22,32±0,23	77,68±0,27	5,11±0,03	18,21±0,08	90	10	0,08	0,07	73,2	26,7
250 - 120	49,56±0,04	0,68±0,01	6,12±0,13	43,21±0,15	23,72±0,03	76,28±0,08	5,07±0,02	18,43±0,13	89	11	0,11	0,08	73	26,9
280 - 60	52,87±0,01	0,82±0,01	6,18±0,14	40,31±0,16	29,85±0,22	71,03±0,16	5,63±0,06	20,41±0,07	79	21	0,13	0,13	71,6	28,1
280 - 120	53,82±0,16	0,75±0,01	6,02±0,02	39,32±0,23	29,56±0,01	70,12±0,15	5,81±0,02	20,53±0,06	76	24	0,15	0,35	71	28,5

Σημείωση: FC: Σταθερή Μορφή Άνθρακα (Fixed Carbon), VM: Πτητική Ύλη (Volatile Matter), Ash: Τέφρα, bdl: Κάτω από τα ανιχνεύσιμα όρια

12.6 Υπολείμματα καλαμποκιού (corn stover)

Πίνακας 12.6: Πειραματικά δεδομένα για τα υπολείμματα καλαμποκιού (corn stover)

Θερμοκρασία [°C] - Χρόνος Παραμονής [min]	Στοιχειακή Ανάλυση % w/w db				Τυπική Ανάλυση % w/w db			Θερμογόνος Δύναμη MJ/kg	Στερεό	Αέριο	Σύσταση αέριου προϊόντος			
	C	N	H	O	FC	VM	Ash				CH_4	C_2H_6	CO_2	CO
25	33,52±0,28	0,52±0,05	5,67±0,01	54,69±0,53	16,93±0,02	75,73±0,01	5,53±0,02	17,31±0,13	100	-	-	-	-	-
200 - 60	44,07±0,02	0,61±0,01	6,02±0,02	45,02±0,03	18,86±0,06	75,08±0,06	6,12±0,01	18,61±0,02	87,9	12,1	bdl	bdl	75,2	24,8
200 - 120	47,37±0,03	0,58±0,01	5,62±0,21	40,16±0,08	26,26±0,02	68,16±0,13	6,84±0,02	18,75±0,03	86,1	13,9	bdl	bdl	74,1	25,9
230 - 60	47,66±0,01	1,01±0,01	4,95±0,37	39,39±0,34	25,04±0,4	68,42±0,41	7,51±0,01	19,74±0,01	72,6	27,4	bdl	0,04	71,6	28,4
230 - 120	50,21±0,12	0,81±0,01	4,21±0,05	35,18±0,07	35,04±0,06	61,57±0,03	10,05±0,02	19,63±0,06	66,9	33,1	bdl	0,05	70,1	29,8
250 - 60	51,01±0,27	1,05±0,01	3,91±0,1	35,03±0,13	35,02±0,23	54,32±0,27	12,31±0,03	21,51±0,08	44,2	55,8	0,08	0,07	69,9	30,1
250 - 120	53,86±0,04	0,91±0,01	3,12±0,13	27,23±0,15	42,22±0,03	45,96±0,08	13,37±0,02	20,55±0,13	38,8	61,2	0,11	0,08	68,8	31,2
280 - 60	56,07±0,01	1,12±0,01	3,52±0,14	24,09±0,16	47,13±0,22	38,52±0,16	17,18±0,06	23,64±0,07	36,6	63,4	0,13	0,13	67,3	32,4
280 - 120	60,09±0,13	0,92±0,01	3,01±0,02	19,08±0,23	55,86±0,01	28,73±0,15	19,04±0,02	24,87±0,06	31,1	68,9	0,15	0,35	66,5	33,2

Σημείωση: FC: Σταθερή Μορφή Άνθρακα (Fixed Carbon), VM: Πτητική Ύλη (Volatile Matter), Ash: Τέφρα, bdl: Κάτω από τα ανιχνεύσιμα όρι