

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ **Δ.Π.Μ.Σ. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

«ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΟΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ»

Κασσάρα Καλλιόπη Χημικός Μηχανικός Α.Μ:03300769

Επιβλέπων Καθηγητής: Επαμεινώνδας Βουτσάς Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Τομέας Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2018

Αφιερώνεται

στην οικογένειά μου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕ	PIEXO	MEN	ΙΑ	3	
EI	εαγωγι	н		6	
ΠE	ΡΙΛΗΥ	νн		8	
1.	TEX	ΝΟΛ	ΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ: Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ	10	
	1.1.	АПС	ΟΒΛΗΤΑ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΗ ΥΛΗ	12	
	1.1.	1.	ΑΝΩΤΕΡΗ ΚΑΙ ΚΑΤΩΤΕΡΗ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ	12	
	1.1.	2.	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΥΓΡΑΣΙΑ	12	
	1.1.	3.	ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΠΟΛΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΣΕ ΣΤΑΧΤΗ	12	
	1.1.	4.	ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ	13	
	1.2.	TEX	ΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΑΣΑ ΚΑΙ ΠΟΛΙΤΙΚΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ	13	
	1.2.	1.	ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΑ	14	
	1.2.	2.	ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	14	
	1.2.	3.	ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΣΑ ΣΤΗΝ ΑΤΤΙΚΗ ΣΗΜΕΡΑ	15	
	1.3.	AN	ΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ	16	
	1.3.	1.	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΟΣ ΡΟΗΣ	17	
	1.4. ΠΛΔΣΙ	ΠΛΕ ΜΔΤά	ΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΩΣ	ΗΣ 22	
2.	ΘEF	PMO	Ο ΑΝΤΟΛΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΣΗΣΗΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ	23	
	2.1.	KAG	ΘΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΕΞΑΡΤΗΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ – ΑΝΑΛΥΣΗ ΒΑΘΜΩΝ ΕΛΕΥΘΕ	ΡΙΑΣ	
		24			
	2.2.	ΣΥΝ	ΙΟΛΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ – ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΑ ΙΣΟΖΥΓΙΑ	26	
	2.3.	ΙΣΟ	ΖΥΓΙΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	28	
	2.4.	ПРС	ΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ	29	
	2.4.	1.	WATER GAS SHIFT REACTION	30	
	2.4.	2.	ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ	30	
	2.4.	3.	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΧΛΩΡΙΟΥ	31	
	2.4.	4.	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΘΕΙΟΥ	32	
	2.5.	ØEF	ΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	33	
	2.5. ПРС	2.5.1. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ, ΣΕ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΑΤLAB			
	2.5.	2.5.2. CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS			
	2.5.	3. C⊦	IEMICAL PROPERTIES HANDBOOK	48	
	2.5.	2.5.4. NIST			
	2.5.	5. ΣΥ	ΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	72	

2.6. ΕΠΙΛΥΣΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ	74
2.6.1. ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ	77
2.7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΠΙΛΥΣΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ	83
2.7.1. ΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΣΤΑΣΕΩΝ	83
2.7.2. ΕΝΘΑΛΠΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΟΣ	84
2.7.3. ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ.	84
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	100
3. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ	101
3.1. ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ	101
3.2. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΕΧΝΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ	102
3.3. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΡΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ	103
3.3.1. ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ: ΜΕΚ	104
3.4. ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	111
4. ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ	113
4.1. ΔΙΑΣΤΑΣΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ	113
4.1.1 ΔΙΑΤΑΞΗ ΕΝΑΛΛΑΚΤΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ-ΞΗΡΑΝΤΗΡΑ	113
4.1.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ	117
4.1.3 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ	117
4.1.4 ΜΗΧΑΝΕΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΚΑΥΣΗΣ	118
4.1.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΑΣΤΑΣΙΟΛΟΓΗΣΗΣ	118
4.2. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΠΑΓΙΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ	119
4.2.1 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΚΟΣΤΟΥΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ	119
4.2.2 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΚΟΣΤΟΥΣ ΠΑΓΙΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	122
4.3. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ	123
4.3.1 ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ	123
4.3.2 ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ	125
4.3.3 ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ	127
4.4. ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΕΝΔΥΣΗΣ	127
4.5. ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	130
4.5.1 ΤΙΜΗ ΠΩΛΗΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	131
4.5.2 ΤΙΜΗ ΔΙΑΘΕΣΗΣ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΑΝΑ ΤΟΝΟ	131
4.5.3 ΠΟΣΟΣΤΟ ΕΠΙΧΟΡΗΓΗΣΗΣ ΤΗΣ ΕΠΕΝΔΥΣΗΣ	132
4.5.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	132
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	133

6. ПАРАРТНМА	135
6.1. ΠΛΑΙΣΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	135
6.2. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΑΝΑΦΟΡΙΚΑ ΜΕ ΤΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΩΝ ΑΣΑ	135
6.3. ΕΠΙΛΥΣΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ, ΣΕ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ MATLAB	136
6.4. ASPEN GASIFICATION	143

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αεριοποίηση πλάσματος αποτελεί μια σύγχρονη τεχνολογία θερμικής επεξεργασίας και διαχείρισης αποβλήτων με ξεχωριστά περιβαλλοντικά και ενεργειακά χαρακτηριστικά. Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι η εξέταση της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από αέριο σύνθεσης, το οποίο προέρχεται από αεριοποίηση αστικών στερεών αποβλήτων με χρήση μηχανών εσωτερικής καύσης. Στόχος είναι η εκμετάλλευση του ενεργειακού περιεχομένου των υπολειμμάτων, κατά τρόπο που συμβάλλει στο γενικότερο περιορισμό της ρύπανσης της ατμόσφαιρας, του υπεδάφους και των υδάτινων πόρων, λόγω της αντικατάστασης της παραγόμενης ενέργειας από συμβατικούς σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής.

Τα περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα της τεχνολογίας αεριοποίησης πλάσματος έχουν άμεση σχέση με τις πολύ υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας και το αναγωγικό περιβάλλον μιας διεργασίας πλάσματος, κάτω από τις οποίες α) οι διοξίνες και οι άλλες τοξικές οργανικές ουσίες καταστρέφονται, β) επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη δυνατή μείωση του όγκου των αποβλήτων και γ) τα βαρεά μέταλλα και οι άλλες τοξικές ανόργανες ενώσεις εγκλωβίζονται σε μια στερεή αδρανή υαλώδη φάση. Επιπλέον, λόγω της μικρής ποσότητας αέρα που χρησιμοποιείται δεν παράγεται μεγάλος όγκος καυσαερίων, όπως κατά την πλήρη καύση των αποβλήτων.

Όσον αφορά στα ενεργειακά χαρακτηριστικά της τεχνολογίας, σημαντικό πλεονέκτημα της διεργασίας αποτελεί το γεγονός ότι τα αέριο προϊόν της είναι ένα καύσιμο αέριο, αποτελούμενο κυρίως από υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα. Το αέριο σύνθεσης, όπως είναι γνωστό, βρίσκει πολλές εφαρμογές, με κυριότερες την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή την σύνθεση εναλλακτικών καυσίμων (υδρογόνο, μεθανόλη). Παρά την σημαντική αξία του αερίου σύνθεσης, η τεχνολογία αμφισβητήθηκε εξ αρχής για την ενεργειακή της απόδοση, λόγω του γεγονότος ότι απαιτείται ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας για τη λειτουργία του αντιδραστήρα πλάσματος.

Στην παρούσα εργασία, αναπτύχθηκε ένα θερμοδυναμικό μοντέλο ισορροπίας με σκοπό την προσομοίωση της διεργασίας αεριοποίησης πλάσματος για την επεξεργασία αποβλήτων κυρίως οργανικής σύστασης. Από την κατάστρωση και επίλυση του Θερμοδυναμικού μοντέλου της χημικής ισορροπίας γίνεται πρόβλεψη της σύστασης του παραγόμενου αερίου σύνθεσης. Το αέριο καύσιμο που παράγεται γίνεται ενεργειακά εκμεταλλεύσιμο σε μηχανές εσωτερικής καύσης. Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας των λειτουργικών παραμέτρων της διεργασίας, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για το μέγεθος των επιπτώσεων των κύριων παραγόντων και των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους στην απόδοση του συστήματος. Οι ανεξάρτητες μεταβλητές του συστήματος είναι η θερμοκρασία, η υγρασία και η παροχή οξυγόνου. Έπειτα, αφού εκτιμήθηκε η σχετική σημασία των ανεξάρτητων μεταβλητών με την εξαρτημένη μεταβλητή, προσδιορίστηκαν οι τιμές των παραμέτρων που δίνουν την μέγιστη παραγωγή ενέργειας ανά τόνο απορρίμματος.

Στο τελευταίο στάδιο πραγματοποιείται η οικονομική ανάλυση της εν λόγο διεργασίας με την εκτίμηση του πάγιου κόστους της εγκατάστασης και του ετήσιου λειτουργικού κόστους ώστε να αξιολογηθεί η βιωσιμότητα επενδυτικού σχεδίου διαχείρισης ΑΣΑ.

Ολοκληρώνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένεια μου, η οποία στεκόταν πάντα δίπλα μου, σε όλη την διάρκεια και αυτής μου της προσπάθειας. Ήταν οι άνθρωποι που με την αγάπη τους, την υπομονή τους και την διαρκή υποστήριξή τους έκαναν τις δύσκολες στιγμές να μοιάζουν ευκολότερες. Ξεχωριστά θα ήθελα να ευχαριστήσω την αγαπημένη μου γιαγιά Κασσάρα Καλλιόπη, η οποία συνέβαλε στο μέγιστο και με στήριξε σε όλες τις δύσκολες μέρες αυτής της περιόδου.

Κασσάρα Καλλιόπη, Αθήνα 2018

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετάται η τεχνολογία αεριοποίησης πλάσματος για την επεξεργασία αστικών στερεών απορριμμάτων (ΑΣΑ) προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Αρχικά καταστρώνεται ένα θερμοδυναμικό μοντέλο χημικής ισορροπίας, με σκοπό την προσομοίωση της διεργασίας αεριοποίησης πλάσματος για την επεξεργασία αποβλήτων κυρίως οργανικής σύστασης. Από την επίλυση του προσδιορίζεται η σύσταση του παραγόμενου αερίου σύνθεσης στα προϊόντα της διεργασίας σε CO, H₂, CH₄, H₂O, CO₂, N₂, S, H₂S, Cl₂ HCl. Η ανάπτυξη του θερμοδυναμικού μοντέλου ισορροπίας περιλαμβάνει διάφορα στάδια, όπως αυτά παρουσιάζονται αναλυτικά στην επιλογή της πλέον σύγχρονης και αξιόπιστης βάσης για το εύρος εφαρμογής του θερμοδυναμικού μοντέλου, β) την ανάπτυξη των εξισώσεων για τις σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων αεριοποίησης γ) την ανάπτυξη των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας για την διεργασία αεριοποίησης πλάσματος και δ) την επίλυση του συστήματος εξισώσεων που προκύπτει με χρήση του προγράμματος ΜΑΤLAB.

Στο πρώτο μέρος παρουσιάζονται δεδομένα διαχείρισης αποβλήτων, με αναφορά στις εφαρμοζόμενες μεθόδους διαχείρισης και επεξεργασίας. Στην συνέχεια, εισάγεται η έννοια της θερμικής επεξεργασίας αποβλήτων και παρουσιάζονται οι πλέον σύγχρονες τεχνολογίες θερμικής επεξεργασίας και ενεργειακής αξιοποίησης αποβλήτων. Αναλύεται η τεχνολογία της αεριοποίησης, που είναι και το αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας. Δίνεται το διάγραμμα ροής της συνολικής διεργασίας και αναλύονται τα κύρια τμήματα του χρησιμοποιούμενου εξοπλισμού. Πιο συγκεκριμένα γίνεται περιγραφή του τομέα της αεριοποίησης (αντιδραστήρας αεριοποίησης, πυρσοί πλάσματος), των συστημάτων καθαρισμού και των συστημάτων ανάκτησης ενέργειας.

Στο δεύτερο μέρος παρουσιάζεται η θερμοδυναμική ανάλυση της διεργασίας, η οποία αποτελεί τον πυρήνα της μελέτης της αεριοποίησης πλάσματος. Το μέρος αυτό επικεντρώνεται στον αντιδραστήρα και στις διεξαγόμενες σε αυτόν αντιδράσεις. Αρχικά πραγματοποιήθηκε αξιολόγηση των διαθέσιμων θερμοδυναμικών βάσεων δεδομένων. Τα θερμοδυναμικά δεδομένα που απαιτούνται για την ανάπτυξη του μοντέλου ισορροπίας για την αεριοποίηση είναι οι ενέργειες σχηματισμού Gibbs στους 298K, οι ενθαλπίες σχηματισμού στους 298 K και οι θερμοχωρητικότητες σταθερής πίεσης cp (heat capacity) οι οποίες αποτελούν συνάρτηση της θερμοκρασίας και απαιτούνται για τον υπολογισμό της μεταβολής των σταθερών ισορροπίας με τη θερμοκρασία. Στην συνέχεια, ξεκινώντας από την αρχή της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και συνθέτοντας τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας προκύπτει η επίλυση του θερμοδυναμικού μοντέλου ως προς τη σύσταση του παραγόμενου αερίου σύνθεσης και ως προς την καταναλισκόμενη ηλεκτρική ενέργεια. Ακολουθεί η παρουσίαση των αποτελεσμάτων και η επικύρωση του μοντέλου με βάση πειραματικά και θεωρητικά δεδομένα. Έπειτα, γίνεται παραμετρική ανάλυση ως προς τις βασικές μεταβλητές που εμπλέκονται στη διεργασία (θερμοκρασία, οξυγόνο, υγρασία). Οι κρίσιμες λειτουργικές παράμετροι που επιλέχθηκαν ήταν η ποσότητα του αέρα που χορηγείται στον αντιδραστήρα πλάσματος, η θερμοκρασία αεριοποίησης πλάσματος και η

υγρασία του αποβλήτου υλικού κατά την τροφοδοσία. Η διεργασία της αεριοποίησης αναλύθηκε και στο Aspen Plus 11.1 καθώς αποτελεί ένα εξαιρετικά εύχρηστο και ισχυρό περιβάλλον για την ανάπτυξη και προσομοίωση διεργασιών. Το πρόγραμμα χρησιμοποιήθηκε για την αρχική εκτίμηση της συμπεριφοράς των κύριων αντιδράσεων αεριοποίησης με την θερμοκρασία.

Στο τρίτο μέρος της εργασίας γίνεται η ενεργειακή ανάλυση της διεργασίας. Παρουσιάζονται τα ενεργειακά μεγέθη που εμπλέκονται και γίνεται ενεργειακή βελτιστοποίηση ως προς την καθαρή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας των λειτουργικών παραμέτρων της διεργασίας, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για το μέγεθος των επιπτώσεων των κύριων παραγόντων και των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους στην απόδοση του συστήματος. Οι ανεξάρτητες μεταβλητές του συστήματος είναι η θερμοκρασία, η υγρασία και η παροχή οξυγόνου. Αφού εκτιμήθηκε η σχετική σημασία των μεταβλητών, προσδιορίστηκαν οι τιμές των παραμέτρων που δίνουν την μέγιστη παραγωγή ενέργειας ανά τόνο απορρίμματος.

Στο τέταρτο μέρος γίνεται η οικονομική αξιολόγηση της διεργασίας αεριοποίησης πλάσματος, χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα του τρίτου μέρους για τη διαστασιολόγηση του εξοπλισμού. Η οικονομική ανάλυση της εν λόγο διεργασίας γίνεται με την εκτίμηση του πάγιου κόστους της εγκατάστασης και του ετήσιου λειτουργικού κόστους ώστε να αξιολογηθεί η βιωσιμότητα επενδυτικού σχεδίου διαχείρισης ΑΣΑ.

1. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ: Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

Στην προσπάθεια να δοθεί ένας ορισμός για τα αστικά απόβλητα πρέπει καταρχήν να δηλωθεί πως αυτά αποτελούν ένα ιδιαιτέρως ετερογενές συνονθύλευμα υλικών που εξαρτάται από παράγοντες όπως το βιοτικό επίπεδο, τα καταναλωτικά πρότυπα, την κινητικότητα του πληθυσμού ακόμα και από τις εποχές του έτους. Η ποιοτική σύσταση των αποβλήτων είναι δυναμική παράμετρος που μεταβάλλεται τόσο ως προς τον τόπο όσο και ως προς τον χρόνο. Τοπικά, η σύσταση των αποβλήτων μπορεί να διαφοροποιείται έντονα από χώρα σε χώρα, αλλά και μέσα στην ίδια χώρα από περιφέρεια σε περιφέρεια αλλά ακόμη και μέσα στην ίδια πόλη από περιοχή σε περιοχή. Για παράδειγμα, τα ελληνικά απόβλητα εμφανίζουν αύξηση του ποσοστού του ζυμώσιμου κλάσματός τους κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, λόγω της αυξημένης κατανάλωσης φρούτων και νωπών λαχανικών.

Ο Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων (ΕΚΑ) ταξινομεί τα στερεά απόβλητα σε κατηγορίες ανάλογα με την πηγή προέλευσης ή το είδος του υλικού και περιλαμβάνει τόσο τα επικίνδυνα απόβλητα (εν δυνάμει) όσο και τα μη επικίνδυνα στερεά. Η ποιοτική ανάλυσή τους έχει σκοπό να προσδιορίσει βασικές ποσοστιαίες κατηγορίες υλικών σε αυτά, προκειμένου να προσδιορισθεί ένα σχέδιο διαχείρισης, επεξεργασίας και αξιοποίησής τους (ανακύκλωση, ανάκτηση ενέργειας).

Οι ομάδες υλικών που περιλαμβάνονται στα απόβλητα, όπως προκύπτει από σειρά δειγματοληψιών και αναλύσεων, περιλαμβάνει τα εξής υλικά:

- Ζυμώσιμα: Περιλαμβάνονται τα υπολείμματα κουζίνας και κήπου.
- Χαρτί: Περιλαμβάνονται τα πάσης φύσεως χαρτιά και χαρτόνια που προέρχονται κυρίως από έντυπο υλικό και συσκευασίες προϊόντων.
- Μέταλλα: Περιλαμβάνεται το σύνολο των μεταλλικών υλικών. Είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός σε σιδηρούχα και μη σιδηρούχα μέταλλα (αλουμίνιο), κυρίως λόγω της μαγνητικής ιδιότητας των πρώτων. Σε ορισμένες αναλύσεις εξετάζονται ως ξεχωριστή υποκατηγορία και οι μπαταρίες λόγω της σχετικά υψηλότερης επικινδυνότητάς τους.
- Γυαλί: Όσον αφορά την ανακύκλωση, γίνεται διαχωρισμός σε λευκό, καφέ και πράσινο γυαλί, καθώς η παραγωγή καφέ και λευκού απαιτεί υαλότριμμα μόνο του ίδιου χρώματος.
- Πλαστικό: Περιλαμβάνεται το σύνολο των πολυμερών αποβλήτων. Χαρακτηριστικό της κατηγορίας αυτής είναι η έντονη ανομοιογένειά της, λόγω των πολλών χρησιμοποιούμενων πολυμερών (π.χ. PVC, PE, PP, PS, PET, ABS, κ.λπ.).
- Δέρμα-Ξύλο-Λάστιχο-Ύφασμα: Χαρακτηρίζονται ως λοιπά καύσιμα.
- Αδρανή: Περιλαμβάνονται χημικά ανενεργά υλικά που καταλήγουν στα οικιακά απόβλητα (π.χ. χώματα, πέτρες, κ.λπ.).
- Λοιπά: Στο κλάσμα αυτό καταλήγουν τα υλικά εκείνα που δε μπορούν να κατανεμηθούν σε καμία από τις άλλες κατηγορίες

Στο διάγραμμα 1 που ακολουθεί απεικονίζεται η μέση ποιοτική σύσταση των αστικών αποβλήτων στην Αττική με βάση τον Εθνικό Σχεδιασμό Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (2011).

	Μόνιμοι Κάτοικοι	Ετήσια συνολική παραγωγή ΑΣΑ, τόνοι		
Περιφέρεια Αττικής	3.827.624	1.971.226		
Ελλάδα	10.815.917	5.574.757		
	Ποσοστό	(%) κ.β.		
	3% 9% 3% 13% 44 28%	 Ζυμώσιμα Χαρτί-Χαρτόνι Πλαστικά Μέταλλα Γυαλί Λοιπά 		

Διάγραμμα 1 Μέση ποιοτική σύσταση ΑΣΑ

Το χαρακτηριστικότερα μεγέθη που περιγράφουν την παραγωγή αποβλήτων είναι η Μοναδιαία Παραγωγή Αποβλήτων (ΜΠΑ) και ο αντίστοιχος Ρυθμός Παραγωγής Αποβλήτων (ΡΠΑ). Η ΜΠΑ εκφράζεται από το βάρος των αποβλήτων που παράγει ένα άτομο σε μια ημέρα (kg/cap. day). Ο ΡΠΑ εκτιμάται για μια περιοχή πολλαπλασιάζοντας την ΜΠΑ με τον εξυπηρετούμενο πληθυσμό της. Σύμφωνα με το Περιφερειακό Σχέδιο Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων Αττικής (Π.Ε.Σ.Δ.Α) (Αρ. Απόφασης 319/Φ.περ.Σ-Α/06/22.02.2006), η παραγωγή Α.Σ.Α. θεωρείται:

1,41 Kg/κάτοικο/ημέρα, δηλαδή, σε 5.400,73 t/ημ (μέση ημερήσια ποσότητα) και 1.971.226 t/έτος (μέση ετήσια ποσότητα).

1.1. ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΗ ΥΛΗ

Η μάζα των αποβλήτων διακρίνεται από μεγάλη ανομοιογένεια και διακύμανση σε οργανικά και ανόργανα συστατικά. Αυτό δυσκολεύει το σχεδιασμό και τη λειτουργία μιας εγκατάστασης θερμικής επεξεργασίας, για τον υπολογισμό του ισοζυγίου μάζας - ενέργειας και των εκπομπών της μονάδας. Οι βασικότερες ιδιότητες των αποβλήτων που επηρεάζουν την συμπεριφορά τους στην καύση αναλύονται παρακάτω.

1.1.1. ΑΝΩΤΕΡΗ ΚΑΙ ΚΑΤΩΤΕΡΗ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ

Θερμογόνος δύναμη των οικιακών αποβλήτων είναι η ποσότητα θερμότητας που απελευθερώνεται κατά την καύση της μονάδας βάρους και εκφράζεται σε kcal/kg αποβλήτων. Υπολογίζεται εργαστηριακά με τη βοήθεια θερμιδόμετρου. Ο υπολογισμός της γίνεται στην περίπτωση ανάκτησης ενέργειας από τα απόβλητα. Τα καύσιμα (απόβλητα) περιέχουν H₂ και έτσι τα προϊόντα θα περιέχουν H₂O. Όταν το νερό (ατμός) που σχηματίζεται κατά την καύση του H₂ συμπυκνώνεται (υγρό) τότε εκλύεται ένα ποσό θερμότητας που είναι μετρήσιμο και έτσι θα μετρηθεί μία μεγαλύτερη θερμογόνος δύναμη από την περίπτωση που το νερό θα είχε παραμείνει στην αέρια φάση. Συνεπώς, διακρίνονται δύο θερμογόνοι δυνάμεις: η ανώτερη, που αντιστοιχεί στην πλήρη συμπύκνωση του νερού των προϊόντων και η κατώτερη, που αντιστοιχεί στην περίπτωση που το νερό των προϊόντων είναι στην αέρια φάση. Συνήθως, αυτή που χρησιμοποιείται για τεχνικούς υπολογισμούς είναι η κατώτερη

Συνήθης τιμή θερμογόνου δύναμης (άμεση συνάρτηση της υγρασίας των απορριμμάτων): 2.500 kcal/kg απορριμμάτων. Στην Ελλάδα, τυπική τιμή θερμογόνου δύναμης (λόγω αυξημένης υγρασίας των απορριμμάτων): 1.750 kcal/kg.

1.1.2. ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΥΓΡΑΣΙΑ

Η υγρασία των αποβλήτων υπολογίζεται εργαστηριακά με ξήρανση δείγματός τους (είτε του συνόλου των αποβλήτων είτε του κάθε συστατικού ξεχωριστά) σε φούρνο στους 105°C για μία ώρα. Επειδή τα δείγματα δε μπορούν να είναι μεγάλα, προτιμάται ο υπολογισμός της υγρασίας στα διάφορα επιμέρους συστατικά και, βάσει αυτής, ο υπολογισμός της συνολικής. Η περιεχόμενη υγρασία των στερεών απόβλητων εκφράζεται συνήθως ως το βάρος υγρασίας που περιέχεται στη μονάδα του βάρους του υγρού ή ξηρού υλικού. Κατά τη μέτρηση της υγρασίας με αναφορά στο υγρό υλικό, η υγρασία αυτή σ' ένα δείγμα εκφράζεται ως ποσοστό του βάρους του υγρού υλικού. Για τα περισσότερα αστικά απόβλητα η περιεχόμενη υγρασία κωμαίνεται μεταξύ 15 και 40%, εξαρτώμενη από τη σύσταση των αποβλήτων, την εποχή του έτους, τις καιρικές συνθήκες και ιδιαίτερα τη βροχή. Ωστόσο, έχει πολύ αρνητικό αντίκτυπο στη διαδικασία καύσης καθώς μειώνει την αποδοτικότητά της.

Η θερμοκρασία τήξης και συσσωμάτωσης της τέφρας που παράγεται μετά την καύση των αποβλήτων κυμαίνεται μεταξύ 1100 –1200°C.

1.1.4. ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

Η εκπομπή χλωριωμένων ενώσεων (διοξίνες/φουράνια) κατά την καύση αποβλήτων επιβάλλει πολλές φορές και προσδιορισμό περιεκτικοτήτων σε αλογόνα. Μόριο Διοξινών:



Όπου Χ, άτομο χλωρίου (Cl) ή υδρογόνου (H) και Ο άτομο οξυγόνου.

Μόριο Φουρανίων:



Όπου Χ, άτομο χλωρίου (Cl) ή υδρογόνου (Η) και Ο άτομο οξυγόνου.

1.2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΑΣΑ ΚΑΙ ΠΟΛΙΤΙΚΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Οι μέθοδοι θερμικής επεξεργασίας ΑΣΑ, σε συνδυασμό ίσως με τις βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας αυτών, αποτελούν σημαντικά εργαλεία για την επίτευξη των στόχων στον τομέα διαχείρισης των ΑΣΑ όπως αυτοί έχουν τεθεί από τις πολιτικές και νομοθετικές δεσμεύσεις που η χώρα μας έχει αναλάβει. Σε μία χώρα, όπως η Ελλάδα, η οποία βασίζεται στην υγειονομική ταφή των αποβλήτων και σε ένα μικρό μόνο ποσοστό στην ανάκτηση συγκεκριμένων υλικών, απαιτείται η άμεση κινητοποίηση των αρμόδιων φορέων για την δημιουργία ενός ενιαίου και κατάλληλου σχεδίου δράσης που θα αποσκοπεί στην υλοποίηση των στόχων αυτών.

Οι συνθήκες που ευνοούν την ενσωμάτωση των μεθόδων θερμικής επεξεργασίας στο πλαίσιο διαχείρισης των ΑΣΑ στην Ελλάδα είναι:

- Η σημαντική εμπειρία από την ωρίμανση αντίστοιχων έργων εφαρμοσμένων στο εξωτερικό,
- Η αποδεδειγμένη απόδοση τους,
- Η θέσπιση αυστηρών προδιαγραφών και όρων λειτουργίας από το Ευρωπαϊκό αλλά και το Ελληνικό δίκαιο, που εξασφαλίζουν την προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος από την εφαρμογή τους,
- Η ανάγκη περιορισμού των ποσοτήτων που οδηγούνται προς ταφή,
- η δυνατότητα των μεθόδων αυτών να συμβάλλουν σημαντικά στην επίτευξη και άλλων πολιτικών στόχων, για παράδειγμα την παραγωγή ενέργειας από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ).

Η εξάντληση και αύξηση των τιμών των ορυκτών καυσίμων καθώς και οι ολοένα αυξανόμενες απαιτήσεις σε ενέργεια καθιστούν την χρήση ΑΠΕ αναγκαία. Σύμφωνα, λοιπόν, με την

Οδηγία 2001/71/Ε με θέμα «Την προαγωγή της Ηλεκτρικής Ενέργειας που παράγεται από Ανανεώσιμες Πηγές στην εσωτερική αγορά Ηλεκτρικής Ενέργειας», το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των αστικών αποβλήτων θεωρείται βιομάζα και κατ' επέκταση, ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Το γεγονός αυτό «επιβάλλει» έμμεσα την ενεργειακή του αξιοποίηση. Παράλληλα, σύμφωνα με την Οδηγία 2000/76/ΕΚ που αφορά «Την Αποτέφρωση των Αποβλήτων», στόχος των μονάδων αποτέφρωσης και συναποτέφρωσης οφείλει να είναι «…η μέγιστη εφικτή ανάκτηση της θερμότητας που παράγεται κατά τη διεργασία αποτέφρωσης και συναποτέφρωσης, π.χ., μέσω της συνδυασμένης παραγωγής θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας, της παραγωγής ατμού για βιομηχανική χρήση ή της αστικής τηλεθέρμανσης…». Συνεπώς, βάσει των παραπάνω, αν και η Ελλάδα είναι χώρα πλούσια σε πολλές μορφές ΑΠΕ όπως τον ήλιο, τον άνεμο κλπ, μπορεί να πλησιάσει σε μεγάλο βαθμό τους στόχους της, τόσο σε θέματα διαχείρισης των ΑΣΑ, όσο και σε θέματα υιοθέτησης ΑΠΕ με εφαρμογή των μεθόδων θερμικής επεξεργασίας των ΑΣΑ.

1.2.1. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΣΑ

- Καύση: θερμική οξείδωση παρουσία περίσσειας οξυγόνου.
- Πυρόλυση: θερμική επεξεργασία των αστικών στερεών απορριμμάτων σε απουσία αέρα.
- Αεριοποίηση: συναφής διεργασία με την πυρόλυση, όπου πραγματοποιείται προσθήκη αερίων (οξυγόνου, ατμού ή υδρογόνου) με σκοπό την ενίσχυση του σχηματισμού αερίων προϊόντων ή/και την απελευθέρωση θερμότητας μέσα στον αντιδραστήρα.
- Αεριοποίηση πλάσματος: αεριοποίηση σε πολύ υψηλές θεμοκρασίες που παράγει αέριο σύνθεσης και υλοποιημένο στερεό υπόλειμμα.

Μειονεκτήματα θερμικών μεθόδων:

- Παραγωγή αέριων ρύπων (σωματίδια, διοξίνες κλπ.) που δύσκολα και πλημμελώς αντιμετωπίζονται
- Παραγωγή τέφρας που απαιτεί ιδιαίτερη και δύσκολη διάθεση
- Έχει μεγάλο πάγιο και λειτουργικό κόστος
- Αντίκειται στην ανακύκλωση μια και τα σημαντικότερα συστατικά για καύση είναι τα πλαστικά και το χαρτί/χαρτόνι
- Το άζωτο που περιέχεται χάνεται στην ατμόσφαιρα

1.2.2. ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Διακρίνονται δύο τύποι, η αερόβια και η αναερόβια:

Κατά την αερόβια βιοσταθεροποίηση (κομποστοποίηση) παράγεται ως τελικό προϊόν, ένα αρκούντως σταθεροποιημένο υλικό που μπορεί να αποθηκευτεί και να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό χωρίς περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Κατά την αναερόβια βιοσταθεροποίηση παράγεται κύρια βιοαέριο (μείγμα CH4 και CO2), ενεργειακά αξιοποιήσιμο.

1.2.3. ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΣΑ ΣΤΗΝ ΑΤΤΙΚΗ ΣΗΜΕΡΑ

Στοιχεία 2012:

- Κομποστοποίηση: αμελητέα (1,8%)
- Ανακύκλωση (μπλε κάδοι): 4,8% των ΑΣΑ
- Ανακύκλωση (άλλα συστήματα): 9,5% ΑΣΑ
- Σύμμεικτα: πάνω από το 84% των ΑΣΑ, οδηγούνται στη Φυλή

Από αυτά : • το 90% θάβεται απ' ευθείας • το 10% πηγαίνει στη μονάδα επεξεργασίας (ΕΜΑΚ) το 1% (μεταλλικά ανακυκλώσιμα) ανακτάται, το 4% (RDF) θάβεται, το 5% πηγαίνει στις επικαλύψεις των παλιών χωματερών.



1.3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ

Το πλάσμα αναφέρεται ως η τέταρτη φάση της ύλης και δημιουργείται, συνήθως, με παροχή ηλεκτρικού ρεύματος σε δύο αντίθετα φορτισμένους πόλους-ηλεκτρόδια. Τα μόρια του αερίου μέσου μεταξύ των πόλων διασπώνται σε ελεύθερα άτομα και αυτά σε αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια και θετικά φορτισμένα ιόντα, ως αποτέλεσμα των πολύ υψηλών θερμοκρασιών (>10.000°C) που αναπτύσσονται. Η κατάσταση αυτή του θερμού ιονισμένου αερίου ονομάζεται πλάσμα. Το τόξο πλάσματος εγκλείεται σε ένα θάλαμο, μέσα στον οποίο τροφοδοτείται το απόβλητο υλικό. Η έντονη θερμότητα του πλάσματος διασπά τα οργανικά μόρια (λάδι, διαλύτες και βαφή) του αποβλήτου στα στοιχειακά άτομα τους. Σε μια προσεκτικά ελεγχόμενη διαδικασία, αυτά τα άτομα επανασυνδέονται σε αβλαβή αέρια όπως είναι το διοξείδιο του άνθρακα. Με την αεριοποίηση με πλάσμα (gasification with plasma) μετατρέπεται η οργανική ύλη προς παραγωγή αερίου σύνθεσης (καύσιμο αέριο) και αδρανούς υαλώδους στερεού υπολείμματος. Το πρώτο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μηχανές αερίου για ενεργειακή εκμετάλλευση και το δεύτερο, έχοντας σημαντικά πολύ μικρότερο όγκο από τον αρχικό, είτε χρησιμοποιείται ως οικοδομικό υλικό υλικό επικάλυψης είτε εναποτίθεται σε ΧΥΤΑ.

Το αέριο σε κατάσταση πλάσματος, παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη χημική δραστικότητα συγκριτικά με τα περισσότερα αέρια σε μεγάλες θερμοκρασίες και πιέσεις και μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο σε μια ποικιλία χημικών διαδικασιών. Τα πλεονεκτήματα από τη χρησιμοποίηση της τεχνολογίας αυτής προκύπτουν κατά κύριο λόγο από την υψηλή κινητική ενέργεια που χαρακτηρίζει τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια του πλάσματος, αλλά και τα άτομα του ουδετέρου αερίου. Η μερική μεταφορά αυτής της ενέργειας στις χημικές ενώσεις κάνει δυνατές χημικές αντιδράσεις, οι οποίες δεν θα μπορούσαν να ενεργοποιηθούν από τις εξώθερμες αντιδράσεις των συμβατικών διαδικασιών καύσης. Ο χρόνος που απαιτείται προκειμένου να λάβει χώρα η καταστροφή των οργανικών ενώσεων εξαρτάται από την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας και το χρόνο παραμονής των οργανικών ενώσεων στην ιονισμένη ατμόσφαιρα ή σε υψηλή θερμοκρασία.

Η τεχνολογία αυτή είναι κατάλληλη για την επεξεργασία μιας μεγάλης ποικιλίας αποβλήτων που έχουν υψηλό ποσοστό ανόργανων συστατικών και χαμηλή θερμιδική αξία, γεγονός που οφείλεται στο ότι ένα μεγάλο ποσοστό της απαιτούμενης θερμότητας δίνεται από το πλάσμα και όχι από την οξείδωση των αποβλήτων. Το ανόργανο μέρος των αποβλήτων μετατρέπεται σε τηγμένο υπόλειμμα, το οποίο μετά από ψύξη σχηματίζει ένα σταθερό, αδρανές, υψηλής πυκνότητας υαλώδες υλικό. Η χρήση της, ωστόσο, βρίσκεται σε πιλοτικό στάδιο κυρίως γιατί το κόστος εφαρμογής της μεθόδου και το κόστος λειτουργίας μιας μονάδας πλάσματος είναι πολύ υψηλό. Μάλιστα, το τόξο του πλάσματος επιτρέπει το λιώσιμο μικρών μόνο ποσοτήτων αποβλήτων και δεν υπάρχει η κατάλληλη εμπειρία σε μεγάλη χρονική κλίμακα καθώς έχει εφαρμοσθεί μέχρι σήμερα κυρίως σε ειδικά απόβλητα (ραδιενεργά απόβλητα, στερεά απόβλητα μονάδων καύσης) και όχι σε ΑΣΑ. Όμως, θετικό κρίνεται το ότι για την εγκατάσταση μιας μονάδας αεριοποίησης πλάσματος απαιτείται μικρός χώρος, κατά τη διεργασία παράγονται λιγότερα καυσαέρια και ρυπογόνες ουσίες και τέλος, η μέθοδος εξελίσσεται σε ένα στάδιο, περιορίζοντας, έτσι, την πολυπλοκότητά της.

Η τεχνολογία πλάσματος δεν έχει εφαρμοστεί σε εμπορική κλίμακα στην Ε.Ε. αλλά υπάρχουν παγκοσμίως εγκαταστάσεις που την εφαρμόζουν για την επεξεργασία των στερεών αποβλήτων, ενώ στην Ιαπωνία κοντά στις πόλεις Mihama and Mikata, λειτουργεί μονάδα πλάσματος για την επεξεργασία 20 tn/d αστικών στερεών αποβλήτων και 4 tn/d αστικής ιλύος. Πιλοτικά προγράμματα εφαρμόζονται παγκοσμίως, αλλά η πολυπλοκότητα της σύστασης των σύμμεικτων ΑΣΑ δεν έχει προς το παρόν επιτρέψει την εμπορική εφαρμογή της για την επεξεργασία αυτού του ρεύματος. Στην Ευρώπη υπάρχουν 2 μονάδες αεριοποίησης πλάσματος στη Γαλλία (Bordeaux, Morcenx) που επεξεργάζονται τη στάχτη που παράγεται από την επεξεργασία των ΑΣΑ και τον αμίαντο αντίστοιχα. Επιπλέον στη Νορβηγία (Bergen) βρίσκεται μονάδα αεριοποίησης πλάσματος που επεξεργάζεται απόβλητα βυρσοδεψίας. Τέλος, στη Σουηδία (Landskrona) η μονάδα αεριοποίησης πλάσματος την ιπτάμενη τέφρα. Τα παραπάνω δηλώνουν πως τουλάχιστον για την Ευρωπαϊκή Ένωση η τεχνολογία αυτή δεν έχει εφαρμοστεί σε μεγάλη έκταση ακόμα, ούτε έχουν χρησιμοποιηθεί αμιγώς και πρωτογενώς τα σύμμεικτα ΑΣΑ.

1.3.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΟΣ ΡΟΗΣ

Παρακάτω παρουσιάζεται σχηματικά η διεργασία της αεριοποίησης, σε αντιδραστήρα πλάσματος:



- Ξήρανση τροφοδοσίας με χρήση μέρους της θερμικής ενέργειας του θερμού αερίου σύνθεσης το οποίο παράγεται στην κάμινο αεριοποίησης πλάσματος, και μέρους της θερμικής ενέργειας που παράγεται στο σύστημα ανάκτησης ενέργειας.
- Είσοδος ξηρής τροφοδοσίας στον αεριοποιητή πλάσματος από την κορυφή μέσω συστήματος αεροστεγούς τροφοδότησης. Συνήθως υπάρχει και δευτερεύον στάδιο αεριοποίησης πλάσματος.
- Αεριοποίηση και υαλοποίηση στην κάμινο, έξοδος του αερίου σύνθεσης από την κορυφή του αντιδραστήρα και του τηγμένου ανόργανου υλικού από τον πυθμένα.
- Είσοδος αερίου σύνθεσης σε κυκλώνα κατακράτησης στερεών σωματιδίων, μετά σε εναλλάκτη θερμότητας για ψύξη και έπειτα, από θάλαμο ψεκασμού με νερό και από τη διάταξη venturi.
- Είσοδος σε σύστημα απομάκρυνσης μικρομερών σωματιδίων που λειτουργεί με ηλεκτρικό ρεύμα.
- Μετάβαση σε πύργο με πληρωτικό υλικό σε αντιρροή με διάλυμα NaOH για απομάκρυνση των όξινων αερίων και έπειτα σε στήλη με δίσκους για την απομάκρυνση του υδρόθειου.
- Ενεργειακή αξιοποίηση παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω προκύπτει ότι οι μαζικές ροές εισόδου στον αντιδραστήρα είναι τρεις: 1. απορρίμματα, 2. αέρας και 3. υγρασία ενώ υπάρχει μία ενεργειακή ροή εισόδου, αυτή της ηλεκτρικής ενέργειας που προσδίδεται μέσω των πυρσών.

Περιβαλλοντικές συνέπειες

Λόγω των πολύ υψηλών θερμοκρασιών και του αναγωγικού περιβάλλοντος που επικρατεί, αποφεύγεται η δημιουργία διοξινών, φουρανίων και άλλων τοξικών ενώσεων χλωρίου στα καυσαέρια ενώ λόγω της περιορισμένης ποσότητας οξυγόνου κατά τη διεργασία, δεν απαιτείται μεγάλων διαστάσεων σύστημα καθαρισμού. Το στερεό υπόλειμμα είναι χημικά σταθερό και τα επίπεδα των τοξικών στοιχείων είναι πολύ πιο κάτω από τα επιτρεπτά όρια.

<u>Προϊόντα της αεριοποίησης πλάσματος των ΑΣΑ</u>

- Αέριο σύνθεσης: Προκύπτει από την πλήρη αεριοποίηση όλων των πτητικών συστατικών του εισερχόμενου ρεύματος, η σύσταση και το ενεργειακό περιεχόμενο του οποίου εξαρτώνται άμεσα από το είδος και το οργανικό περιεχόμενο των προς επεξεργασία αποβλήτων.
- Αδρανές υλικό υαλώδους μορφής: Δημιουργείται από την υαλοποίηση του ανόργανου μέρους των επεξεργαζόμενων αποβλήτων, είναι ομογενές και χρησιμοποιείται ως κατασκευαστικό υλικό, π.χ. σε κατασκευή δρόμων, τούβλων και πλακιδίων κλπ).
- Καυσαέρια: Ύστερα από κατάλληλη επεξεργασία διοχετεύονται στην ατμόσφαιρα. Αναφορικά με τα ανώτατα επιτρεπτά όρια των εκπομπών από μονάδες που χρησιμοποιούν την τεχνολογία του πλάσματος, ισχύουν τα ίδια όρια με τις υπόλοιπες μονάδες θερμικής επεξεργασίας.
- Υγρά απόβλητα: Προκύπτουν από τη διαδικασία καθαρισμού των απαερίων και ανάλογα με την ποιοτική και ποσοτική σύστασή τους, είναι δυνατό να απαιτείται εγκατάσταση επεξεργασίας τους ώστε η τελική διάθεσή τους να είναι ασφαλής.

Για αυτή τη μέθοδο χρησιμοποιούνται δύο τύποι αντιδραστήρα, ο αεριοποιητής κινούμενης κλίνης και ρευστοποιημένης κλίνης. Ο πρώτος χρησιμοποιείται ευρέως και λειτουργεί κατά αντιρροή και ομορροή, ανάλογα από το που μπαίνει το αέριο μέσο αεριοποίησης.

ΠΥΡΣΟΙ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ

Οι πυρσοί πλάσματος είναι συσκευές που μεταδίδουν ηλεκτρικό ρεύμα σε αέριο μέσο, μέσω ηλεκτρικών εκκενώσεων που οφείλονται στη διαφορά δυναμικού δύο ηλεκτροδίων ανόδου - καθόδου. Έτσι, δημιουργείται τόξο πλάσματος (plasma – arc) και μετατρέπεται το αέριο σε πλάσμα. Το ηλεκτρικό τόξο, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που εμφανίζονται κατά την δημιουργία του, σχετίζεται με την τέταρτη κατάσταση της ύλης, το πλάσμα. Ένα αέριο γίνεται πλάσμα όταν η προσθήκη θερμότητας ή άλλης ενέργειας αναγκάζει έναν σημαντικό αριθμό ατόμων να απελευθερώσουν μερικά ή όλα τα ηλεκτρόνια τους. Τα υπόλοιπα μέρη εκείνων των ατόμων αφήνονται με ένα θετικό φορτίο, και τα αποσυνδεμένα αρνητικά ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα να μετακινηθούν. Το μίγμα των θετικά φορτισμένων πυρήνων και αρνητικά φορτισμένων ηλεκτρονίων είναι ένα πλάσμα. Η κίνηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι αυτή που είναι υπεύθυνη για το φαινόμενο του ηλεκτρικού τόξου. Με βάση τη διάταξη των ηλεκτροδίων, χωρίζονται σε πυρσούς μεταβίβασης και μη μεταβίβασης.

Μεταβίβασης

Αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εσωτερικά του πυρσού και σε κάποιο άλλο αγώγιμο υλικό εκτός πυρσού, το οποίο βρίσκεται είτε στα τοιχώματα του αντιδραστήρα πλάσματος εκ κατασκευής είτε υπάρχει αυτούσιο στα απόβλητα που τροφοδοτούνται. Το τόξο πλάσματος δημιουργείται εντός του αντιδραστήρα και το αέριο που υπάρχει ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, το οποίο μπορεί να είναι αέρας (προτιμάται λόγω χαμηλού κόστους), καθαρό O2, He, Ar κ.ά., περνάει στη φάση του πλάσματος.

Μη μεταβίβασης

Το τόξο πλάσματος δημιουργείται εντός του πυρσού αφού τα ηλεκτρόδια βρίσκονται μέσα σε αυτόν. Το αέριο εισέρχεται στον πυρσό μέσω θαλάμου εισαγωγής, όπου βρίσκονται δύο κυλινδρικά ηλεκτρόδια, ανάμεσα στα οποία πραγματοποιούνται εκκενώσεις. Το αέριο διέρχεται μέσα από το ηλεκτρικό πεδίο και γίνεται πλάσμα εντός του πυρσού και έπειτα εισέρχεται στον αντιδραστήρα. Τα ηλεκτρόδια ψύχονται με νερό που κινείται στα εξωτερικά τοιχώματα του πυρσού και γίνεται 100% μετατροπή του ηλεκτρικού ρεύματος σε χρήσιμη θερμική ενέργεια, με απόδοση που κυμαίνεται από 75 ως 95%.

Για άριστη μετατροπή του άνθρακα απαιτείται χρήση και των δύο τύπων πυρσού ωστόσο, αναλόγως την εφαρμογή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ο ένας είτε ο άλλος μόνο. Στον πυρσό μεταβίβασης, το ηλεκτρόδιο γραφίτη που χρησιμοποιείται πρέπει να αντικαθίσταται καθώς καταναλώνεται λόγω του χημικού περιβάλλοντος του αντιδραστήρα ενώ του άλλου τύπου, λόγω τοποθέτησης εκτός αντιδραστήρα, δεν έχει υψηλές απαιτήσεις συντήρησης.

ΞΗΡΑΝΤΗΡΑΣ – ΕΝΑΛΛΑΚΤΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

Η τιμή της υγρασίας του αποβλήτου ρυθμίζεται στα επιθυμητά επίπεδα από ξηραντήρα άμεσης επαφής, ο οποίος λειτουργεί εκμεταλλευόμενος την αισθητή θερμότητα του εξερχόμενου από τον αντιδραστήρα θερμού αερίου σύνθεσης.

Το ρεύμα τροφοδοσίας αποβλήτων εισέρχεται σε ξηραντήρα πριν μπει στον αντιδραστήρα και υπάρχουν δύο διαδεδομένοι τύποι: ο μεταφορικής ταινίας και ο περιστροφικός, ο οποίος προτιμάται λόγω των υψηλότερων συντελεστών μεταφοράς θερμότητας. Για την ξήρανση χρησιμοποιείται ατμοσφαιρικός αέρας ο οποίος θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία από εναλλάκτη που βρίσκεται στην έξοδο του αντιδραστήρα. Συνεπώς, η παροχή και η θερμοκρασία του αερίου σύνθεσης επηρεάζει άμεσα την παροχή και θερμοκρασία του αέρα

ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ

Το αέριο σύνθεσης που παράγεται στον αντιδραστήρα διέρχεται από σειρά συστημάτων καθαρισμού για την απομάκρυνση στερεών σωματιδίων και όξινων αερίων και έπειτα μεταβαίνει στα συστήματα ανάκτησης ενέργειας όπου και καίγεται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Μέσω των συστημάτων καθαρισμού, αφαιρούνται σωματίδια και ανεπιθύμητες ουσίες και έτσι, επιτυγχάνεται η ασφαλής καύση του αερίου σύνθεσης ως προς την προστασία τόσο του

περιβάλλοντος όσο και των συστημάτων παραγωγής ενέργειας που απαιτούν καύσιμο αέριο υψηλής καθαρότητας. Η πορεία που ακολουθεί το αέριο σύνθεσης είναι η εξής: κυκλώνας κατακράτησης σωματιδίων, θάλαμος ψεκασμού με νερό ώστε να ψυχθεί απότομα και να αποφευχθεί ο επανασχηματισμός των επικίνδυνων μορίων, θάλαμος venturi, ηλεκτροστατικός διαχωριστής και τέλος, πύργος επαφής για απομάκρυνση όξινων αερίων και πύργος απορρόφησης υδρόθειου.

ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ

Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του αερίου σύνθεσης (καθαρότητα, θερμογόνος δύναμη, ποσότητα) επιλέγεται και το σχετικό σύστημα ανάκτησης ενέργειας, το οποίο μπορεί να βασιστεί σε ένα κύκλο ατμού, σε ένα κύκλο αεριοστρόβιλου ή σε μία μηχανή αερίου και ακόμα, μπορεί να είναι μια μονάδα παραγωγής μιας καύσιμης χημικής ουσίας, όπως, υδρογόνο ή μεθανόλη.

Στα συστήματα αυτά οδηγείται το καθαρό αέριο σύνθεσης το οποίο καίγεται σε λέβητα. Έτσι, παράγεται ατμός που χρησιμοποιείται για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ενώ θερμική ενέργεια ανακτάται από τα θερμά ρεύματα. Κατά τη διεργασία, τα απόβλητα αξιοποιούνται ενεργειακά σε πολύ μεγάλο βαθμό αφού γίνεται εκμετάλλευση και της θερμογόνου δύναμής τους αλλά και της λανθάνουσας θερμότητας του αερίου σύνθεσης και των τελικών καυσαερίων. Ένα μέρος αυτής καταναλώνεται στον αντιδραστήρα για την διεργασία αεριοποίησης - υαλοποίησης ή και στην ξήρανση της τροφοδοσίας ενώ το υπόλοιπο πωλείται στο ηλεκτρικό δίκτυο.

Για ένα σύστημα επεξεργασίας περίπου 200tn/ημέρα και ανάλογα με το οργανικό κλάσμα και την περιεχόμενη υγρασία των αστικών αποβλήτων προς επεξεργασία, μπορεί να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια της τάξεως των 2-3MW. Όσο πιο μεγάλο το οργανικό κλάσμα, τόσο μεγαλύτερη και η ενεργειακή απόδοση της μεθόδου.

Το σύστημα που προσφέρει τις υψηλότερες ενεργειακές αποδόσεις, απαιτεί όμως αέριο σύνθεσης καλής ποιότητας και σε μεγάλες ποσότητες, είναι του συνδυασμένου κύκλου αεριοστρόβιλου - ατμοστρόβιλου, το οποίο αποδεικνύεται αποδοτικότερο με ανάμειξη με φυσικό αέριο ή μεθάνιο. Οι μηχανές εσωτερικής καύσης μπορούν να λειτουργούν με πολύ χαμηλές τιμές θερμογόνου δύναμης του καυσίμου και είναι πιο δεκτικές στην παρουσία ρυπαντών καθώς τα μηχανικά τους μέρη δεν είναι τόσο ευαίσθητα. Ωστόσο, προτιμάται ο απλός κύκλος ατμού όπου το αέριο σύνθεσης καίγεται σε λέβητα όπου και γίνεται η παραγωγή ατμού που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε ατμοστρόβιλο. Σε αυτή την περίπτωση, ο λέβητας προηγείται των συστημάτων καθαρισμού και το αέριο σύνθεσης καίγεται με το ρυπαντικό φορτίο που περιέχει και καθαρίζονται τα τελικά καυσαέρια πριν εξέλθουν στην ατμόσφαιρα.

Διάγραμμα ροής απλού κύκλου ατμού:



Διάγραμμα ροής συνδυασμένου κύκλου αεριοστρόβιλου – ατμοστρόβιλου:



1.4. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ

Ίσως η λιγότερο δοκιμασμένη και με περισσότερο σύνθετη τεχνολογία είναι η τεχνολογία της αεριοποίησης με πλάσμα. Αν και δεν έχει δοκιμαστεί επαρκώς σε σύμμεικτα ΑΣΑ, έχει καλή απόδοση σε ενέργεια και είναι ιδιαίτερα φιλική για το περιβάλλον. Πρόκειται για τεχνολογία πολλά υποσχόμενη για το μέλλον. Συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνολογίας αυτής παρουσιάζονται παρακάτω:

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ:

- Πλήρης αποδόμηση στερεών αποβλήτων
- Αποκλεισμός των επικίνδυνων αποβλήτων από τους χώρους υγειονομικής ταφής
- Ανυπαρξία βλαβερών εκπομπών τοξικών αποβλήτων
- Παραγωγή αδρανούς υαλώδους στερεού υπολείμματος το οποίο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως κατασκευαστικό υλικό
- Επεξεργασία οργανικών αποβλήτων σε εύφλεκτο αέριο σύνθεσης ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας
- Απαιτείται μικρός χώρος εγκατάστασης

MEIONEKTHMATA:

- Δεν είναι ευρέως δοκιμασμένη η τεχνολογία και βρίσκεται σε πειραματικό στάδιο
- Δεν έχουν χρησιμοποιηθεί επαρκώς σε σύμμεικτα ΑΣΑ
- Υπάρχουν λίγες και μικρής δυναμικότητας μονάδες σε λειτουργία σήμερα
- Κόστος κατασκευής και βιωσιμότητας πολύ υψηλό
- Εφαρμογή προς το παρόν κυρίως σε ειδικά απόβλητα (ραδιενεργά απόβλητα, στερεά απόβλητα μονάδων καύσης).

2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΣΗΣΗΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στην κατάστρωση και επίλυση του Θερμοδυναμικού μοντέλου της χημικής ισορροπίας. Βασίζεται στην αρχή της ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs και υπολογίζει τη σύσταση του αερίου σύνθεσης με βάση τη σύσταση τροφοδοσίας και τις παραμέτρους λειτουργίας. Από την επίλυση του μοντέλου προσδιορίζεται η σύσταση του αερίου σύνθεσης με βάση τη σύσταση του αερίου σύνθεσης λαμβάνοντας υπόψη την παρουσία όξινων αερίων στο μίγμα ισορροπίας H₂S και HCl, καθώς επίσης και η κατανάλωση της ηλεκτρικής ενέργειας. Τα συστατικά που συμμετέχουν στην σύσταση του μίγματος ισορροπίας είναι: CO, H₂, CO₂, H₂O, CH₄, N₂, S, Cl₂, H₂S, HCl. Οι ενώσεις του θείου και του χλωρίου εντοπίζονται στο παραγόμενο αέριο σύνθεσης αν τα στοιχεία αυτά υπάρχουν στη σύσταση του αεριοποίησης μπορούν να εμφανιστούν και άλλες ενώσεις του θείου και του χλωρίου. Το θείο μπορεί να βρεθεί στο μόριο COS ενώ το χλώριο αντιδρά και με τα μέταλλα που υπάρχουν στο απόρριμμα προς παραγωγή χλωριδίων των μετάλλων. Επειδή η σύσταση του χρησιμοποιούμενου απορρίμματος σε μέταλλα δεν είναι γνωστή τα χλωρίδια των μετάλλων παραλήφθηκαν από τη σύσταση του μίγματος ισορροπίας.

Αναφορά τέλος πρέπει να γίνει και στα υπολείμματα στερεού άνθρακα που εμφανίζονται δυνητικά στη σύσταση του αερίου σύνθεσης με τη μορφή σωματιδίων μικρής διαμέτρου και αποτελούν ανεπιθύμητο παραπροϊόν της διεργασίας της αεριοποίησης. Η χρήση του αντιδραστήρα πλάσματος μειώνει σημαντικά την εμφάνιση τέτοιων σωματιδίων χωρίς όμως να μπορεί να την εξαλείψει ολοκληρωτικά αφού τοπικά στον αντιδραστήρα δημιουργούνται συνθήκες πυρόλυσης λόγω της περιορισμένης ποσότητας οξυγόνου που φθάνει στην κορυφή του αντιδραστήρα. Η πυρόλυση είναι παράπλευρο ανεπιθύμητο φαινόμενο το οποίο συμβαίνει μακριά από τη ζώνη αεριοποίησης μέσα στον αντιδραστήρα λόγω περιορισμένου οξυγόνου. Τα βασικά προϊόντα της είναι ελαφροί υδρογονάνθρακες οι οποίοι ανιχνεύονται στο αέριο σύνθεσης σε μικρές αναλογίες. Εκτός αυτού η μετατροπή του άνθρακα σε προϊόντα δεν γίνεται κατά 100%, πράγμα που σημαίνει ότι εκτός από τους υδρογονάνθρακες εμφανίζονται στο μίγμα ισορροπίας και άκαυστα σωματίδια άνθρακα. Τα παραπάνω παραπροϊόντα παραλήφθηκαν από το μίγμα ισορροπίας, λαμβάνονται όμως υπόψη κατά την επιλογή των συστημάτων καθαρισμού.

Ως όγκος ελέγχου ορίζεται ο αντιδραστήρας αεριοποίησης πλάσματος στον οποίο πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις παραγωγής αέριου σύνθεσης. Ο εξεταζόμενος όγκος ελέγχου αποτελεί ανοιχτό σύστημα εφόσον μάζα εισέρχεται με ρυθμό ροής M_i(t) 8.681 (kg/s)και εξέρχεται με ρυθμό ροής M_o(t) 8.681 (kg/s) από τα αντίστοιχα σημεία εισροής και εκροής μάζας. Παρακάτω περιγράφεται η συνολική χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στον όγκο ελέγχου, και ορίζονται τα ισοζύγια μάζας των συστατικών σε μόνιμη κατάσταση. Ακολούθως διατυπώνεται και το ισοζύγιο ενέργειας του ανοιχτού συστήματος σε μόνιμη κατάσταση.

2.1.ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΕΞΑΡΤΗΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ – ΑΝΑΛΥΣΗ ΒΑΘΜΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑΣ

Στο στάδιο αυτό προβλέπεται ο συνδυασμός των εξισώσεων που θα χρησιμοποιηθούν για την επίλυση του προβλήματος. Η πρώτη τάξη εξισώσεων περιέχει τα Ισοζύγια Μάζας. Μπορούν να γραφούν τόσα ανεξάρτητα ισοζύγια μάζας όσα είναι τα είδη που περιλαμβάνονται στο σύστημα. Ξεκινώντας από τις εξισώσεις σχηματισμού των συστατικών που βρίσκονται σε ισορροπία, καθορίζεται ο αριθμός των ανεξάρτητων αντιδράσεων. Τα ελεύθερα στοιχεία δεν συμμετέχουν σε αντιδράσεις σχηματισμού άρα από τα 10 συστατικά του μίγματος ισορροπίας μόνο τα 6 δίνουν αντιδράσεις σχηματισμού αφού τα: H2,N2, S, Cl2 αποτελούν ελεύθερα στοιχεία. Με βάση τα συστατικά που επιλέχθηκαν για να περιγράψουν την αεριοποίηση προκύπτουν οι παρακάτω 6 αντιδράσεις σχηματισμού:

$$1:C + \frac{1}{2}O_{2} \leftrightarrow CO$$

$$2:C + O_{2} \leftrightarrow CO_{2}$$

$$3:C + 2H_{2} \leftrightarrow CH_{4}$$

$$4:H_{2} + \frac{1}{2}O_{2} \leftrightarrow H_{2}O$$

$$5:H_{2} + S \leftrightarrow H_{2}S$$

$$6:H_{2} + Cl_{2} \leftrightarrow 2HCl$$

Το δεύτερο βήμα για τον καθαρισμό των ανεξάρτητων αντιδράσεων είναι ο αλγεβρικός συνδυασμός των αντιδράσεων σχηματισμού ώστε να απαλειφθούν από το σύστημα των αντιδράσεων τα συστατικά που δεν συμμετέχουν στην ισορροπία. Για τη συγκεκριμένη εφαρμογή πρέπει να αφαιρεθεί το οξυγόνο.

Η αφαίρεση της εξίσωσης (1) από την εξίσωση (2) δίνει:

 $1.2:CO + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO_2$

Η αφαίρεση της εξίσωσης (3) από την εξίσωση (1) δίνει:

$$1.3:CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$$

Μετά τους παραπάνω αλγεβρικούς μετασχηματισμούς η νέα ομάδα αντιδράσεων είναι:1.2, 1.3, 4, 5, 6. Από τις αντιδράσεις 1.2, 1.3, 4 θα πρέπει να επαλειφθεί το οξυγόνο: Αφαίρεση της εξίσωσης (4) από την εξίσωση (1.2) δίνει:

 $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$

Αφαίρεση της εξίσωσης (4) από την εξίσωση (1.3) δίνει:

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$$

Μετά και από αυτούς τους αλγεβρικούς μετασχηματισμούς το σύστημα αντιδράσεων που προκύπτει είναι το εξής:

$$1:CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$$

$$2:CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$$

$$3:H_2 + Cl_2 \leftrightarrow 2HCl$$

$$4:H_2 + S \leftrightarrow H_2S$$

Οι αντιδράσεις αυτές αποτελούνται αποκλειστικά από τα συστατικά του μίγματος ισορροπίας. Το πλήθος των παραπάνω αντιδράσεων αποτελεί τον αριθμό των ανεξάρτητων αντιδράσεων του συστήματος. Η επιλογή διαφορετικής πορείας απαλοιφής του οξυγόνου θα οδηγούσε σε διαφορετικού τύπου ανεξάρτητες αντιδράσεις, οι οποίες όμως θα ήταν και πάλι τέσσερις.

Ορισμός Μεταβλητών Συστήματος:

- Χημικός τύπος απορρίμματος, <sub>C_xH_yO_zN_wS_kCl_m
 Άρα υπεισέρχονται οι μεταβλητές x, y, z, w, k, m (6)
 </sub>
- Υγρασία αποβλήτου: moisture (1)
- Εισερχόμενη ποσότητα οξυγόνου: oxygen (1)
 Εισερχόμενο άζωτο: nitrogen (1)
- Παροχή ηλεκτρικής ενέργειας: E_{Electricity} (1)
- Θερμοκρασία αεριοποίηση: T_{Reactor} (1)
- Η σύσταση (τα γραμμομόρια) των συστατικών του μίγματος ισορροπίας: H₂, CO, CO₂, H₂O, N₂, S, H₂S, Cl₂, HCl, CH₄. (10)

ΣΥΝΟΛΟ: 21 μεταβλητές.

Η σύσταση του αποβλήτου θεωρείται δεδομένη.

ΣΥΝΟΛΟ: 21-6=15 μεταβλητές.

Εξισώσεις:

- Στοιχειομετρικά ισοζύγια μάζας: (6)
- Ισοζύγιο ενέργειας: (1)
- Ανεξάρτητες αντιδράσεις: (4)
- Σχέση οξυγόνου και αζώτου: nitrogen = 3.76·oxygen (1)

ΣΥΝΟΛΟ: 12 εξισώσεις.

Μετά τον καθορισμό του αριθμού των αγνώστων και των ανεξάρτητων εξισώσεων, αναλύονται οι βαθμοί ελευθερίας με βάση τους οποίους εξακριβώνεται η επιτευξιμότητα επίλυσης του προβλήματος.

Βαθμοί ελευθερίας του συστήματος: 15 – 12 = 3.

Οι μεταβλητές σχεδιασμού μπορεί να είναι 3 από τις παρακάτω: υγρασία αποβλήτου, θερμοκρασία αεριοποίησης, ηλεκτρική ενέργεια, εισερχόμενος αέρας. Αρκεί να οριστούν 3 από τις μεταβλητές ώστε το σύστημα να θεωρείται επακριβώς καθορισμένο και να επιλυθεί. Από τις παραπάνω μεταβλητές επιλέγονται ως μεταβλητές σχεδιασμού η θερμοκρασία αεριοποίησης, η υγρασία του αποβλήτου και η εισερχόμενη ποσότητα οξυγόνου.

Εναλλακτικά μπορεί να εφαρμοστεί ο κανόνας των φάσεων του Gibbs, «Ένα κλειστό σύστημα υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση που περιέχει k συστατικά τα οποία συμμετέχουν σε r το πλήθος ανεξάρτητες χημικές αντιδράσεις και κατανέμονται σε φ φάσεις έχει αριθμό βαθμών ελευθερίας ίσο με:

F = k - r +2 - ϕ - SC = 10 - 4 +2 + 1 - 6 = 3 Όπου F: οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος k: ο αριθμός των συστατικών του μίγματος ισορροπίας r: ο αριθμός των ανεξάρτητων αντιδράσεων ϕ : ο αριθμός των φάσεων SC: ο αριθμός των ειδικών περιορισμών

Όπως ήταν αναμενόμενο ο κανόνας των φάσεων του Gibbs καταλήγει στον ίδιο αριθμό βαθμών ελευθερίας.

2.2. ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ – ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΑ ΙΣΟΖΥΓΙΑ

Με βάση τον χημικό τύπο του απορρίμματος, προκύπτει η παρακάτω συνολική χημική αντίδραση.

 $C_{x}H_{y}O_{z}N_{w}S_{k}Cl_{m} + moistureH_{2}O + oxygenO_{2} + nitrogenN_{2} \rightarrow n_{1}CO + n_{2}H_{2} + n_{3}CH_{4} + n_{4}H_{2}O + n_{5}CO_{2} + n_{6}N_{2} + n_{7}Cl_{2} + n_{8}S + n_{9}HCl + n_{10}H_{2}S + n_{1}CO + n_{2}H_{2} + n_{3}CH_{4} + n_{4}H_{2}O + n_{5}CO_{2} + n_{6}N_{2} + n_{7}Cl_{2} + n_{8}S + n_{9}HCl + n_{10}H_{2}S + n_{1}CO + n_{2}H_{2} + n_{3}CH_{4} + n_{4}H_{2}O + n_{5}CO_{2} + n_{6}N_{2} + n_{7}Cl_{2} + n_{8}S + n_{9}HCl + n_{10}H_{2}S + n_{1}CO + n_$

Από την συνολική χημική αντίδραση καταστρώνονται έξι ισοζύγια μάζας, ένα για κάθε στοιχείο που συμμετέχει στη σύσταση του απορρίμματος και προκύπτει το παρακάτω σύστημα εξισώσεων:

Ανθρακας : $x = n_1 + n_3 + n_5$ Υδρογόνο : $\frac{y}{2} + moisture + steam = n_2 + 2n_3 + n_4 + \frac{n_9}{2} + n_{10}$ Οζυγόνο : $z + moisture + 2oxygen + steam = n_1 + n_4 + 2n_5$ Άζωτο : $\frac{w}{2} + nitrogen = n_6$ Θείο : $k = n_8 + n_{10}$ Χλώριο : $m = 2n_7 + n_9$ Συνολικά kmol : $n_{tot} = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_7 + n_8 + n_9 + n_{10}$

Για την αεριοποίηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ατμός ή αέρας. Με τον πρώτο τρόπο αυξάνεται η ποσότητα νερού ενώ με το δεύτερο η ποσότητα οξυγόνου. Ο σχηματισμός στερεών σωματιδίων επηρεάζεται έντονα από την εισερχόμενη ποσότητα οξυγόνου και υγρασίας. Συγκεκριμένα μικρές ποσότητες υγρασίας και ταυτόχρονα οξυγόνου οδηγούν στο σχηματισμό στερεού άνθρακα αφού δεν ευνοείται η ολοκληρωτική μετατροπή του οργανικού κλάσματος του απορρίμματος σε αέριο σύνθεσης.

Τα υπολείμματα στερεού άνθρακα εμφανίζονται στη σύσταση του αερίου σύνθεσης με τη μορφή σωματιδίων μικρής διαμέτρου και αποτελούν ανεπιθύμητο παραπροϊόν της διεργασίας της αεριοποίησης. Η χρήση του πλάσματος μειώνει σημαντικά την εμφάνιση τέτοιων σωματιδίων χωρίς όμως να μπορεί να την εξαλείψει ολοκληρωτικά αφού τοπικά στον αντιδραστήρα δημιουργούνται συνθήκες πυρόλυσης λόγω της περιορισμένης ποσότητας οξυγόνου που φθάνει στην κορυφή του αντιδραστήρα. Στη πραγματικότητα, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 800 °C ο σχηματισμός στερεών υπολειμμάτων άνθρακα βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία με την οξείδωση τους οδηγώντας έτσι σε απόδοση μετατροπής άνθρακα κοντά στο 99%.

Ο σχηματισμός στερεών σωματιδίων φαίνεται να επηρεάζεται έντονα από την εισερχόμενη ποσότητα οξυγόνου και υγρασίας. Συγκεκριμένα μικρές ποσότητες υγρασίας και ταυτόχρονα οξυγόνου οδηγούν στο σχηματισμό στερεού άνθρακα αφού η ανεπάρκεια στα παραπάνω εισερχόμενα ρεύματα δεν ευνοεί την ολοκληρωτική μετατροπή του οργανικού κλάσματος του απορρίμματος σε αέριο σύνθεσης. Οι αντιδράσεις που μπορούν να περιγράψουν τα παραπάνω είναι οι εξής:

$$\begin{array}{l} C_{(s)} + H_2O \iff CO + H_2\\ C_{(s)} + O_2 \iff CO_2\\ C_{(s)} + CO_2 \iff 2CO \end{array}$$

Από την πρώτη αντίδραση φαίνεται ότι μικρή ποσότητα νερού οδηγεί την αντίδραση ισορροπίας προς τα αριστερά συντελώντας έτσι στη μη μετατροπή του άνθρακα σε αέριο σύνθεσης. Επιπλέον, το σύστημα των 2 επόμενων αντιδράσεων δείχνει ότι η έλλειψη οξυγόνου δεν ευνοεί το σχηματισμό CO2 το οποίο με τη σειρά του δεν ευνοεί την αντίδραση σχηματισμού CO οδηγώντας σε μη μετατροπή του C στα επιθυμητά προϊόντα.

Το θερμοδυναμικό μοντέλο που αναπτύχθηκε δεν λαμβάνει υπόψη τη παρουσία του άνθρακα στη σύσταση ισορροπίας. Για δεδομένη σύσταση και παροχή τροφοδοσίας η ποσότητα του άνθρακα είναι σταθερή, έπεται ότι η ποσότητα της υγρασίας (συνεισφορά σε Η, Ο) και του αέρα (συνεισφορά σε Ο) καθορίζουν αν το σημείο λειτουργίας του αντιδραστήρα θα βρίσκεται πάνω η κάτω από την οριογραμμή σχηματισμού άνθρακα. Ο γεωμετρικός τόπος των σημείων τα οποία βρίσκονται κάτω από την οριογραμμή αντιστοιχεί σε απουσία στερεού άνθρακα από την ισορροπία, ενώ η περιοχή πάνω από την οριογραμμή είναι περιοχή εμφάνισης στερεών σωματιδίων. Το σύστημα σχεδιάστηκε έτσι ώστε να καταλήγει κάτω από την οριογραμμή σχηματισμού άνθρακα στην θερμοκρασία αεριοποίησης.

Χρησιμοποιήθηκε Τριγωνικό διάγραμμα C-H-O το οποίο αναπτύχθηκε στα πλαίσια της διδακτορικής του Α. Μουντούρη [1].



Διάγραμμα 2 Γραμμομοριακό τριγωνικό διάγραμμα με τα όρια σχηματισμού άνθρακα για ένα σύστημα C-H-O σε πίεση 1atm.

Για σύσταση απορρίμματος 54% w/w C, 8% w/w H, 33,4% w/w O λαμβάνεται το αρχικό σημείο (initial point). Για την αεριοποίηση, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ατμός ή αέρας. Με τον πρώτο τρόπο αυξάνεται η ποσότητα νερού ενώ με το δεύτερο η ποσότητα οξυγόνου. Το σύστημα πρέπει να καταλήγει κάτω από την οριογραμμή σχηματισμού άνθρακα για την εκάστοτε θερμοκρασία αεριοποίησης (isotherm 1273) ώστε να εξασφαλίζεται η απουσία αυτού από το αέριο σύνθεσης. Επειδή η ποσότητα του άνθρακα είναι σταθερή για σταθερή σε σύσταση και παροχή τροφοδοσία, έπεται ότι η ποσότητα της υγρασίας (συνεισφορά σε Η,

Ο) και του αέρα (συνεισφορά σε Ο) καθορίζουν αν το σημείο λειτουργίας του αντιδραστήρα θα βρίσκεται πάνω η κάτω από την οριογραμμή σχηματισμού άνθρακα.

Το παραπάνω τριγωνικό διάγραμμα προέκυψε με μελέτη ετερογενούς ισορροπίας στερεού άνθρακα και αερίου σύνθεσης στη θερμοκρασία των 1273, η οποία έγινε από τον Αντώνη Μουντούρη στα πλαίσια της διδακτορικής του διατριβής. Ο γεωμετρικός τόπος των σημείων τα οποία βρίσκονται κάτω από την κόκκινη οριογραμμή αντιστοιχεί σε απουσία στερεού άνθρακα από την ισορροπία, ενώ η περιοχή πάνω από την οριογραμμή είναι περιοχή εμφάνισης στερεών σωματιδίων (soot formation).

2.3.ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Η ακρίβεια στην χρήση Ισοζυγίων Ενέργειας για την επίλυση προβλημάτων είναι απαραίτητη, και γι' αυτό θα αναφερθούν αρχικά οι όροι που προσδιορίζουν το μελετώμενο σύστημα.

- Ανοιχτό Σύστημα: Ανταλλάσσει μάζα και έργο με το περιβάλλον.
- Μόνιμη Κατάσταση: Η συσσώρευση στο σύστημα είναι μηδέν οι ροές προς και από αυτό είναι σταθερές και οι ιδιότητες του συστήματος είναι αμετάβλητες.
- Ισοβαρές Σύστημα: η πίεση διατηρείται σταθερή στη διάρκεια της διεργασίας.
- Αδιαβατικό Σύστημα: Δεν ανταλλάσσει θερμότητα με το περιβάλλον κατά τη διάρκεια της διεργασίας (τέλεια μονωμένος αντιδραστήρας).
- Προσφέρεται Ηλεκτρικό Έργο στο Σύστημα.
- Περιλαμβάνεται πλήρης Χημική Αντίδραση (100% μετατροπή).
- Οι ποσότητες των υλικών που αντιδρούν θεωρείται ότι είναι οι ποσότητες που δείχνει η στοιχειομετρία της χημικής εξίσωσης.

Στο ισοζύγιο ενέργειας συμπεριλαμβάνονται ενεργειακές μεταβολές που οφείλονται στην χημική αντίδραση, και ακολουθεί παρακάτω μια σύντομη περιγραφή των πιο σημαντικών όρων. Πρότυπη θερμότητα (ενθαλπία) σχηματισμού $\Delta \hat{H}_{f}^{o}$ με τον εκθέτη ° να δηλώνει πρότυπες συνθήκες αντίδρασης, δηλαδή 25°C και πίεση 1atm, και τον δείκτη f να δηλώνει τον σχηματισμό 1mole μιας ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία. Η θερμότητα σχηματισμού των σταθερών στοιχείων (π.χ. N₂) στην πρότυπη κατάσταση είναι ίση με το μηδέν. Πρότυπη θερμότητα (ενθαλπία) αντίδρασης $\Delta \hat{H}_{r\times n}^{o}$ καλείται ο θερμοτονισμός της αντίδρασης για συστατικά σε πρότυπες συνθήκες όταν στοιχειομετρικές ποσότητες αντίδρωντων αντιδρούν πλήρως δίνοντας προϊόντα στις ίδιες συνθήκες.

$$\Delta \hat{\mathbf{H}}_{r \times n}^{o} = \left(\sum_{i}^{\Pi \rho o i \acute{o} v \tau \alpha} v_{i} \, \Delta \hat{\mathbf{H}}_{f,i}^{o} - \sum_{i}^{\Lambda v \tau i \acute{o} \rho \acute{o} v \tau \alpha} v_{i} \Delta \hat{\mathbf{H}}_{f,i}^{o}\right)$$

Όταν η θερμοκρασία και η πίεση των αντιδρώντων είναι διαφορετική από τις πρότυπες συνθήκες προσδιορίζεται η *θερμότητα (ενθαλπία) της αντίδρασης* $\Delta H_{r\times n}(T)$ που είναι η μεταβολή της ενθαλπίας που λαμβάνει χώρα όταν στοιχειομετρικές ποσότητες αντιδρώντων σε ορισμένες συνθήκες Τ και p, αντιδρούν για να σχηματίσουν προϊόντα στις ίδιες συνθήκες. Αγνοώντας οποιαδήποτε ελάχιστη μεταβολή της πίεσης καθώς και τα αποτελέσματα της ανάμιξης, η θερμότητα της αντίδρασης σε θερμοκρασία διαφορετική από την θερμοκρασία αναφοράς είναι:

$$\Delta H_{r \times n}(T) = \left[H(T) - H(25^{\circ}C) \right]_{\Pi \rho \rho \delta \nu \tau \alpha} - \left[H(T) - H(25^{\circ}C) \right]_{A \nu \tau i \delta \rho \delta \nu \tau \alpha} + \Delta H_{r \times n}(25^{\circ}C)$$

Η μεταβολή της ενθαλπίας μιας ουσίας που υπάρχει σε μία φάση (όχι για τις αλλαγές φάσεων) μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την ειδική θερμότητα.

$$\Delta H(T) = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

Για μη ιδανικά μίγματα, η ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση C_p εκφράζεται σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για ένα καθορισμένο διάστημα θερμοκρασιών και χρησιμοποιείται για την μοντελοποίηση της εξάρτησής της μια δυναμική σειρά ως προς τη θερμοκρασία με σταθερές a,b,c, κλπ. Το C_p εκφράζεται σε (J/(mol K)) και το T σε K.

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^3$$

Η μεταβολή της ενθαλπίας ανά μονάδα mole ή μάζας υπολογίζεται ολοκληρώνοντας την εξίσωση της ειδικής θερμότητας ως προς την θερμοκρασία.

$$\Delta \hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} (a+bT+cT^2) dT = a(T_2-T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2-T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3-T_1^3) + \frac{d}{4}(T_2^4-T_1^4) + \frac{e}{5}(T_2^5-T_1^5) + \frac{b}{3}(T_2^5-T_1^5) + \frac{b}{3}(T_2^5$$

Με βάση τη συνολική χημική αντίδραση καταστρώνεται το ισοζύγιο ενέργειας της διεργασίας. Τα ενεργειακά ρεύματα εισόδου πρέπει να είναι ίσα με τα εξερχόμενα ενεργειακά ρεύματα.

$$\Delta H_{r\times n}(T) = E_{Electricity} \\ H_{f,waste}^{o} + moisture \cdot H_{f,H_2O(l)}^{o} + oxygen \cdot H_{f,O_2}^{o} + nitrogen \cdot H_{f,N_2}^{o} + E_{Electricity} = \\ n_1 \cdot H_{f,cO}^{o} + n_2 \cdot H_{f,H_2}^{o} + n_3 \cdot H_{f,CH_4}^{o} + n_4 \cdot H_{f,H_2O(g)}^{o} + n_5 \cdot H_{f,CO_2}^{o} + n_6 \cdot H_{f,N_2}^{o} + n_7 \cdot H_{f,CI_2}^{o} + n_8 \cdot H_{f,S}^{o} + n_9 \cdot H_{f,HCl}^{o} + n_{10} \cdot H_{f,H_2S}^{o} \\ + \int_{T_1}^{T_2} \left(n_1 \cdot c_{p_{CO}}\left(T\right) + n_2 \cdot c_{p_{H_2}}\left(T\right) + n_3 \cdot c_{p_{CH_4}}\left(T\right) + n_4 \cdot c_{p_{H_2O}}\left(T\right) + n_5 \cdot c_{p_{CO_2}}\left(T\right) + n_6 \cdot c_{p_{N_2}}\left(T\right) + n_7 \cdot c_{p_{CI_2}}\left(T\right) + n_8 \cdot c_{p_s}\left(T\right) + n_9 \cdot c_{p_{HCI}}\left(T\right) + n_{10} \cdot c_{p_{H_2S}}\left(T\right) \right) dT$$

Η θερμοκρασία T_1 είναι η θερμοκρασία περιβάλλοντος και ισούται με 298.15K, ενώ η θερμοκρασία T_2 είναι η θερμοκρασία αεριοποίησης και ισούται με 1273.15 K.

2.4.ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

Για κάθε ανεξάρτητη αντίδραση αντιστοιχεί μια σταθερά ισορροπίας η οποία υπολογίζεται από τα διαθέσιμα θερμοδυναμικά δεδομένα και η μεταβολή της εκφράζεται συναρτήσει της θερμοκρασίας.

$$\begin{split} & CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad \ (1) \text{ Water gas shift} \\ & CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \quad (2) \text{ Apticular formula} \\ & \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 \leftrightarrow HCl \quad \ (3) \text{ Antidrash Xlorion} \\ & H_2 + S_{(g)} \leftrightarrow H_2 \text{S} \qquad (4) \text{ Antidrash Original} \end{split}$$

Για τον υπολογισμό της εξάρτησης της σταθεράς ισορροπίας K_p από την θερμοκρασία χρησιμοποιείται η εξίσωση Van't Hoff:

$$\frac{d}{dT}\ln\left(Kp\right) = \frac{\Delta H_{rxn}\left(T\right)}{RT^2}$$

ópou $\Delta H\left(T\right)$:
η ενθαλπία της αντίδρασης στη θερμοκρασία της αντίδρασης

Η Kp (\uparrow) αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (T \uparrow) για ενδόθερμες ($\Delta H \downarrow$) αντιδράσεις,

ενώ η Kp (\downarrow)μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (T \uparrow) για εξώθερμες (ΔH \uparrow) αντιδράσεις.

2.4.1. WATER GAS SHIFT REACTION

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης στην θερμοκρασία περιβάλλοντος 298.15K ισούται με,

$$\Delta G_{r \times n}^{o} = \Sigma v_i \Delta_f G_i^{o} = g_{CO_2}^{o} + g_{H_2}^{o} - g_{co}^{o} - g_{H_2O}^{o}$$

Η ενθαλπία της αντίδρασης στην θερμοκρασία περιβάλλοντος 298.15Κ ισούται με,

$$\Delta H_{r \times n}^{o} = \Sigma v_i \Delta_f H_i^{o} = H_{f, CO_2}^{o} + H_{f, H_2}^{o} - H_{f, CO}^{o} - H_{f, H_2O}^{o}$$

Η σταθερά ισορροπίας στους 298.15Κ ισούται με,

Στην ισορροπία $\Delta G_{\rm T}=0 \Rightarrow$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln Kp_1 \Longrightarrow Kp_1^{298.15K} = -\exp\left(\frac{\Delta G_{298K}^{\circ}}{R \cdot 298.15}\right)$$

Η εξάρτηση της ενθαλπίας από την θερμοκρασία εκφράζεται ως,

$$\begin{pmatrix} \frac{d\Delta H}{dT} \end{pmatrix}_{p} = \frac{d}{dT} \Sigma v_{i} h_{i} = \Sigma v_{i} \left(\frac{\theta h_{i}}{\theta T} \right)_{p} = \Sigma v_{i} c_{p_{i}}$$

$$\Gamma \iota \alpha \tau \alpha c_{p_{i}} \epsilon \chi \text{ovu} \epsilon \circ \tau \iota c_{p_{i}} (T) = a_{i} + b_{i} \cdot T + c_{i} \cdot T^{2} + d_{i} \cdot T^{3} + e_{i} \cdot T^{4}$$

$$A \rho \alpha \quad \frac{d\Delta H}{dT} = \Sigma v_{i} \left(a_{i} + b_{i} \cdot T + c_{i} \cdot T^{2} + d_{i} \cdot T^{3} + e_{i} \cdot T^{4} \right) \Longrightarrow$$

$$\Delta H - \Delta H_{o} = \Sigma v_{i} \left(a_{i} \cdot T + b_{i} \cdot \frac{T^{2}}{2} + c_{i} \cdot \frac{T^{3}}{3} + d_{i} \cdot \frac{T^{4}}{4} + e_{i} \cdot \frac{T^{5}}{5} \right)$$

Η σχέση που συνδέει τη σταθερά ισορροπίας με τη θερμοκρασία μετασχηματίζεται σε,

$$\frac{d}{dT}\ln\left(Kp_{1}\right) = \frac{\Delta H\left(T\right)}{RT^{2}} \Longrightarrow R\frac{d\ln\left(Kp_{1}\right)}{dT} = \frac{\Delta H_{o}}{T^{2}} + \Sigma v_{i}\left(\frac{a_{i}}{T} + \frac{b_{i}}{2} + \frac{c_{i}\cdot T}{3} + \frac{d_{i}\cdot T^{2}}{4} + \frac{e_{i}\cdot T^{3}}{5}\right)$$

Και μετά από ολοκλήρωση προκύπτει,

$$R \cdot \ln\left(Kp_{1}\right) = C - \frac{\Delta H_{o}}{T} + \Sigma v_{i} \left(a_{i} \cdot \ln\left(T\right) + \frac{b_{i}}{2} \cdot T + \frac{c_{i} \cdot T^{2}}{6} + \frac{d_{i} \cdot T^{3}}{12} + \frac{e_{i} \cdot T^{4}}{20}\right)$$

Η σταθερά C υπολογίζεται από το σετ (T=298.15K, $K_{p1}^{298.15K}$): δηλαδή αφού έχει υπολογιστεί η $\Delta H^{298.15K}$, στην συνέχεια προσδιορίζεται το ΔH_{\circ} για ΟΚ σαν σταθερά αντίδρασης.

Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας για θερμοκρασία Τ συνδέεται με τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών στην ισορροπία.

$$Kp_1(T) = \frac{x_{co_2} \cdot x_{H_2}}{x_{co} \cdot x_{H_2O}} = \frac{n_{co_2} \cdot n_{H_2}}{n_{co} \cdot n_{H_2O}} = \frac{n_5 \cdot n_2}{n_1 \cdot n_4}$$

2.4.2. ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης στην θερμοκρασία περιβάλλοντος 298.15K ισούται με,

 $\Delta G_{R}^{o} = \Sigma v_{i} \Delta_{f} G_{i}^{o} = g_{CO}^{o} + 3g_{H_{2}}^{o} - g_{CH_{4}}^{o} - g_{H_{2}O}^{o}$

Η ενθαλπία της αντίδρασης στην θερμοκρασία περιβάλλοντος 298.15 Κ ισούται με,

$$\Delta H_{R}^{o} = \Sigma v_{i} \Delta_{f} H_{i}^{o} = H_{f,CO}^{o} + 3H_{f,H_{2}}^{o} - H_{f,CH_{4}}^{o} - H_{f,H_{2}O}^{o}$$

Η σταθερά ισορροπίας στους 298.15Κ ισούται με,

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln Kp_2 \Longrightarrow Kp_2^{298.15K} = -\exp\left(\frac{\Delta G_R^{298.15K}}{R \cdot 298.15}\right)$$

Η εξάρτηση της ενθαλπίας από την θερμοκρασία εκφράζεται ως,

$$\begin{pmatrix} \frac{d\Delta H}{dT} \end{pmatrix}_{p} = \frac{d}{dT} \Sigma v_{i}h_{i} = \Sigma v_{i} \left(\frac{\theta h_{i}}{\theta T}\right)_{p} = \Sigma v_{i}c_{p_{i}}$$

$$\Gamma i \alpha \tau \alpha c_{p_{i}} \not{\epsilon} \chi ov \mu \varepsilon \ \circ \tau i \ c_{p_{i}} (T) = a_{i} + b_{i} \cdot T + c_{i} \cdot T^{2} + d_{i} \cdot T^{3} + e_{i} \cdot T^{4}$$

$$A\rho \alpha \quad \frac{d\Delta H}{dT} = \Sigma v_{i} \left(a_{i} + b_{i} \cdot T + c_{i} \cdot T^{2} + d_{i} \cdot T^{3} + e_{i} \cdot T^{4}\right) \Longrightarrow$$

$$\Delta H - \Delta H_{o} = \Sigma v_{i} \left(a_{i} \cdot T + b_{i} \cdot \frac{T^{2}}{2} + c_{i} \cdot \frac{T^{3}}{3} + d_{i} \cdot \frac{T^{4}}{4} + e_{i} \cdot \frac{T^{5}}{5}\right)$$

Η σχέση που συνδέει τη σταθερά ισορροπίας με τη θερμοκρασία μετασχηματίζεται σε,

$$\frac{d}{dT}\ln\left(Kp_{2}\right) = \frac{\Delta H\left(T\right)}{RT^{2}} \Longrightarrow R\frac{d\ln\left(Kp_{2}\right)}{dT} = \frac{\Delta H_{o}}{T^{2}} + \sum v_{i}\left(\frac{a_{i}}{T} + \frac{b_{i}}{2} + \frac{c_{i}\cdot T}{3} + \frac{d_{i}\cdot T^{2}}{4} + \frac{e_{i}\cdot T^{3}}{5}\right)$$

Και μετά από ολοκλήρωση προκύπτει,

$$R \cdot \ln\left(Kp_{2}\right) = C - \frac{\Delta H_{o}}{T} + \Sigma v_{i} \left(a_{i} \cdot \ln\left(T\right) + \frac{b_{i}}{2} \cdot T + \frac{c_{i} \cdot T^{2}}{6} + \frac{d_{i} \cdot T^{3}}{12} + \frac{e_{i} \cdot T^{4}}{20}\right)$$

Η σταθερά C υπολογίζεται από το σετ (T=298.15K, $K_{p2}^{298.15K}$): δηλαδή αφού έχει υπολογιστεί η $\Delta H^{298.15K}$, στην συνέχεια προσδιορίζεται το ΔH_{o} για ΟΚ σαν σταθερά αντίδρασης.

Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας για θερμοκρασία Τ συνδέεται με τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών στην ισορροπία.

$$Kp_{2}(T) = \frac{x_{H_{2}}^{3} \cdot x_{CO}}{x_{CH_{4}} \cdot x_{H_{2}O}} = \frac{n_{H_{2}}^{3} \cdot n_{CO}}{n_{CH_{4}} \cdot n_{H_{2}O} \cdot n_{tot}^{2}} = \frac{n_{2}^{3} \cdot n_{1}}{n_{3} \cdot n_{4} \cdot n_{tot}^{2}}$$

2.4.3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΧΛΩΡΙΟΥ

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης στην θερμοκρασία περιβάλλοντος 298.15 Κ ισούται με,

$$\Delta G_{R}^{o} = \Sigma v_{i} \Delta_{f} G_{i}^{o} = g_{HCl}^{o} - 0.5 g_{Cl_{2}}^{o} - 0.5 g_{H_{2}}^{o}$$

Η ενθαλπία της αντίδρασης στην θερμοκρασία περιβάλλοντος 298.15 Κ ισούται με,

$$\Delta H_{R}^{o} = \Sigma v_{i} \Delta_{f} H_{i}^{o} = H_{f,HCl}^{o} - 0.5 H_{f,Cl_{2}}^{o} - 0.5 H_{f,H_{2}}^{o}$$

Η σταθερά ισορροπίας στους 298.15Κ ισούται με,

Στην ισορροπία $\Delta G_{\rm T}=0 \Rightarrow$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln Kp_3 \Longrightarrow Kp_3^{298.15K} = -\exp\left(\frac{\Delta G_{298.15K}}{R \cdot 298.15}\right)$$

Η εξάρτηση της ενθαλπίας από την θερμοκρασία εκφράζεται ως,

$$\begin{split} & \left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_{p} = \frac{d}{dT} \Sigma v_{i} h_{i} = \Sigma v_{i} \left(\frac{\theta h_{i}}{\theta T}\right)_{p} = \Sigma v_{i} c_{p_{i}} \\ & \Gamma \mathrm{ia} \ \mathrm{ta} \ c_{p_{i}} \ \mathrm{\acute{e}xoups} \ \mathrm{\acute{o}ti} \ c_{p_{i}} \left(T\right) = a_{i} + b_{i} \cdot T + c_{i} \cdot T^{2} + d_{i} \cdot T^{3} + e_{i} \cdot T^{4} \\ & \mathcal{A}\rho\alpha \ \frac{d\Delta H}{dT} = \Sigma v_{i} \left(a_{i} + b_{i} \cdot T + c_{i} \cdot T^{2} + d_{i} \cdot T^{3} + e_{i} \cdot T^{4}\right) \Longrightarrow \\ & \Delta \mathrm{H} - \Delta \mathrm{H}_{o} = \Sigma v_{i} \left(a_{i} \cdot \mathrm{T} + b_{i} \cdot \frac{T^{2}}{2} + c_{i} \cdot \frac{T^{3}}{3} + d_{i} \cdot \frac{T^{4}}{4} + e_{i} \cdot \frac{T^{5}}{5}\right) \end{split}$$

Η σχέση που συνδέει τη σταθερά ισορροπίας με τη θερμοκρασία μετασχηματίζεται σε,

$$\frac{d}{dT}\ln\left(Kp_3\right) = \frac{\Delta H\left(T\right)}{RT^2} \Longrightarrow R \frac{d\ln\left(Kp_3\right)}{dT} = \frac{\Delta H_o}{T^2} + \sum V_i \left(\frac{a_i}{T} + \frac{b_i}{2} + \frac{c_i \cdot T}{3} + \frac{d_i \cdot T^2}{4} + \frac{e_i \cdot T^3}{5}\right)$$

Και μετά από ολοκλήρωση προκύπτει,

$$R \cdot \ln(Kp_3) = C - \frac{\Delta H_o}{T} + \sum v_i \left(a_i \cdot \ln(T) + \frac{b_i}{2} \cdot T + \frac{c_i \cdot T^2}{6} + \frac{d_i \cdot T^3}{12} + \frac{e_i \cdot T^4}{20} \right)$$

Η σταθερά C υπολογίζεται από το σετ (T=298.15K, $K_{p3}^{298.15K}$): δηλαδή αφού έχει υπολογιστεί η $\Delta H^{298.15K}$, στην συνέχεια προσδιορίζεται το ΔH_{\circ} για ΟΚ σαν σταθερά αντίδρασης.

Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας για θερμοκρασία Τ συνδέεται με τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών στην ισορροπία.

$$Kp_{3}(T) = \frac{x_{HCl}}{x_{H_{2}} \cdot x_{Cl_{2}}} = \frac{n_{HCl}^{2}}{n_{H_{2}} \cdot n_{Cl_{2}}} = \frac{n_{9}^{2}}{n_{2} \cdot n_{7}} = \frac{n_{9}}{n_{2}^{1/2} \cdot n_{7}^{1/2}}$$

2.4.4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΘΕΙΟΥ

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης στην θερμοκρασία περιβάλλοντος 298.15Κ ισούται με,

$$\Delta G_{R}^{o} = \Sigma v_{i} \Delta_{f} G_{i}^{o} = g_{H_{2}S}^{o} - g_{S_{2}}^{o} - g_{H_{2}}^{o}$$

Η ενθαλπία της αντίδρασης στην θερμοκρασία περιβάλλοντος 298.15Κ ισούται με,

~

$$\Delta H_{R}^{o} = \Sigma v_{i} \Delta_{f} H_{i}^{o} = H_{f,H_{2}S}^{o} - H_{f,S_{2}}^{o} - H_{f,H_{2}}^{o}$$

Η σταθερά ισορροπίας στους 298.15Κ ισούται με,

Στην ισορροπία $\Delta G_{\rm T}=0 \Rightarrow$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln Kp_4 \Longrightarrow Kp_4^{298.15K} = -\exp\left(\frac{\Delta G_{298.15K}}{R \cdot 298.15}\right)$$

Η εξάρτηση της ενθαλπίας από την θερμοκρασία εκφράζεται ως,

$$\begin{pmatrix} d\Delta H \\ dT \end{pmatrix}_{p} = \frac{d}{dT} \Sigma v_{i} h_{i} = \Sigma v_{i} \left(\frac{\theta h_{i}}{\theta T} \right)_{p} = \Sigma v_{i} c_{p_{i}}$$

$$\Gamma \iota \alpha \tau \alpha c_{p_{i}} \notin \chi ou \mu \varepsilon \circ \tau \iota c_{p_{i}} (T) = a_{i} + b_{i} \cdot T + c_{i} \cdot T^{2} + d_{i} \cdot T^{3} + e_{i} \cdot T^{4}$$

$$A \rho \alpha \quad \frac{d\Delta H}{dT} = \Sigma v_{i} \left(a_{i} + b_{i} \cdot T + c_{i} \cdot T^{2} + d_{i} \cdot T^{3} + e_{i} \cdot T^{4} \right) \Rightarrow$$

$$\Delta H - \Delta H_{o} = \Sigma v_{i} \left(a_{i} \cdot T + b_{i} \cdot \frac{T^{2}}{2} + c_{i} \cdot \frac{T^{3}}{3} + d_{i} \cdot \frac{T^{4}}{4} + e_{i} \cdot \frac{T^{5}}{5} \right)$$

Η σχέση που συνδέει τη σταθερά ισορροπίας με τη θερμοκρασία μετασχηματίζεται σε,

$$\frac{d}{dT}\ln\left(Kp_{4}\right) = \frac{\Delta H\left(T\right)}{RT^{2}} \Longrightarrow R\frac{d\ln\left(Kp_{4}\right)}{dT} = \frac{\Delta H_{o}}{T^{2}} + \Sigma v_{i}\left(\frac{a_{i}}{T} + \frac{b_{i}}{2} + \frac{c_{i} \cdot T}{3} + \frac{d_{i} \cdot T^{2}}{4} + \frac{e_{i} \cdot T^{3}}{5}\right)$$

Και μετά από ολοκλήρωση προκύπτει,

$$R \cdot \ln\left(Kp_{4}\right) = C - \frac{\Delta H_{o}}{T} + \Sigma v_{i} \left(a_{i} \cdot \ln\left(T\right) + \frac{b_{i}}{2} \cdot T + \frac{c_{i} \cdot T^{2}}{6} + \frac{d_{i} \cdot T^{3}}{12} + \frac{e_{i} \cdot T^{4}}{20}\right)$$

Η σταθερά C υπολογίζεται από το σετ (T=298.15K, $K_{p4}^{298.15K}$): δηλαδή αφού έχει υπολογιστεί η $\Delta H^{298.15K}$, στην συνέχεια προσδιορίζεται το ΔH_{\circ} για ΟΚ σαν σταθερά αντίδρασης.

Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας για θερμοκρασία Τ συνδέεται με τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών στην ισορροπία.

$$Kp_{4}(T) = \frac{x_{H_{2}S}}{x_{H_{2}} \cdot x_{S}} = \frac{n_{H_{2}S} \cdot n_{tot}}{n_{H_{2}} \cdot n_{S}} = \frac{n_{10} \cdot n_{tot}}{n_{2} \cdot n_{8}}$$

Όπου x_i είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i και n_i τα γραμμομόρια του συστατικού i και n_{tot} τα ολικά mol του μίγματος ισορροπίας.

2.5.ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Τα θερμοδυναμικά δεδομένα που απαιτούνται για την ανάπτυξη του μοντέλου ισορροπίας για την αεριοποίηση είναι οι ενέργειες σχηματισμού Gibbs στους 298.15K, οι ενθαλπίες σχηματισμού στους 298.15 K και οι θερμοχωρητικότητες σταθερής πίεσης c_p (heat capacity) οι οποίες αποτελούν συνάρτηση της θερμοκρασίας και απαιτούνται για τον υπολογισμό της μεταβολής των σταθερών ισορροπίας με τη θερμοκρασία.

Οι βάσεις θερμοδυναμικών δεδομένων που επιλέχθηκαν και αξιολογήθηκαν σε αυτή την εργασία είναι οι ακόλουθες:

- CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Publishing, Boca Raton, FL
 B.G. Kyle, Chemical and Process Thermodynamics (Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1984)
- Chemical Properties Handbook, Yaws, C.L. Ed., McGraw Hill, 1999

Επίσης η ιστοσελίδα του Εθνικού Ινστιτούτου Προτύπων και Τεχνολογίας (National Institute of Standards and Technology ----NIST) των ΗΠΑ προσφέρει πληροφορίες για αρκετές ενώσεις

- http://www.nist.gov
- http://webbook.nist.gov/chemistry/

Το πρώτο κριτήριο για την επιλογή της βάσης δεδομένων, η οποία θα χρησιμοποιηθεί στην ανάπτυξη του μοντέλου, είναι το θερμοκρασιακό εύρος μέσα στο οποίο δίνεται η δυνατότητα υπολογισμού της θερμοχωρητικότητας και η σύγκριση των αποτελεσμάτων με άλλα θερμοδυναμικά μοντέλα της βιβλιογραφίας.

Στον παρακάτω Πίνακα παρουσιάζεται το θερμοκρασιακό εύρος ισχύος των θερμοδυναμικών δεδομένων για τα αέρια συστατικά του μίγματος που συμμετέχουν στην ισορροπία κατά την αεριοποίηση και για κάθε μια από τις βάσεις δεδομένων που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Πίνακας 1 Θερμοκρασιακό εύρος εφαρμογής των εξισώσεων για τον υπολογισμό των θερμοχωρητικοτήτων, των μεταβολών ενθαλπίας και των σταθερών ισορροπίας.

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	CRC Handbook of Chemistry and Physics	Chemical Properties Handbook	National Institute of Standards and TechnologyNIST	
со	273-1800 K	60-1500 K	298-1300 / 1300-6000 K	
H ₂	273-1800 K	250-1500 K	298-1000 K / 1000-2500 K /	
			2500-6000 K	
CH ₄	273-1500 K	50-1500 K	298-1300 / 1300-6000 K	
H ₂ O	273-1800 K	100-1500 K	500-1700 K / 1700-6000 K	
CO2	273-1800 K	50-5000 K	298-1200 K / 1200-6000 K	
N2	273-1800 К	50-1500 K	100-500 К / 500-2000 К / 2000- 6000 К	
Cl ₂	250-1500 K	50-1500 K	298-1000 К / 1000-3000 К / 3000-6000 К	
S	273-1800 K	200-6000 K	882.117-1400 K / 1400-6000K	
HCI	273-1500 K	50-1500 K	298-1200 / 1200-6000 K	
H₂S	250-1500 K	100-1500 K	298-1400 / 1400-6000 K	
02	273-1800 K	50-1500 K	100-700 К / 700-2000 К / 2000- 6000 К	

2.5.1. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ, ΣΕ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΑΤLAB

Για τον υπολογισμό της εξάρτησης της σταθεράς ισορροπίας K_{eq} της χημικής αντίδρασης από τη θερμοκρασία χρησιμοποιούμε την εξίσωση Van't Hoff:

$$\frac{d\ln K_{eq}}{dT} = \frac{\Delta H_{rx}}{RT^2}$$

Όπου ΔΗ_{rx}είναι η ενθαλπία της αντίδρασης. Προκειμένου να υπολογιστεί η ενθαλπία της αντίδρασης για συνθήκες διαφορετικές από τις πρότυπες (για τις οποίες υπάρχουν θερμοδυναμικά δεδομένα) χρησιμοποιούμε την εξίσωση:

$$\Delta H_{rx}(T) = \Delta H_f(T_r) + \int_{T_r}^T \Delta c_p(T) dT$$

Όπου T_r η θερμοκρασία αναφοράς (πρότυπη) και

$$\begin{split} \Delta c_{p} &= \sum_{i: \pi \text{poider}} v_{i} c_{p,i} - \sum_{j: \alpha \text{vtideder}} v_{j} c_{p,j} \\ \Delta H_{f} &= \sum_{i: \pi \text{poider}} v_{i} h_{f,i} - \sum_{j: \alpha \text{vtideder}} v_{j} h_{f,j} \end{split}$$

Εάν η θερμοχωρητικότητα δίνεται από εξίσωση της μορφής:

$$c_p = c_{p,1} + c_{p,2}T + c_{p,3}T^2 + c_{p,4}T^3$$

$$\Delta c_{p} = \sum_{k = \{1, 2, 3, 4\}} \left(\sum_{i:\pi \rho o i \acute{o} v} v_{i} c_{p,k,i} - \sum_{j:\alpha v \pi i \acute{o} \rho \acute{o} v} v_{j} c_{p,k,j} \right) T^{k-1} = \sum_{k = \{1, 2, 3, 4\}} \Delta c_{p,k} T^{k-1}$$

Με αντικατάσταση του Δc_{p,k} :

$$\Delta H_{rx}(T) = \Delta H_{f}(T_{r}) + \sum_{k=\{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{\left(T^{k} - T_{r}^{k}\right)}{k}$$

Εάν $\Delta c_{p,k} \approx 0$ τότε:

$$d\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H_{rx}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

Και με ολοκλήρωση:

$$\ln K_{eq}(T) = \underbrace{\left(\ln K_{eq}(T_r) + \frac{\Delta H_{rx}}{RT_r}\right)}_{=A} + \underbrace{\left(-\frac{\Delta H_{rx}}{R}\right)}_{=B} \frac{1}{T} = A + \frac{B}{T}$$

Η τελευταία εξίσωση δείχνει ότι εάν η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής τότε η γραφική παράσταση της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης είναι σε ημιλογαριθμικούς άξονες, γραμμική συνάρτηση του αντίστροφου της θερμοκρασίας. Επίσης εάν Τ_r είναι η πρότυπη θερμοκρασία τότε $\Delta H_{rx} = \Delta H_f$. Εάν η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι σημαντική τότε:

$$\ln \frac{K_{eq}(T)}{K_{eq}(T_{r})} = \frac{1}{R} \int_{T_{r}}^{T} \frac{1}{T^{2}} \left(\Delta H_{f}(T_{r}) + \int_{T_{r}}^{T} \Delta c_{p}(T) dT \right) dT$$

2.5.2. CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS

2.5.2.1. WATER GAS SHIFT REACTION $CO + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_2 + H_2$

	Vι	∆h _{f,o}	$\Delta G_{f,o}$	C _{p,1}	C _{<i>p</i>,2}	С _{р,3}	C _{<i>p</i>,4}
		(J/mol)	(J/mol)	(J/(mol K))	(J/(mol K²))	(J/(mol K³))	(J/(mol K⁴))
СО	-1	-110530	-137168	28.16	0.1675e-02	0.5372e-05	-2.222e-09
H ₂ O	-1	-241826	-228582	32.24	0.1923e-02	1.055e-05	-3.595e-09
CO ₂	+1	-393510	-394373	22.26	5.981e-02	-3.501e-05	7.469e-09
H ₂	+1	0	0	29.11	-0.1916e-02	0.4003e-05	-0.8704e-09

Τα απαιτούμενα δεδομένα είναι:

Από τα δεδομένα για την θερμοκρασία αναφοράς Τ_r =298.15Κ υπολογίζεται:

$$\Delta H_{rx}(298.15K) = \Delta H_f(298.15K) = -393510 - (-241826) - (-110530) = -41154 \frac{J}{mol}$$
$$\Delta G_f(298.15K) = -394373 - (-228582) - (-137168) = -28623 \frac{J}{mol}$$

Και έτσι

$$\ln K_{eq} \left(298.15K\right) = -\frac{\Delta G_f}{RT_r} = \frac{28623 \frac{J}{mol}}{8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298.15K} = 11.5470$$

Με εφαρμογή της προσεγγιστικής εξίσωσης προκύπτει:

$$\ln K_{eq}(T) = \left(\ln K_{eq}(T_r) + \frac{\Delta H_{rx}}{RT_r}\right) + \left(-\frac{\Delta H_{rx}}{R}\right) \frac{1}{T} = \left(11.5470 - \frac{41154}{8.314 \cdot 298.15}\right) + \frac{41154}{8.314} \frac{1}{T}$$

Από όπου έχουμε τελικά:

$$\ln K_{eq}(T) = -5.0552 + \frac{4950}{T} (1)$$

Η ενθαλπία της αντίδρασης για συνθήκες διαφορετικές από τις πρότυπες,

$$\Delta H_{rx}(T) = \Delta H_{f}(T_{r}) + \sum_{k=\{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{\left(T^{k} - T_{r}^{k}\right)}{k} = -41154 - 9.0300 \left(T - T_{r}\right) + \frac{5.4296 \cdot 10^{-2}}{2} \left(T^{2} - T_{r}^{2}\right) - \frac{4.6929 \cdot 10^{-5}}{3} \left(T^{3} - T_{r}^{3}\right) + \frac{1.2416 \cdot 10^{-8}}{4} \left(T^{4} - T_{r}^{4}\right)$$

$$\Delta H_{rx}(T) = J - 9.0300T + 0.0271T^2 - 1.5643 \cdot 10^{-5}T^3 + 3.1039 \cdot 10^{-9}T^4$$

Όπου η σταθερά J δίνεται από τη σχέση:

 $J = -41154 + 9.0300T_r - 0.0271T_r^2 + 1.5643 \cdot 10^{-5}T_r^3 - 3.1039 \cdot 10^{-9}T_r^4$ Στην γενική περίπτωση θα είναι:

$$J = \Delta H_{f}(T_{r}) - \sum_{k = \{1, 2, 3, 4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T_{r}^{k}}{k}$$
$$\Delta H_{rx}(T) = J + \sum_{k = \{1, 2, 3, 4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T^{k}}{k}$$
Αντικαθιστώντας τις παραπάνω εξισώσεις, για τον υπολογισμό της εξάρτησης της σταθεράς ισορροπίας Κ_{eq}τελικά:

$$\ln \frac{K_{eq}(T)}{K_{eq}(T_r)} = -\frac{J}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln \frac{T}{T_r} + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} (T - T_r) + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} (T^2 - T_r^2) + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} (T^3 - T_r^3) \right]$$

ή

$$\ln K_{eq}(T) = \frac{1}{R} \left\{ IR - \frac{J}{T} + \left[\Delta c_{p,1} \ln T + \frac{\Delta c_{p,2}}{2}T + \frac{\Delta c_{p,3}}{6}T^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12}T^3 \right] \right\}$$
(2)

Όπου η σταθερά Ι δίνεται από τη σχέση:

$$I = \ln K_{eq}(T_r) + \frac{J}{RT_r} - \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln T_r + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} T_r + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} T_r^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} T_r^3 \right]$$

Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας για θερμοκρασίες από 298.15 - 1500 Κ:

Θερμοκρασία (Κ)	Σταθερά Ισορροπίας
298.15	1.0347e+05
500	135.9016
700	9.1920
900	2.2246
1100	0.9508
1273.15	0.5820
1500	0.3732

Σύγκριση σταθεράς ισορροπίας υπολογισμένης με τις εξισώσεις (1) & (2):

Διάγραμμα 3 Εξάρτηση σταθερά ισορροπίας από την θερμοκρασία εξισώσεις 1&2



Η εξίσωση (1-κόκκινη) δείχνει ότι εάν η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής τότε η γραφική παράσταση της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης είναι, σε ημιλογαριθμικούς άξονες, γραμμική συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Επίσης εάν η T_r είναι η πρότυπη θερμοκρασία τότε ΔH_{rx}=ΔH_f. Στην εξίσωση (2μπλέ) λαμβάνεται υπόψη η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία.

```
clear all
a= [-1,-110530,-137168,28.16,0.1675e-02,0.5372e-05,-2.222e-09;
   -1,-241826,-228582,32.24,0.1923e-02,1.055e-05,-3.595e-09;
  +1,-393510,-394373,22.26,5.981e-02,-3.501e-05,7.469e-09;
  +1,0,0,29.11,-0.1916e-02,0.4003e-05,-0.8704e-09];
R=8.314; Tr=298.15;
n= a(:,1)
dhf= a(:,2)
dgf= a(:,3)
cp= a(:,4:7)
DHf=n'*dhf
DGf=n'*dgf
Dcp=n'*cp
InKef=-DGf/(R*Tr)
J=DHf-Dcp(1)*Tr-Dcp(2)*Tr^2/2.- Dcp(3)*Tr^3/3.- Dcp(4)*Tr^4/4.
I=InKef+J/(R*Tr)-(1./R)*( Dcp(1)*log(Tr)+ Dcp(2)* Tr/2.+ Dcp(3)* Tr^2/6.+ Dcp(4)* Tr^3/12.)
T=1273.15;
InKe=I-J/(R*T)+(Dcp(1)*log(T)+ Dcp(2)* T/2.+ Dcp(3)* T^2/6.+ Dcp(4)* T^3/12.)/R
Ke=exp(InKe)
T=linspace(200,1500,101);
for i=1:101
InKe(i)=I-J/(R*T(i))+(Dcp(1)*log(T(i))+Dcp(2)*T(i)/2.+Dcp(3)*T(i)^2/6.+Dcp(4)*T(i)^3/12.)/R;
end
plot(1./T,InKe)
hold on
plot(1/Tr,InKef,'o')
plot(1./T, -5.0552+4950./T,'r')
```

2.5.2.2. ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ	$CH_4 + H_2O_{(g)}$	$\leftrightarrow CO + 3H_2$
------------------------------	---------------------	-----------------------------

	απαιτουμενα δεδομενα ειναι	Iα	απαιτού	μενα	0636	μενα	εινα	ι:
--	----------------------------	----	---------	------	------	------	------	----

	Vι	∆h _{f,o}	$\Delta G_{f,o}$	C _{<i>p</i>,1}	C _{p,2}	C _{<i>p</i>,3}	C _{<i>p</i>,4}
		(J/mol)	(J/mol)	(J/(mol K))	(J/(mol K²))	(J/(mol K³))	(J/(mol K⁴))
CH ₄	-1	-74600	-50530	19.89	5.024e-02	1.269e-05	-11.01e-09
H ₂ O	-1	-241826	-228582	32.24	0.1923e-02	1.055e-05	-3.595e-09
СО	+1	-110530	-137168	28.16	0.1675e-02	0.5372e-05	-2.222e-09
H ₂	+3	0	0	29.11	-0.1916e-02	0.4003e-05	-0.8704e-09

Από τα δεδομένα για την θερμοκρασία αναφοράς Τ, =298.15Κ υπολογίζεται:

$$\Delta H_{rx}(298.15K) = \Delta H_f(298.15K) = -110530 - (-241826) - (-74600) = 205896 \frac{J}{mol}$$

$$\Delta G_f(298.15K) = -137168 - (-228582) - (-50530) = 141944 \frac{J}{mol}$$

Και έτσι

$$\ln K_{eq} \left(298.15K\right) = -\frac{\Delta G_f}{RT_r} = -\frac{141944 \frac{J}{mol}}{8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298.15K} = -57.2628$$

Με εφαρμογή της προσεγγιστικής εξίσωσης προκύπτει:

$$\ln K_{eq}(T) = \left(\ln K_{eq}(T_r) + \frac{\Delta H_{rx}}{RT_r}\right) + \left(-\frac{\Delta H_{rx}}{R}\right) \frac{1}{T} = \left(-57.2628 + \frac{205896}{8.314 \cdot 298.15}\right) - \frac{205896}{8.314} \frac{1}{T}$$

Απο οπου εχουμε τελικα:

$$\ln K_{eq}(T) = 25.7994 - \frac{24765}{T}$$
(3)

Η ενθαλπία της αντίδρασης για συνθήκες διαφορετικές από τις πρότυπες,

$$\Delta H_{rx}(T) = \Delta H_{f}(T_{r}) + \sum_{k=\{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{\left(T^{k} - T_{r}^{k}\right)}{k} = 205896 + 63.3600\left(T - T_{r}\right)$$
$$-\frac{5.62 \cdot 10^{-2}}{2} \left(T^{2} - T_{r}^{2}\right) - \frac{5.859 \cdot 10^{-6}}{3} \left(T^{3} - T_{r}^{3}\right) + \frac{9.7718 \cdot 10^{-9}}{4} \left(T^{4} - T_{r}^{4}\right)$$

$$\Delta H_{rx}(T) = J + 63.3600T - 0.0281T^2 - 1.9530 \cdot 10^{-6}T^3 + 2.4430 \cdot 10^{-9}T$$

Όπου η σταθερά J δίνεται από τη σχέση:

 $J = 205896 - 63.3600T_r + 0.0281T_r^2 + 1.9530 \cdot 10^{-6}T_r^3 - 2.4430 \cdot 10^{-9}T_r^4$

Στην γενική περίπτωση θα είναι:

$$J = \Delta H_{f}(T_{r}) - \sum_{k \in \{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T_{r}^{k}}{k}$$
$$\Delta H_{rx}(T) = J + \sum_{k \in \{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T^{k}}{k}$$

Αντικαθιστώντας τις παραπάνω εξισώσεις, για τον υπολογισμό της εξάρτησης της σταθεράς ισορροπίας Κ_{eq}τελικά:

$$\ln \frac{K_{eq}(T)}{K_{eq}(T_r)} = -\frac{J}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln \frac{T}{T_r} + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} (T - T_r) + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} (T^2 - T_r^2) + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} (T^3 - T_r^3) \right]$$

$$\ln K_{eq}(T) = \frac{1}{R} \left\{ IR - \frac{J}{T} + \left[\Delta c_{p,1} \ln T + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} T + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} T^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} T^3 \right] \right\}$$
(4)

Όπου η σταθερά Ι δίνεται από τη σχέση:

$$I = \ln K_{eq}(T_r) + \frac{J}{RT_r} - \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln T_r + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} T_r + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} T_r^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} T_r^3 \right]$$

Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας για θερμοκρασίες από 298.15 - 1500 Κ:

Θερμοκρασία (Κ)	Σταθερά Ισορροπίας
298.15	1.3524e-25
500	8.8624e-11
700	2.6426e-04
900	1.2684
1100	301.3063
1273.15	8.7665e+03
1500	2.2496e+05

Σύγκριση σταθεράς ισορροπίας υπολογισμένης με τις εξισώσεις (3) & (4):

Διάγραμμα 4 Εξάρτηση σταθερά ισορροπίας από την θερμοκρασία εξισώσεις 3&4



Η εξίσωση (3-κόκκινη) δείχνει ότι εάν η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής τότε η γραφική παράσταση της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης είναι, σε ημιλογαριθμικούς άξονες, γραμμική συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Επίσης εάν η T_r είναι η πρότυπη θερμοκρασία τότε ΔH_{rx}=ΔH_f. Στην εξίσωση (4μπλέ) λαμβάνεται υπόψη η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία.

```
clear all
a= [-1,-74600,-50530,19.89,5.024e-02,1.269e-05,-11.01e-09;
   -1,-241826,-228582,32.24,0.1923e-02,1.055e-05,-3.595e-09;
  +1,-110530,-137168,28.16,0.1675e-02,0.5372e-05,-2.222e-09;
  +3,0,0,29.11,-0.1916e-02,0.4003e-05,-0.8704e-09];
n= a(:,1)
dhf= a(:,2)
dgf = a(:,3)
cp= a(:,4:7)
R=8.314;
Tr=298.15;
DHf=n'*dhf
DGf=n'*dgf
Dcp=n'*cp
InKef=-DGf/(R*Tr)
J=DHf-Dcp(1)*Tr-Dcp(2)*Tr^2/2.- Dcp(3)*Tr^3/3.- Dcp(4)*Tr^4/4.
I=InKef+J/(R*Tr)-(1./R)*( Dcp(1)*log(Tr)+ Dcp(2)* Tr/2.+ Dcp(3)* Tr^2/6.+ Dcp(4)* Tr^3/12.)
T=1273.15;
InKe=I-J/(R*T)+(Dcp(1)*log(T)+ Dcp(2)* T/2.+ Dcp(3)* T^2/6.+ Dcp(4)* T^3/12.)/R
Ke=exp(InKe)
T=linspace(200,1500,101);
for i=1:101
InKe(i)=I-J/(R*T(i))+(Dcp(1)*log(T(i))+ Dcp(2)* T(i)/2.+ Dcp(3)* T(i)^2/6.+ Dcp(4)* T(i)^3/12.)/R;
end
plot(1./T,InKe)
hold on
plot(1/Tr,InKef,'o')
plot(1./T, 25.7994-24765./T,'r')
```

$\textbf{2.5.2.3. ANTI } \textbf{\Delta PASH XAMPIOY} \ \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Cl_2 \leftrightarrow HCl$

Τα απαιτούμενα δεδομένα είναι:

	νι	∆h _{f,o}	$\Delta G_{f,o}$	C _{p,1}	C _{p,2}	С _{р,3}	C _{p,4}
		(J/mol)	(J/mol)	(J/(mol K))	(J/(mol K²))	(J/(mol K³))	(J/(mol K⁴))
H ₂	-0.5	0	0	29.11	-0.1916e-02	0.4003e-05	-0.8704e-09
Cl ₂	-0.5	0	0	26.935	3.384e-02	-3.870e-05	1.547e-08
HCI	+1	-92310	-95298	30.33	-0.7620e-02	1.327e-05	-4.338e-09

Από τα δεδομένα για την θερμοκρασία αναφοράς Τ_r =298.15Κ υπολογίζεται:

$$\Delta H_{rx}(298.15K) = \Delta H_f(298.15K) = -92310 \frac{J}{mol}$$

$$\Delta G_f(298.15K) = -95298 \frac{J}{mol}$$

Και έτσι

$$\ln K_{eq}(298K) = -\frac{\Delta G_f}{RT_r} = +\frac{95298\frac{J}{mol}}{8.314\frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298.15K} = 38.4449$$

Με εφαρμογή της προσεγγιστικής εξίσωσης προκύπτει:

$$\ln K_{eq}(T) = \left(\ln K_{eq}(T_r) + \frac{\Delta H_{rx}}{RT_r}\right) + \left(-\frac{\Delta H_{rx}}{R}\right) \frac{1}{T} = \left(-\frac{38.4449}{8.314 \cdot 298.15}\right) + \frac{92310}{8.314} \frac{1}{T}$$

Από όπου έχουμε τελικά:

$$\ln K_{eq}(T) = 1.2054 + \frac{11103}{T}$$
(5)

Η ενθαλπία της αντίδρασης για συνθήκες διαφορετικές από τις πρότυπες,

$$\Delta H_{rx}(T) = \Delta H_{f}(T_{r}) + \sum_{k=\{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{\left(T^{k} - T_{r}^{k}\right)}{k} = -92310 + 2.3075\left(T - T_{r}\right)$$
$$-\frac{2.36 \cdot 10^{-2}}{2}\left(T^{2} - T_{r}^{2}\right) + \frac{3.0619 \cdot 10^{-5}}{3}\left(T^{3} - T_{r}^{3}\right) - \frac{1.1638 \cdot 10^{-8}}{4}\left(T^{4} - T_{r}^{4}\right)$$
$$\Delta H_{rx}(T) = L + 2.2075T_{r} = 0.01107T_{r}^{2} + 1.0206(10^{-5}T_{r}^{3}) - 2.0004(10^{-9}T_{r}^{4})$$

$$\Delta H_{rx}(T) = J + 2.3075T - 0.0118T^2 + 1.0206 \cdot 10^{-5}T^3 - 2.9094 \cdot 10^{-9}T$$

Όπου η σταθερά J δίνεται από τη σχέση:

$$J = -92310 - 2.3075T_r + 0.0118T_r^2 - 1.0206 \cdot 10^{-5}T_r^3 + 2.9094 \cdot 10^{-9}T_r^4$$

Στην γενική περίπτωση θα είναι:

$$J = \Delta H_{f}(T_{r}) - \sum_{k = \{1, 2, 3, 4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T_{r}^{k}}{k}$$
$$\Delta H_{rx}(T) = J + \sum_{k = \{1, 2, 3, 4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T^{k}}{k}$$

Αντικαθιστώντας τις παραπάνω εξισώσεις, για τον υπολογισμό της εξάρτησης της σταθεράς ισορροπίας Κ_{eq}τελικά:

$$\ln \frac{K_{eq}(T)}{K_{eq}(T_r)} = -\frac{J}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln \frac{T}{T_r} + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} (T - T_r) + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} (T^2 - T_r^2) + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} (T^3 - T_r^3) \right]$$

$$\ln K_{eq}(T) = \frac{1}{R} \left\{ IR - \frac{J}{T} + \left[\Delta c_{p,1} \ln T + \frac{\Delta c_{p,2}}{2}T + \frac{\Delta c_{p,3}}{6}T^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12}T^3 \right] \right\}$$
(6)

Όπου η σταθερά Ι δίνεται από τη σχέση:

$$I = \ln K_{eq}(T_r) + \frac{J}{RT_r} - \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln T_r + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} T_r + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} T_r^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} T_r^3 \right]$$

Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας για θερμοκρασίες από 298.15 - 1500 Κ:

Θερμοκρασία (Κ)	Σταθερά Ισορροπίας
298.15	4.9707e+16
500	1.4169e+10
700	2.3420e+07
900	6.5094e+05
1100	6.5725e+04
1273.15	16057
1500	4120

Σύγκριση σταθεράς ισορροπίας υπολογισμένης με τις εξισώσεις (5) & (6):

Διάγραμμα 5 Εξάρτηση σταθερά ισορροπίας από την θερμοκρασία εξισώσεις 5&6



Η εξίσωση (5-κόκκινη) δείχνει ότι εάν η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής τότε η γραφική παράσταση της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης είναι, σε ημιλογαριθμικούς άξονες, γραμμική συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Επίσης εάν η Τ_r είναι η πρότυπη θερμοκρασία τότε ΔH_{rx}=ΔH_f. Στην εξίσωση (6μπλέ) λαμβάνεται υπόψη η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία.

```
clear all
a= [-0.5,0,0,29.11,-0.1916e-02,0.4003e-05,-0.8704e-09;
   -0.5,0,0,26.935,3.384e-02,-3.870e-05,1.547e-08;
   +1,-92310,-95298,30.33,-0.7620e-02,1.327e-05,-4.338e-09];
n= a(:,1)
dhf= a(:,2)
dgf= a(:,3)
cp= a(:,4:7)
R=8.314;
Tr=298.15;
DHf=n'*dhf
DGf=n'*dgf
Dcp=n'*cp
InKef=-DGf/(R*Tr)
J=DHf-Dcp(1)*Tr-Dcp(2)*Tr^2/2.- Dcp(3)*Tr^3/3.- Dcp(4)*Tr^4/4.
I=InKef+J/(R*Tr)-(1./R)*( Dcp(1)*log(Tr)+ Dcp(2)* Tr/2.+ Dcp(3)* Tr^2/6.+ Dcp(4)* Tr^3/12.)
T=1273.15;
InKe=I-J/(R*T)+(Dcp(1)*log(T)+ Dcp(2)* T/2.+ Dcp(3)* T^2/6.+ Dcp(4)* T^3/12.)/R
Ke=exp(InKe)
T=linspace(200,1500,101);
for i=1:101
InKe(i)=I-J/(R*T(i))+(Dcp(1)*log(T(i))+ Dcp(2)* T(i)/2.+ Dcp(3)* T(i)^2/6.+ Dcp(4)* T(i)^3/12.)/R;
end
plot(1./T,InKe)
hold on
plot(1/Tr,InKef,'o')
plot(1./T,1.2054+11103./T,'r')
```

$\textbf{2.5.2.4. Antidpash Qeioy} \ H_2 + S_{(g)} \longleftrightarrow H_2 \textbf{S}$

Τ			5-5-	1	-1
Iα	απαιτου	μενα	0030	μενα	ειναι:

	V	∆h _{f,o}	$\Delta G_{f,o}$	C _{p,1}	C _{p,2}	C _{<i>p</i>,3}	C _{<i>p</i>,4}
		(J/mol)	(J/mol)	(J/(mol K))	(J/(mol K²))	(J/(mol K³))	(J/(mol K⁴))
H ₂	-1	0	0	29.11	-0.1916e-02	0.4003e-05	-0.8704e-09
S	-1	0	0	24.624	-5.0402e-03	2.4244e-06	-4.2197e-10
H₂S	+1	-20184	-33082	31.947	1.437e-03	2.433e-05	-1.177e-08

Από τα δεδομένα για την θερμοκρασία αναφοράς Τ_r =298.15Κ υπολογίζεται:

$$\Delta H_{rx}(298.15K) = \Delta H_f(298.15K) = -20184 \frac{J}{mol}$$

$$\Delta G_f(298.15K) = -33082 \frac{g}{mol}$$

Και έτσι

$$\ln K_{eq} \left(298.15K\right) = -\frac{\Delta G_f}{RT_r} = +\frac{33082\frac{J}{mol}}{8.314\frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298.15K} = 13.3459$$

Με εφαρμογή της προσεγγιστικής εξίσωσης προκύπτει:

$$\ln K_{eq}(T) = \left(\ln K_{eq}(T_r) + \frac{\Delta H_{rx}}{RT_r}\right) + \left(-\frac{\Delta H_{rx}}{R}\right) \frac{1}{T} = \left(13.3459 - \frac{20184}{8.314 \cdot 298.15}\right) + \frac{20184}{8.314} \frac{1}{T}$$

Από όπου εχουμε τελικα:

$$\ln K_{eq}(T) = 5.2033 + \frac{2427.7}{T}$$
(7)

Η ενθαλπία της αντίδρασης για συνθήκες διαφορετικές από τις πρότυπες,

$$\Delta H_{rx}(T) = \Delta H_{f}(T_{r}) + \sum_{k \in \{1, 2, 3, 4\}} \Delta c_{p,k} \frac{\left(T^{k} - T_{r}^{k}\right)}{k} = -20184 - 21.7870\left(T - T_{r}\right) + \frac{0.0084}{2}\left(T^{2} - T_{r}^{2}\right) + \frac{1.7903 \cdot 10^{-5}}{3}\left(T^{3} - T_{r}^{3}\right) - \frac{1.0478 \cdot 10^{-8}}{4}\left(T^{4} - T_{r}^{4}\right)$$

$$\Delta H_{rx}(T) = J - 21.7870T + 0.0042T^2 + 5.9675 \cdot 10^{-6}T^3 - 2.6194 \cdot 10^{-9}T^4$$

Όπου η σταθερά J δίνεται από τη σχέση:

$$J = -20184 + 21.7870T_r - 0.0042T_r^2 - 5.9675 \cdot 10^{-6}T_r^3 + 2.6194 \cdot 10^{-9}T_r^4$$

Στην γενική περίπτωση θα είναι:

$$J = \Delta H_{f}(T_{r}) - \sum_{k = \{1, 2, 3, 4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T_{r}^{k}}{k}$$

$$\Delta H_{rx}(T) = J + \sum_{k = \{1, 2, 3, 4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T^k}{k}$$

Αντικαθιστώντας τις παραπάνω εξισώσεις, για τον υπολογισμό της εξάρτησης της σταθεράς ισορροπίας Κ_{eq}τελικά:

$$\ln \frac{K_{eq}(T)}{K_{eq}(T_r)} = -\frac{J}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln \frac{T}{T_r} + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} (T - T_r) + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} (T^2 - T_r^2) + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} (T^3 - T_r^3) \right]$$

$$\ln K_{eq}(T) = \frac{1}{R} \left\{ IR - \frac{J}{T} + \left[\Delta c_{p,1} \ln T + \frac{\Delta c_{p,2}}{2}T + \frac{\Delta c_{p,3}}{6}T^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12}T^3 \right] \right\}$$
(8)

Όπου η σταθερά Ι δίνεται από τη σχέση:

$$I = \ln K_{eq}(T_r) + \frac{J}{RT_r} - \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln T_r + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} T_r + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} T_r^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} T_r^3 \right]$$

Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας για θερμοκρασίες από 298.15 - 1500 Κ:

Θερμοκρασία (Κ)	Σταθερά Ισορροπίας
298.15	7.1081e+05
500	1.8546e+04
700	3.4103e+03
900	1.2230e+03
1100	613.6928
1273.15	396.7048
1500	258.0614

Σύγκριση σταθεράς ισορροπίας υπολογισμένης με τις εξισώσεις (7) & (8):

Διάγραμμα 6 Εξάρτηση σταθερά ισορροπίας από την θερμοκρασία εξισώσεις 7&8



Η εξίσωση (7-κόκκινη) δείχνει ότι εάν η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής τότε η γραφική παράσταση της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης είναι, σε ημιλογαριθμικούς άξονες, γραμμική συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Επίσης εάν η T_r είναι η πρότυπη θερμοκρασία τότε ΔH_{rx}=ΔH_f. Στην εξίσωση (8μπλέ) λαμβάνεται υπόψη η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία.

```
clear all
a= [-1,0,0,29.11,-0.1916e-02,0.4003e-05,-0.8704e-09;
   -1,0,0,24.624,-5.0402e-03,2.4244e-06,-4.2197e-10;
   +1,-20184,-33082,31.947,1.437e-03,2.433e-05,-1.177e-08];
n= a(:,1)
dhf= a(:,2)
dgf= a(:,3)
cp= a(:,4:7)
R=8.314;
Tr=298.15;
DHf=n'*dhf
DGf=n'*dgf
Dcp=n'*cp
InKef=-DGf/(R*Tr)
J=DHf-Dcp(1)*Tr-Dcp(2)*Tr^2/2.- Dcp(3)*Tr^3/3.- Dcp(4)*Tr^4/4.
I=InKef+J/(R*Tr)-(1./R)*( Dcp(1)*log(Tr)+ Dcp(2)* Tr/2.+ Dcp(3)* Tr^2/6.+ Dcp(4)* Tr^3/12.)
T=1273.15;
InKe=I-J/(R*T)+(Dcp(1)*log(T)+ Dcp(2)* T/2.+ Dcp(3)* T^2/6.+ Dcp(4)* T^3/12.)/R
Ke=exp(InKe)
T=linspace(200,1500,101);
for i=1:101
InKe(i)=I-J/(R*T(i))+(Dcp(1)*log(T(i))+ Dcp(2)* T(i)/2.+ Dcp(3)* T(i)^2/6.+ Dcp(4)* T(i)^3/12.)/R;
end
plot(1./T,InKe)
hold on
plot(1/Tr,InKef,'o')
plot(1./T, 5.2053+2427.7./T,'r')
```

2.5.3. CHEMICAL PROPERTIES HANDBOOK

2.5.3.1. WATER GAS SHIFT REACTION $CO + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_2 + H_2$

	Vι	∆h _{f,o}	$\Delta G_{f,o}$	C _{<i>p</i>,1}	C _{p,2}	C _{<i>p</i>,3}	C _{<i>p</i>,4}
		(J/mol)	(J/mol)	(J/(mol K))	(J/(mol K²))	(J/(mol K³))	(J/(mol K⁴))
СО	-1	-110500	-137200	29.556	-6.5807e-03	2.013e-05	-1.2227e-08
H ₂ O	-1	-241800	-228600	33.933	-8.4186e-03	2.9906e-05	-1.7825e-08
CO ₂	+1	-393500	-394400	27.437	4,2315e-02	-1.9555e-05	3.9968e-09
H ₂	+1	0	0	25.399	2.0178e-02	-3.8549e-05	3.188e-08

Τα απαιτούμενα δεδομένα είναι:

Από τα δεδομένα για την θερμοκρασία αναφοράς Τr = 298.15 Κ υπολογίζεται:

$$\Delta H_{rx}(298.15K) = \Delta H_f(298.15K) = -393500 - (-241800) - (-110500) = -41200 \frac{J}{mol}$$

 $\Delta G_f(298.15K) = -394400 - (-228600) - (-137200) = -28600 \frac{J}{mol}$

Και έτσι

$$\ln K_{eq} \left(298.15K\right) = -\frac{\Delta G_f}{RT_r} = \frac{28600 \frac{J}{mol}}{8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298.15K} = 11.5378$$

Με εφαρμογή της προσεγγιστικής εξίσωσης προκύπτει:

$$\ln K_{eq}(T) = \left(\ln K_{eq}(T_r) + \frac{\Delta H_{rx}}{RT_r}\right) + \left(-\frac{\Delta H_{rx}}{R}\right) \frac{1}{T} = \left(11.5378 - \frac{41200}{8.314 \cdot 298.15}\right) + \frac{41200}{8.314} \frac{1}{T}$$

Από όπου έχουμε τελικά:

$$\ln K_{eq}(T) = -5.0830 + \frac{4956}{T} (9)$$

Η ενθαλπία της αντίδρασης για συνθήκες διαφορετικές από τις πρότυπες,

$$\Delta H_{rx}(T) = \Delta H_{f}(T_{r}) + \sum_{k \in \{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{\left(T^{k} - T_{r}^{k}\right)}{k} = -41200 - 10,6530\left(T - T_{r}\right)$$
$$+ \frac{0,0775}{2}\left(T^{2} - T_{r}^{2}\right) - \frac{1.0814 \cdot 10^{-4}}{3}\left(T^{3} - T_{r}^{3}\right) + \frac{6,5929 \cdot 10^{-8}}{4}\left(T^{4} - T_{r}^{4}\right)$$
$$\Delta H_{rx}(T) = J - 10,6530T + 3,87 \cdot 10^{-2}T^{2} - 3,6047 \cdot 10^{-5}T^{3} + 1,6482 \cdot 10^{-8}T^{4}$$
$$Onou n \sigma \tau \alpha \theta \epsilon p \dot{\alpha} J \delta i v \epsilon \tau \alpha a \pi \dot{\alpha} \tau n \sigma x \dot{\epsilon} \sigma n:$$

 $J = -41200 + 10,6530T_r - 3,87 \cdot 10^{-2}T_r^2 + 3,6047 \cdot 10^{-5}T_r^3 - 1,6482 \cdot 10^{-8}T_r^4$ Στην γενική περίπτωση θα είναι:

$$J = \Delta H_{f}(T_{r}) - \sum_{k \in \{1, 2, 3, 4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T_{r}^{k}}{k}$$
$$\Delta H_{rx}(T) = J + \sum_{k \in \{1, 2, 3, 4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T^{k}}{k}$$

Αντικαθιστώντας τις παραπάνω εξισώσεις, για τον υπολογισμό της εξάρτησης της σταθεράς ισορροπίας K_{eq}τελικά:

$$\ln \frac{K_{eq}(T)}{K_{eq}(T_r)} = -\frac{J}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln \frac{T}{T_r} + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} (T - T_r) + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} (T^2 - T_r^2) + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} (T^3 - T_r^3) \right]$$

ή

$$\ln K_{eq}(T) = \frac{1}{R} \left\{ IR - \frac{J}{T} + \left[\Delta c_{p,1} \ln T + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} T + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} T^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} T^3 \right] \right\}$$
(10)

Όπου η σταθερά Ι δίνεται από τη σχέση:

$$I = \ln K_{eq}(T_r) + \frac{J}{RT_r} - \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln T_r + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} T_r + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} T_r^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} T_r^3 \right]$$

Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας για θερμοκρασίες από 298.15 - 1500 Κ:

Θερμοκρασία (Κ)	Σταθερά Ισορροπίας
298.15	102510
500	136.0077
700	9.4310
900	2.3715
1100	1.0850
1273.15	0.7336
1500	0.5824

Σύγκριση σταθεράς ισορροπίας υπολογισμένης με τις εξισώσεις (9) & (10):

Διάγραμμα 7 Εξάρτηση σταθερά ισορροπίας από την θερμοκρασία εξισώσεις 9&10



Η εξίσωση (9-κόκκινη) δείχνει ότι εάν η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής τότε η γραφική παράσταση της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης είναι, σε ημιλογαριθμικούς άξονες, γραμμική συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Επίσης εάν η T_r είναι η πρότυπη θερμοκρασία τότε ΔH_{rx}=ΔH_f. Στην εξίσωση (10-μπλέ) λαμβάνεται υπόψη η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία.

```
clear all
a= [-1,-110500,-137200,29.556,-6.5807e-03,2.013e-05,-1.2227e-08;
   -1,-241800,-228600,33.933,-8.4186e-03,2.9906e-05,-1.7825e-08;
  +1,-393500,-394400,27.437,4.2315e-02,-1.9555e-05,3.9968e-09;
  +1,0,0,25.399,2.0178e-02,-3.8549e-05,3.188e-08];
n= a(:,1)
dhf= a(:,2)
dgf = a(:,3)
cp= a(:,4:7)
R=8.314;
Tr=298.15;
DHf=n'*dhf
DGf=n'*dgf
Dcp=n'*cp
InKef=-DGf/(R*Tr)
J=DHf-Dcp(1)*Tr-Dcp(2)*Tr^2/2.- Dcp(3)*Tr^3/3.- Dcp(4)*Tr^4/4.
I=InKef+J/(R*Tr)-(1./R)*( Dcp(1)*log(Tr)+ Dcp(2)* Tr/2.+ Dcp(3)* Tr^2/6.+ Dcp(4)* Tr^3/12.)
T=1273.15;
InKe=I-J/(R*T)+(Dcp(1)*log(T)+ Dcp(2)* T/2.+ Dcp(3)* T^2/6.+ Dcp(4)* T^3/12.)/R
Ke=exp(InKe)
T=linspace(200,1500,101);
for i=1:101
InKe(i)=I-J/(R*T(i))+(Dcp(1)*log(T(i))+ Dcp(2)* T(i)/2.+ Dcp(3)* T(i)^2/6.+ Dcp(4)* T(i)^3/12.)/R;
end
plot(1./T,InKe)
hold on
plot(1/Tr,InKef,'o')
plot(1./T, -5.0830+4956./T, 'r')
```

2.5.3.2. APROSYNOESH MEOANIOY $CH_4 + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO + 3H_2$

Τα απαιτούμενα δεδομένα είναι:

	V	∆h _{f,o}	$\Delta G_{f,o}$	C _{<i>p</i>,1}	C _{p,2}	C _{<i>p</i>,3}	C _{p,4}
		(J/mol)	(J/mol)	(J/(mol K))	(J/(mol K²))	(J/(mol K³))	(J/(mol K⁴))
CH_4	-1	-74850	-50840	34.942	-0.039957	1.9184e-04	-1.5303e-07
H ₂ O	-1	-241800	-228600	33.933	-8.4186e-03	2.9906e-05	-1.7825e-08
CO	+1	-110540	-137200	29.556	-6.5807e-03	2.013e-05	-1.2227e-08
H ₂	+3	0	0	25.399	2.0178e-02	-3.8549e-05	3.188e-08

Από τα δεδομένα για την θερμοκρασία αναφοράς Τ, =298.15Κ υπολογίζεται:

$$\Delta H_{rx}(298.15K) = \Delta H_f(298.15K) = -110540 - (-241800) - (-74850) = 206110 \frac{J}{mol}$$

$$\Delta G_f(298.15K) = -137200 - (-228600) - (-50840) = 142240 \frac{J}{mol}$$

Και έτσι

$$\ln K_{eq} \left(298.15K\right) = -\frac{\Delta G_f}{RT_r} = -\frac{142240 \frac{J}{mol}}{8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298.15K} = -57.3822$$

Με εφαρμογή της προσεγγιστικής εξίσωσης προκύπτει:

$$\ln K_{eq}(T) = \left(\ln K_{eq}(T_r) + \frac{\Delta H_{rx}}{RT_r}\right) + \left(-\frac{\Delta H_{rx}}{R}\right) \frac{1}{T} = \left(-57.3822 + \frac{206110}{8.314 \cdot 298.15}\right) - \frac{206110}{8.314} \frac{1}{T}$$

Από όπου έχουμε τελικά:

$$\ln K_{eq}(T) = 25.7663 - \frac{24791}{T} (11)$$

Η ενθαλπία της αντίδρασης για συνθήκες διαφορετικές από τις πρότυπες,

$$\Delta H_{rx}(T) = \Delta H_{f}(T_{r}) + \sum_{k=\{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{\left(T^{k} - T_{r}^{k}\right)}{k} = 206150 + 36.8780\left(T - T_{r}\right) + \frac{10.2329 \cdot 10^{-2}}{2}\left(T^{2} - T_{r}^{2}\right) - \frac{3.1726 \cdot 10^{-4}}{3}\left(T^{3} - T_{r}^{3}\right) + \frac{2.5427 \cdot 10^{-7}}{4}\left(T^{4} - T_{r}^{4}\right)$$

 $\Delta H_{rx}(T) = J + 36.8780T + 5.1164 \cdot 10^{-2}T^2 - 1.0575 \cdot 10^{-4}T^3 + 6.3567 \cdot 10^{-8}T^4$ Όπου η σταθερά Ι δίνεται από τη σχέση:

$$J = 206150 - 36.8780T_r - 5.1164 \cdot 10^{-2}T_r^2 + 1.0575 \cdot 10^{-4}T_r^3 - 6.3567 \cdot 10^{-8}T_r^4$$

Στην γενική περίπτωση θα είναι:

$$J = \Delta H_f(T_r) - \sum_{k \in \{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T_r^k}{k}$$
$$\Delta H_{rx}(T) = J + \sum_{k \in \{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T^k}{k}$$

Αντικαθιστώντας τις παραπάνω εξισώσεις, για τον υπολογισμό της εξάρτησης της σταθεράς ισορροπίας Κ_{eq}τελικά:

$$\ln \frac{K_{eq}(T)}{K_{eq}(T_r)} = -\frac{J}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln \frac{T}{T_r} + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} (T - T_r) + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} (T^2 - T_r^2) + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} (T^3 - T_r^3) \right]$$

ή

$$\ln K_{eq}(T) = \frac{1}{R} \left\{ IR - \frac{J}{T} + \left[\Delta c_{p,1} \ln T + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} T + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} T^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} T^3 \right] \right\}$$
(12)

Όπου η σταθερά Ι δίνεται από τη σχέση:

$$I = \ln K_{eq}(T_r) + \frac{J}{RT_r} - \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln T_r + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} T_r + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} T_r^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} T_r^3 \right]$$

Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας για θερμοκρασίες από 298.15 - 1500 Κ:

Θερμοκρασία (Κ)	Σταθερά Ισορροπίας
298.15	1.2002e-25
500	8.3182e-11
700	2.7422e-04
900	1.5792
1100	520.3526
1273.15	24112
1500	1.6405e+06

Σύγκριση σταθεράς ισορροπίας υπολογισμένης με τις εξισώσεις (11) & (12):

Διάγραμμα 8 Εξάρτηση σταθερά ισορροπίας από την θερμοκρασία εξισώσεις 11&12



Η εξίσωση (11-κόκκινη) δείχνει ότι εάν η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής τότε η γραφική παράσταση της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης είναι, σε ημιλογαριθμικούς άξονες, γραμμική συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Επίσης εάν η T_r είναι η πρότυπη θερμοκρασία τότε ΔH_{rx}=ΔH_f. Στην εξίσωση (12-μπλε) λαμβάνεται υπόψη η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία.

```
clear all
a= [-1,-74850,-50840,34.942,-3.9957e-02,1.9184e-04,-1.5303e-07;
   -1,-241800,-228600,33.933,-8.4186e-03,2.9906e-05,-1.7825e-08;
  +1,-110540,-137200,29.556,-6.5807e-03,2.013e-05,-1.2227e-08;
  +3,0,0,25.399,2.0178e-02,-3.8549e-05,3.188e-08];
n= a(:,1)
dhf= a(:,2)
dgf = a(:,3)
cp= a(:,4:7)
R=8.314;
Tr=298.15;
DHf=n'*dhf
DGf=n'*dgf
Dcp=n'*cp
InKef=-DGf/(R*Tr)
J=DHf-Dcp(1)*Tr-Dcp(2)*Tr^2/2.- Dcp(3)*Tr^3/3.- Dcp(4)*Tr^4/4.
I=InKef+J/(R*Tr)-(1./R)*( Dcp(1)*log(Tr)+ Dcp(2)* Tr/2.+ Dcp(3)* Tr^2/6.+ Dcp(4)* Tr^3/12.)
T=1273.15;
InKe=I-J/(R*T)+(Dcp(1)*log(T)+ Dcp(2)* T/2.+ Dcp(3)* T^2/6.+ Dcp(4)* T^3/12.)/R
Ke=exp(InKe)
T=linspace(200,1500,101);
for i=1:101
InKe(i)=I-J/(R*T(i))+(Dcp(1)*log(T(i))+ Dcp(2)* T(i)/2.+ Dcp(3)* T(i)^2/6.+ Dcp(4)* T(i)^3/12.)/R;
end
plot(1./T,InKe)
hold on
plot(1/Tr,InKef,'o')
plot(1./T, 25.7663-24791./T,'r')
```

2.5.3.3. ANTIAPASH XAMPIOY
$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 \leftrightarrow HCl$$

Τα απαιτούμενα δεδομένα είναι:

	٧ı	∆h _{f,o}	$\Delta G_{f,o}$	C _{p,1}	C _{p,2}	C _{<i>p</i>,3}	C _{<i>p</i>,4}
		(J/mol)	(J/mol)	(J/(mol K))	(J/(mol K²))	(J/(mol K³))	(J/(mol K⁴))
H_2	-0.5	0	0	25.399	2.0178e-02	-3.8549e-05	3.188e-08
Cl ₂	-0.5	0	0	27.213	3.0426e-02	-3.3353e-05	1.5961e-08
HCI	+1	-92300	-95300	29.244	-1.2615e-03	1.1210e-06	-4.9676e-09

Από τα δεδομένα για την θερμοκρασία αναφοράς Tr = 298.15K υπολογίζεται:

$$\Delta H_{rx}(298.15K) = \Delta H_f(298.15K) = -92300 \frac{J}{mol}$$
$$\Delta G_f(298.15K) = -95300 \frac{J}{mol}$$

Και έτσι

$$\ln K_{eq} (298.15K) = -\frac{\Delta G_f}{RT_r} = +\frac{95300 \frac{J}{mol}}{8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298.15K} = 38.4457$$

Με εφαρμογή της προσεγγιστικής εξίσωσης προκύπτει:

$$\ln K_{eq}(T) = \left(\ln K_{eq}(T_r) + \frac{\Delta H_{rx}}{RT_r}\right) + \left(-\frac{\Delta H_{rx}}{R}\right) \frac{1}{T} = \left(-\frac{38.4457}{8.314 \cdot 298.15}\right) + \frac{92300}{8.314} \frac{1}{T}$$

Από όπου έχουμε τελικά:

$$\ln K_{eq}(T) = 1.2103 + \frac{11102}{T} (13)$$

Η ενθαλπία της αντίδρασης για συνθήκες διαφορετικές από τις πρότυπες,

$$\Delta H_{rx}(T) = \Delta H_{f}(T_{r}) + \sum_{k=\{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{\left(T^{k} - T_{r}^{k}\right)}{k} = -92300 + 2.9380\left(T - T_{r}\right)$$
$$-\frac{2.6564 \cdot 10^{-2}}{2}\left(T^{2} - T_{r}^{2}\right) + \frac{3.7072 \cdot 10^{-5}}{3}\left(T^{3} - T_{r}^{3}\right) - \frac{1.8953 \cdot 10^{-8}}{4}\left(T^{4} - T_{r}^{4}\right)$$

 $\Delta H_{rx}(T) = J + 2.9380T - 1.3282 \cdot 10^{-2}T^2 + 1.2357 \cdot 10^{-5}T^3 - 4.7382 \cdot 10^{-9}T^4$

Όπου η σταθερά J δίνεται από τη σχέση:

 $J = -923300 - 2.9380T_r + 1.3282 \cdot 10^{-2}T_r^2 - 1.2357 \cdot 10^{-5}T_r^3 + 4.7382 \cdot 10^{-9}T_r^4$ Στην γενική περίπτωση θα είναι:

$$J = \Delta H_f(T_r) - \sum_{k \in \{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T_r^k}{k}$$
$$\Delta H_{rx}(T) = J + \sum_{k \in \{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T^k}{k}$$

Αντικαθιστώντας τις παραπάνω εξισώσεις, για τον υπολογισμό της εξάρτησης της σταθεράς ισορροπίας Κ_{eq}τελικά:

$$\ln \frac{K_{eq}(T)}{K_{eq}(T_r)} = -\frac{J}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln \frac{T}{T_r} + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} (T - T_r) + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} (T^2 - T_r^2) + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} (T^3 - T_r^3) \right]$$

$$\ln K_{eq}(T) = \frac{1}{R} \left\{ IR - \frac{J}{T} + \left[\Delta c_{p,1} \ln T + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} T + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} T^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} T^3 \right] \right\}$$
(14)

Όπου η σταθερά Ι δίνεται από τη σχέση:

$$I = \ln K_{eq}(T_r) + \frac{J}{RT_r} - \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln T_r + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} T_r + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} T_r^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} T_r^3 \right]$$

Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας για θερμοκρασίες από 298.15 - 1500 Κ:

Θερμοκρασία (Κ)	Σταθερά Ισορροπίας
298.15	4.9747e+16
500	1.4213e+10
700	2.3462e+07
900	6.4750e+05
1100	64394
1273.15	15392
1500	3778,4

Σύγκριση σταθεράς ισορροπίας υπολογισμένης με τις εξισώσεις (13) & (14):

Διάγραμμα 9 Εξάρτηση σταθερά ισορροπίας από την θερμοκρασία εξισώσεις 13&14



Η εξίσωση (13-κόκκινη) δείχνει ότι εάν η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής τότε η γραφική παράσταση της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης είναι, σε ημιλογαριθμικούς άξονες, γραμμική συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Επίσης εάν η T_r είναι η πρότυπη θερμοκρασία τότε ΔH_{rx}=ΔH_f. Στην εξίσωση (14-μπλέ) λαμβάνεται υπόψη η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία.

```
clear all
a= [-0.5,0,0,25.399,2.0178e-02,-3.8549e-05,3.188e-08;
   -0.5,0,0,27.213,3.0426e-02,-3.3353e-05,1.5961e-08;
   +1,-92300,-95300,29.244,-1.2615e-03,1.1210e-06,4.9676e-09];
n= a(:,1)
dhf= a(:,2)
dgf= a(:,3)
cp= a(:,4:7)
R=8.314;
Tr=298.15;
DHf=n'*dhf
DGf=n'*dgf
Dcp=n'*cp
InKef=-DGf/(R*Tr)
J=DHf-Dcp(1)*Tr-Dcp(2)*Tr^2/2.- Dcp(3)*Tr^3/3.- Dcp(4)*Tr^4/4.
I=InKef+J/(R*Tr)-(1./R)*( Dcp(1)*log(Tr)+ Dcp(2)* Tr/2.+ Dcp(3)* Tr^2/6.+ Dcp(4)* Tr^3/12.)
T=1273.15;
InKe=I-J/(R*T)+(Dcp(1)*log(T)+ Dcp(2)* T/2.+ Dcp(3)* T^2/6.+ Dcp(4)* T^3/12.)/R
Ke=exp(InKe)
T=linspace(200,1500,101);
for i=1:101
InKe(i)=I-J/(R*T(i))+(Dcp(1)*log(T(i))+ Dcp(2)* T(i)/2.+ Dcp(3)* T(i)^2/6.+ Dcp(4)* T(i)^3/12.)/R;
end
plot(1./T,InKe)
hold on
plot(1/Tr,InKef,'o')
plot(1./T, 1.2103+11102./T,'r')
```

$\textbf{2.5.3.4. ANTI} \textbf{\Delta PASH OEIOY } H_2 + S_{(g)} \leftrightarrow H_2 \textbf{S}$

|--|

	Vι	$\Delta h_{f,o}$	$\Delta G_{f,o}$	C _{p,1}	C _{<i>p</i>,2}	C _{<i>p</i>,3}	C _{<i>p</i>,4}
		(J/mol)	(J/mol)	(J/(mol K))	(J/(mol K²))	(J/(mol K³))	(J/(mol K⁴))
H ₂	-1	0	0	25.399	2.0178e-02	-3.8549e-05	3.188e-08
S	-1	0	0	24.624	-5.0402e-03	2.4244e-06	-4.2197e-10
H ₂ S	+1	-20600	-33400	33.878	-1.1216e-02	5.2578e-05	-3.8397e-08

Από τα δεδομένα για την θερμοκρασία αναφοράς Τ_r =298.15Κ υπολογίζεται:

$$\Delta H_{rx}(298.15K) = \Delta H_f(298.15K) = -20600 \frac{J}{mol}$$
$$\Delta G_f(298.15K) = -33400 \frac{J}{mol}$$

Και έτσι

$$\ln K_{eq} \left(298.15K\right) = -\frac{\Delta G_f}{RT_r} = +\frac{33400\frac{J}{mol}}{8.314\frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298.15K} = 13.4742$$

Με εφαρμογή της προσεγγιστικής εξίσωσης προκύπτει:

$$\ln K_{eq}(T) = \left(\ln K_{eq}(T_r) + \frac{\Delta H_{rx}}{RT_r}\right) + \left(-\frac{\Delta H_{rx}}{R}\right) \frac{1}{T} = \left(13.4742 - \frac{20600}{8.314 \cdot 298.15}\right) + \frac{20600}{8.314} \frac{1}{T}$$

Από όπου έχουμε τελικά:

$$\ln K_{eq}(T) = 5.1637 + \frac{2478}{T}$$
(15)

Η ενθαλπία της αντίδρασης για συνθήκες διαφορετικές από τις πρότυπες,

$$\Delta H_{rx}(T) = \Delta H_{f}(T_{r}) + \sum_{k=\{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{\left(T^{k} - T_{r}^{k}\right)}{k} = -20600 - 16.1450\left(T - T_{r}\right)$$
$$-\frac{2.6354 \cdot 10^{-2}}{2}\left(T^{2} - T_{r}^{2}\right) + \frac{8.8703 \cdot 10^{-5}}{3}\left(T^{3} - T_{r}^{3}\right) - \frac{6.9855 \cdot 10^{-8}}{4}\left(T^{4} - T_{r}^{4}\right)$$

$$\Delta H_{rx}(T) = J - 16.1450T - 1.3177 \cdot 10^{-2}T^2 + 2.9568 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.7464 \cdot 10^{-8}T^4$$

Όπου η σταθερά J δίνεται από τη σχέση:

 $J = -20600 + 16.1450T_r + 1.3177 \cdot 10^{-2}T_r^2 - 2.9568 \cdot 10^{-5}T_r^3 + 1.7464 \cdot 10^{-8}T_r^4$ Στην γενική περίπτωση θα είναι:

$$J = \Delta H_f(T_r) - \sum_{k=\{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T_r^k}{k}$$

$$\Delta H_{rx}(T) = J + \sum_{k = \{1, 2, 3, 4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T^k}{k}$$

Αντικαθιστώντας τις παραπάνω εξισώσεις, για τον υπολογισμό της εξάρτησης της σταθεράς ισορροπίας K_{eq}τελικά:

$$\ln \frac{K_{eq}(T)}{K_{eq}(T_{r})} = -\frac{J}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{r}} \right) + \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln \frac{T}{T_{r}} + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} (T - T_{r}) + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} (T^{2} - T_{r}^{2}) + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} (T^{3} - T_{r}^{3}) \right]$$

$$\ln K_{eq}(T) = \frac{1}{R} \left\{ IR - \frac{J}{T} + \left[\Delta c_{p,1} \ln T + \frac{\Delta c_{p,2}}{2}T + \frac{\Delta c_{p,3}}{6}T^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12}T^3 \right] \right\}$$
(16)

Όπου η σταθερά Ι δίνεται από τη σχέση:

$$I = \ln K_{eq}(T_r) + \frac{J}{RT_r} - \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln T_r + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} T_r + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} T_r^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} T_r^3 \right]$$

Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας για θερμοκρασίες από 298.15 - 1500 Κ:

Θερμοκρασία (Κ)	Σταθερά Ισορροπίας
298.15	6.2523e+05
500	1.8433e+04
700	3.3121e+03
900	1.1326e+03
1100	520.4255
1273.15	296.7935
1500	148.9620

Σύγκριση σταθεράς ισορροπίας υπολογισμένης με τις εξισώσεις (15) & (16):

Διάγραμμα 10 Εξάρτηση σταθερά ισορροπίας από την θερμοκρασία εξισώσεις 15&16



Η εξίσωση (15-κόκκινη) δείχνει ότι εάν η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής τότε η γραφική παράσταση της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης είναι, σε ημιλογαριθμικούς άξονες, γραμμική συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Επίσης εάν η T_r είναι η πρότυπη θερμοκρασία τότε ΔH_{rx}=ΔH_f. Στην εξίσωση (16-μπλέ) λαμβάνεται υπόψη η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία.

```
clear all
a= [-1,0,0,25.399,2.0178e-02,-3.8549e-05,3.188e-08;
   -1,0,0,24.624,-5.0402e-03,2.4244e-06,-4.2197e-10;
   +1,-20184,-33082,33.878,-1.1216e-02,5.2578e-05,-3.8397e-08];
n= a(:,1)
dhf= a(:,2)
dgf= a(:,3)
cp= a(:,4:7)
R=8.314;
Tr=298.15;
DHf=n'*dhf
DGf=n'*dgf
Dcp=n'*cp
InKef=-DGf/(R*Tr)
J=DHf-Dcp(1)*Tr-Dcp(2)*Tr^2/2.- Dcp(3)*Tr^3/3.- Dcp(4)*Tr^4/4.
I=InKef+J/(R*Tr)-(1./R)*( Dcp(1)*log(Tr)+ Dcp(2)* Tr/2.+ Dcp(3)* Tr^2/6.+ Dcp(4)* Tr^3/12.)
T=1273.15;
InKe=I-J/(R*T)+(Dcp(1)*log(T)+ Dcp(2)* T/2.+ Dcp(3)* T^2/6.+ Dcp(4)* T^3/12.)/R
Ke=exp(InKe)
T=linspace(200,1500,101);
for i=1:101
InKe(i)=I-J/(R*T(i))+(Dcp(1)*log(T(i))+ Dcp(2)* T(i)/2.+ Dcp(3)* T(i)^2/6.+ Dcp(4)* T(i)^3/12.)/R;
end
plot(1./T,InKe)
hold on
plot(1/Tr,InKef,'o')
plot(1./T, 5.1637+2478./T,'r')
```

2.5.4. NIST

2.5.4.1. WATER GAS SHIFT REACTION $CO + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_2 + H_2$

	٧ı	∆h _{f,o}	$\Delta G_{f,o}$	Т	C _{<i>p</i>,1}	C _{p,2}	С _{р,3}	C _{p,4}
		(J/mol)	(J/mol)	(К)	(J/(mol K))	(J/(mol K²))	(J/(mol K³))	(J/(mol K⁴))
0	_1	_110520	127205	298-1300	25.56759	6.096130	4.054656	-2.671301
	-110550	-13/393	1300-6000	35.15070	1.300095	-0.205921	0.013550	
н.О	_1	-2/1820	220011	500-1700	30.09200	6.832514	6.793435	-2.534480
Π ₂ Ο -1	-241030	-220011	1700-6000	41.96426	8.622053	-1.499780	0.098119	
<u> </u>	CO ₂ +1 -393520	-202520	202520 204724	298-1200	24.99735	55.18696	-33.69137	7.948387
		-393320 -394724	1200-6000	58.16639	2.720074	-0.492289	0.038844	
Ш.	±1	0	0	298-1000	33.066178	-11.363417	11.432816	-2.772874
H ₂ +1	T	+1 0	0 0	1000-2500	18.563083	12.257357	-2.859786	0.268238

Τα απαιτούμενα δεδομένα είναι:

Από τα δεδομένα για την θερμοκρασία αναφοράς Τ_α =298.15Κ υπολογίζεται:

$$\Delta H_x(298.15K) = \Delta H_f(298.15K) = -393520 - (-241830) - (-110530) = -41160 \frac{J}{mol}$$

$$\Delta G_f(298.15K) = -394724 - (-228811) - (-137395) = -28518 \frac{J}{mol}$$

Και έτσι

$$\ln K_{eq} (298.15K) = -\frac{\Delta G_f}{RT} = \frac{28518 \frac{J}{mol}}{8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298.15K} = 11.5047$$

Με εφαρμογή της προσεγγιστικής εξίσωσης προκύπτει:

$$\ln K_{eq}(T) = \left(\ln K_{eq}(T) + \frac{\Delta H_x}{RT}\right) + \left(-\frac{\Delta H_x}{R}\right) \frac{1}{T} = \left(11.5047 - \frac{41160}{8.314 \cdot 298.15}\right) + \frac{41160}{8.314} \frac{1}{T}$$

Από όπου έχουμε τελικά:

$$\ln K_{eq}(T) = -5.1000 + \frac{4950.7}{T} (17)$$

Η ενθαλπία της αντίδρασης για συνθήκες διαφορετικές από τις πρότυπες,

$$\Delta H_{rx}(T) = \Delta H_{f}(T_{r}) + \sum_{k \in \{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{\left(T^{k} - T_{r}^{k}\right)}{k} = -41160 + 2.4039\left(T - T_{r}\right) + \frac{30.8949}{2}\left(T^{2} - T_{r}^{2}\right) - \frac{33.1066}{3}\left(T^{3} - T_{r}^{3}\right) + \frac{10.3813}{4}\left(T^{4} - T_{r}^{4}\right)$$

 $\Delta H_{rx}(T) = J + 2.4039T + 15.4474T^2 - 11.0355T^3 + 2.5953T^4$

Όπου η σταθερά J δίνεται από τη σχέση:

 $J = -41160 - 2.4039T - 15.4474T^2 + 11.0355T^3 - 2.5953T^4$ Στην γενική περίπτωση θα είναι:

$$J = \Delta H_{f}(T_{r}) - \sum_{k \in \{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T_{r}^{k}}{k}$$
$$\Delta H_{rx}(T) = J + \sum_{k \in \{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T^{k}}{k}$$

Αντικαθιστώντας τις παραπάνω εξισώσεις, για τον υπολογισμό της εξάρτησης της σταθεράς ισορροπίας Κ_{eq}τελικά:

$$\ln \frac{K_{eq}(T)}{K_{eq}(T_r)} = -\frac{J}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln \frac{T}{T_r} + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} (T - T_r) + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} (T^2 - T_r^2) + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} (T^3 - T_r^3) \right]$$

ή

$$\ln K_{eq}(T) = \frac{1}{R} \left\{ IR - \frac{J}{T} + \left[\Delta c_{p,1} \ln T + \frac{\Delta c_{p,2}}{2}T + \frac{\Delta c_{p,3}}{6}T^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12}T^3 \right] \right\}$$
(18)

Όπου η σταθερά Ι δίνεται από τη σχέση:

$$I = \ln K_{eq}(T_r) + \frac{J}{RT_r} - \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln T_r + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} T_r + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} T_r^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} T_r^3 \right]$$

Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας για θερμοκρασίες από 298.15 - 1500 Κ:

Θερμοκρασία (Κ)	Σταθερά Ισορροπίας
298.15	9.9178e+04
500	186.5915
700	15.3655
900	4.1890
1100	0.4679
1273.15	0.2702
1500	0.2072

Σύγκριση σταθεράς ισορροπίας υπολογισμένης με τις εξισώσεις (17) & (18):

Διάγραμμα 11 Εξάρτηση σταθερά ισορροπίας από την θερμοκρασία εξισώσεις 17&18



Η εξίσωση (17-κόκκινη) δείχνει ότι εάν η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής τότε η γραφική παράσταση της σταθεράς ισορροπίας της

αντίδρασης είναι, σε ημιλογαριθμικούς άξονες, γραμμική συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Επίσης εάν η Τ_r είναι η πρότυπη θερμοκρασία τότε ΔH_{rx}=ΔH_f. Στην εξίσωση (18-μπλέ) λαμβάνεται υπόψη η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία.

clear all
a= [-1,-110530,-137395,25.56759,6.096130,4.054656,-2.671301; -1,-241830,-228811,30.09200,6.832514,6.793435,-2.534480; +1,-393520,-394724,24.99735,55.18696,-33.69137,7.948387; +1,0,0,33.066178,-11.363417,11.432816,-2.772874];
R=8.314; Tr=298.15;
n= a(:,1) ; dhf= a(:,2) ; dgf= a(:,3) ; cp= a(:,4:7) DHf=n'*dhf ; DGf=n'*dgf :
Dcp=n'*cp ; InKef=-DGf/(R*Tr)
Ti=0.29815; J=DHf-Dcp(1)*Ti-Dcp(2)*Ti^2/2 Dcp(3)*Ti^3/3 Dcp(4)*Ti^4/4. I=InKef+J/(R*Tr)-(1./R)*(Dcp(1)*log(Ti)+ Dcp(2)* Ti/2.+ Dcp(3)* Ti^2/6.+ Dcp(4)* Ti^3/12.)
T=1500; To=1.5;
InKe=I-J/(R*T)+(Dcp(1)*log(To)+ Dcp(2)* To/2.+ Dcp(3)* To^2/6.+ Dcp(4)* To^3/12.)/R Ke=exp(InKe)
T=linspace(200,1500,101); for i=1:101
$InKe(i)=I-J/(R*I(i))+(Dcp(1)*log(I(i)/1000.)+Dcp(2)*I(i)/2000.+Dcp(3)*(I(i)/1000)^2/6.+Dcp(4)*(T(i)/1000)^3/12.)/R;$
plot(1./T,InKe); hold on; plot(1/Tr,InKef,'o'); plot(1./T,-5.100+4950.7./T,'r') % T=1100K
a= [-1,-110530,-137395,25.56759,6.096130,4.054656,-2.671301; -1,-241830,-228811,30.09200,6.832514,6.793435,-2.534480; +1,-393520,-394724,24.99735,55.18696,-33.69137,7.948387;
+1,0,0,18.563083,12.257357,-2.859786,0.268238]; %T=1500K
a= [-1,-110530,-137395,35.15070,1.300095,-0.205921,0.013550; -1,-241830,-228811,41.96426,8.622053,-1.499780,0.098119; +1,-393520,-394724,58.16639,2.720074,-0.492289,0.038844; +1 0.0.18 562082 12 257257 2 850786 0 268228];

2.5.4.2. Apos condition and contained and conditions $CH_4 + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO + 3H_2$

	Vι	∆h _{f,o}	$\Delta G_{f,o}$	Т	C _{<i>p</i>,1}	C _{p,2}	С _{р,3}	C _{p,4}			
		(J/mol)	(J/mol)	(K)	(J/(mol K))	(J/(mol K²))	(J/(mol K³))	(J/(mol K⁴))			
сн.	_1	-74870	-50870	298-1300	-0.703029	108.4773	-42.52157	5.862788			
		-30879	1300-6000	85.81217	11.26467	-2.114146	0.138190				
H .O	1	241920	241020	241920	1 2/1020	770011	500-1700	30.09200	6.832514	6.793435	-2.534480
H2U -1	-241050	-220011	1700-6000	41.96426	8.622053	-1.499780	0.098119				
<u> </u>	±1	110520	-110520	1_110530	127205	298-1300	25.56759	6.096130	4.054656	-2.671301	
0	- 1	-110320	-13/393	1300-6000	35.15070	1.300095	-0.205921	0.013550			
Ha	т 5	0	0	298-1000	33.066178	-11.363417	11.432816	-2.772874			
H ₂ +3	0	0 0	1000-2500	18.563083	12.257357	-2.859786	0.268238				

Τα απαιτούμενα δεδομένα είναι:

Από τα δεδομένα για την θερμοκρασία αναφοράς Τ_r =298.15Κ υπολογίζεται:

$$\Delta H_{rx}(298.15K) = \Delta H_{f}(298.15K) = -110530 - (-241830) - (-74870) = 206170 \frac{J}{mol}$$
$$\Delta G_{f}(298.15K) = -137395 - (-228811) - (-50879) = 142295 \frac{J}{mol}$$

Και έτσι

$$\ln K_{eq} \left(298.15K\right) = -\frac{\Delta G_f}{RT_r} = -\frac{142295\frac{J}{mol}}{8.314\frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298.15K} = -57.4044$$

Με εφαρμογή της προσεγγιστικής εξίσωσης προκύπτει:

$$\ln K_{eq}(T) = \left(\ln K_{eq}(T_r) + \frac{\Delta H_{rx}}{RT_r}\right) + \left(-\frac{\Delta H_{rx}}{R}\right) \frac{1}{T} = \left(-57.4044 + \frac{206170}{8.314 \cdot 298.15}\right) - \frac{206170}{8.314} \frac{1}{T}$$

Από όπου έχουμε τελικά:

$$\ln K_{eq}(T) = 25.7683 - \frac{24798}{T}$$
(19)

Η ενθαλπία της αντίδρασης για συνθήκες διαφορετικές από τις πρότυπες,

$$\Delta H_{rx}(T) = \Delta H_{f}(T_{r}) + \sum_{k=\{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{\left(T^{k} - T_{r}^{k}\right)}{k} = 206170 + 95.3772\left(T - T_{r}\right)$$
$$-\frac{143.3039}{2}\left(T^{2} - T_{r}^{2}\right) + \frac{74.0812}{3}\left(T^{3} - T_{r}^{3}\right) - \frac{14.3182}{4}\left(T^{4} - T_{r}^{4}\right)$$

 $\Delta H_{rx}(T) = J + 95.3772T - 71.6520T^2 + 24.6937T^3 - 3.5796T^4$

Όπου η σταθερά J δίνεται από τη σχέση:

 $J = 206170 - 95.3772T_r + 71.6520T_r^2 - 24.6937T_r^3 + 3.5796T_r^4$

Στην γενική περίπτωση θα είναι:

$$J = \Delta H_{f}(T_{r}) - \sum_{k \in \{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T_{r}^{k}}{k}$$
$$\Delta H_{rx}(T) = J + \sum_{k \in \{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T^{k}}{k}$$

Αντικαθιστώντας τις παραπάνω εξισώσεις, για τον υπολογισμό της εξάρτησης της σταθεράς ισορροπίας K_{eq}τελικά:

$$\ln \frac{K_{eq}(T)}{K_{eq}(T_r)} = -\frac{J}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln \frac{T}{T_r} + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} (T - T_r) + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} (T^2 - T_r^2) + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} (T^3 - T_r^3) \right]$$

ή

$$\ln K_{eq}(T) = \frac{1}{R} \left\{ IR - \frac{J}{T} + \left[\Delta c_{p,1} \ln T + \frac{\Delta c_{p,2}}{2}T + \frac{\Delta c_{p,3}}{6}T^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12}T^3 \right] \right\}$$
(20)

Όπου η σταθερά Ι δίνεται από τη σχέση:

$$I = \ln K_{eq}(T_r) + \frac{J}{RT_r} - \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln T_r + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} T_r + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} T_r^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} T_r^3 \right]$$

Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας για θερμοκρασίες από 298.15 - 1500 Κ:

Θερμοκρασία (Κ)	Σταθερά Ισορροπίας
298.15	1.1738e-25
500	3.7012e-09
700	0.0618
900	785.4332
1100	4941.3
1273.15	154460
1500	230220.00

Σύγκριση σταθεράς ισορροπίας υπολογισμένης με τις εξισώσεις (19) & (20):

Διάγραμμα 12 Εξάρτηση σταθερά ισορροπίας από την θερμοκρασία εξισώσεις 19&20



Η εξίσωση (19) δείχνει ότι εάν η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής τότε η γραφική παράσταση της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης είναι, σε ημιλογαριθμικούς άξονες, γραμμική συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Επίσης

εάν η T_r είναι η πρότυπη θερμοκρασία τότε $\Delta H_{rx} = \Delta H_f$. Στην εξίσωση (20) λαμβάνεται υπόψη η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία.

```
clear all
a= [-1,-74870,-50879,-0.703029,108.4773,-42.52157,5.862788;
   -1, -241830, -228811, 30.09200, 6.832514, 6.793435, -2.534480;
  +1,-110530,-137395,25.56759,6.096130,4.054656,-2.671301;
   +3,0,0,33.066178,-11.363417,11.432816,-2.772874];
R=8.314; Tr=298.15;
n= a(:,1); dhf= a(:,2); dgf= a(:,3); cp= a(:,4:7)
DHf=n'*dhf;
DGf=n'*dgf;
Dcp=n'*cp ;
InKef=-DGf/(R*Tr)
Ti=0.29815;
J=DHf-Dcp(1)*Ti-Dcp(2)*Ti^2/2.- Dcp(3)*Ti^3/3.- Dcp(4)*Ti^4/4.
I=InKef+J/(R*Tr)-(1./R)*( Dcp(1)*log(Ti)+ Dcp(2)* Ti/2.+ Dcp(3)* Ti^2/6.+ Dcp(4)* Ti^3/12.)
T=1273.15;
To=1.27315;
InKe=I-J/(R*T)+(Dcp(1)*log(To)+ Dcp(2)* To/2.+ Dcp(3)* To^2/6.+ Dcp(4)* To^3/12.)/R
Ke=exp(InKe)
T=linspace(200,1500,101);
for i=1:101
InKe(i)=I-J/(R*T(i))+(Dcp(1)*log(T(i)/1000.)+ Dcp(2)* T(i)/2000.+ Dcp(3)* (T(i)/1000)^2/6.+ Dcp(4)*
(T(i)/1000)^3/12.)/R;
end
plot(1./T,InKe); hold on; plot(1/Tr,InKef,'o'); plot(1./T,25.7683-24798./T,'r')
% T=1100K
a= [-1,-74870,-50879,-0.703029,108.4773,-42.52157,5.862788;
   -1, -241830, -228811, 30.09200, 6.832514, 6.793435, -2.534480;
  +1,-110530,-137395,25.56759,6.096130,4.054656,-2.671301;
   +3,0,0,18.563083,12.257357,-2.859786,0.268238];
%T=1500K
a= [-1,-74870,-50879,85.81217,11.26467,-2.114146,0.138190;
   -1, -241830, -228811, 30.09200, 6.832514, 6.793435, -2.534480;
  +1,-110530,-137395,35.15070,1.300095,-2.205921,0.013550;
   +3,0,0,18.563083,12.257357,-2.859786,0.268238];
```

$\textbf{2.5.4.3. ANTI } \textbf{\Delta PASH XAMPIOY} \ \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 \leftrightarrow HCl$

Τα απαιτούμενα δεδομένα είναι:

	Vι	∆h _{f,o}	$\Delta G_{f,o}$	Т	C _{<i>p</i>,1}	C _{p,2}	С _{р,3}	C _{p,4}
		(J/mol)	(J/mol)	(K)	(J/(mol K))	(J/(mol K²))	(J/(mol K³))	(J/(mol K⁴))
ц	0.5	0	0	298-1000	33.066178	-11.363417	11.432816	-2.772874
Π2	-0.5			1000-2500	18.563083	12.257357	-2.859786	0.268238
	0.5	0	0	298-1000	33.05060	12.22940	-12.06510	4.385330
	-0.5			1000-3000	42.67730	-5.009570	1.904621	-0.165641
HCI	+1	-92310	-95300	298-1200	32.12392	-13.45805	19.86852	-6.853936
				1200-6000	31.91923	3.203184	-0.541539	0.035925

Από τα δεδομένα για την θερμοκρασία αναφοράς Τ_r =298.15Κ υπολογίζεται:

$$\Delta H_{rx}(298.15K) = \Delta H_f(298.15K) = -92310 \frac{J}{mol}$$

$$\Delta G_f(298.15K) = -95300 \frac{J}{mol}$$

Και έτσι

$$\ln K_{eq} \left(298K\right) = -\frac{\Delta G_f}{RT_r} = +\frac{95300 \frac{J}{mol}}{8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298.15K} = 38.4457$$

Με εφαρμογή της προσεγγιστικής εξίσωσης προκύπτει:

$$\ln K_{eq}(T) = \left(\ln K_{eq}(T_r) + \frac{\Delta H_{rx}}{RT_r}\right) + \left(-\frac{\Delta H_{rx}}{R}\right) \frac{1}{T} = \left(-\frac{38.4457}{8.314 \cdot 298.15}\right) + \frac{92310}{8.314} \frac{1}{T}$$

Από όπου έχουμε τελικά:

$$\ln K_{eq}(T) = 1.2062 + \frac{11103}{T} (21)$$

Η ενθαλπία της αντίδρασης για συνθήκες διαφορετικές από τις πρότυπες,

$$\Delta H_{rx}(T) = \Delta H_{f}(T_{r}) + \sum_{k \in \{1, 2, 3, 4\}} \Delta c_{p,k} \frac{\left(T^{k} - T_{r}^{k}\right)}{k} = -92310 - 0.9345\left(T - T_{r}\right)$$
$$-\frac{13.8910}{2}\left(T^{2} - T_{r}^{2}\right) + \frac{20.1847}{3}\left(T^{3} - T_{r}^{3}\right) - \frac{7.6602}{4}\left(T^{4} - T_{r}^{4}\right)$$
$$\Delta H_{rx}(T) = J - 0.9345T - 6.9455T^{2} + 6.7282T^{3} - 1.9150T^{4}$$

Όπου η σταθερά J δίνεται από τη σχέση:

 $J = -92310 + 0.9345T_r + 6.9455T_r^2 - 6.7282T_r^3 + 1.9150T_r^4$

Στην γενική περίπτωση θα είναι:

$$J = \Delta H_{f}(T_{r}) - \sum_{k \in \{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T_{r}^{k}}{k}$$
$$\Delta H_{rx}(T) = J + \sum_{k \in \{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T^{k}}{k}$$

Αντικαθιστώντας τις παραπάνω εξισώσεις, για τον υπολογισμό της εξάρτησης της σταθεράς ισορροπίας Κ_{eq}τελικά:

$$\ln \frac{K_{eq}(T)}{K_{eq}(T_{r})} = -\frac{J}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{r}} \right) + \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln \frac{T}{T_{r}} + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} (T - T_{r}) + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} (T^{2} - T_{r}^{2}) + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} (T^{3} - T_{r}^{3}) \right]$$

ή

$$\ln K_{eq}(T) = \frac{1}{R} \left\{ IR - \frac{J}{T} + \left[\Delta c_{p,1} \ln T + \frac{\Delta c_{p,2}}{2}T + \frac{\Delta c_{p,3}}{6}T^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12}T^3 \right] \right\}$$
(22)

Όπου η σταθερά Ι δίνεται από τη σχέση:

$$I = \ln K_{eq}(T_r) + \frac{J}{RT_r} - \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln T_r + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} T_r + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} T_r^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} T_r^3 \right]$$

Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας για θερμοκρασίες από 298.15 - 1500 Κ:

Θερμοκρασία (Κ)	Σταθερά Ισορροπίας				
298.15	4.9747e+16				
500	1.2427e+10				
700	1.9271e+07 5.1603e+05				
900					
1100	64810				
1273.15	15866				
1500	6814.5				

Σύγκριση σταθεράς ισορροπίας υπολογισμένης με τις εξισώσεις (21) & (22):

Διάγραμμα 13 Εξάρτηση σταθερά ισορροπίας από την θερμοκρασία εξισώσεις 21&22



Η εξίσωση (21-κόκκινη) δείχνει ότι εάν η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής τότε η γραφική παράσταση της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης είναι, σε ημιλογαριθμικούς άξονες, γραμμική συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Επίσης εάν η T_r είναι η πρότυπη θερμοκρασία τότε ΔH_{rx}=ΔH_f. Στην εξίσωση (22-μπλέ) λαμβάνεται υπόψη η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία.

```
clear all
a= [-0.5,0,0,33.066178,-11.363417,11.432816,-2.772874;
   -0.5,0,0,33.05060,12.22940,-12.06510,4.385330;
   +1,-92310,-95300,32.12392,-13.45805,19.86852,-6.853936];
R=8.314; Tr=298.15;
n= a(:,1); dhf= a(:,2); dgf= a(:,3); cp= a(:,4:7)
DHf=n'*dhf;
DGf=n'*dgf;
Dcp=n'*cp ;
InKef=-DGf/(R*Tr)
Ti=0.29815;
J=DHf-Dcp(1)*Ti-Dcp(2)*Ti^2/2.- Dcp(3)*Ti^3/3.- Dcp(4)*Ti^4/4.
I=InKef+J/(R*Tr)-(1./R)*( Dcp(1)*log(Ti)+ Dcp(2)* Ti/2.+ Dcp(3)* Ti/2/6.+ Dcp(4)* Ti/3/12.)
T=1500;
To=1.5;
InKe=I-J/(R*T)+(Dcp(1)*log(To)+ Dcp(2)* To/2.+ Dcp(3)* To^2/6.+ Dcp(4)* To^3/12.)/R
Ke=exp(InKe)
T=linspace(200,1500,101);
for i=1:101
InKe(i)=I-J/(R*T(i))+(Dcp(1)*log(T(i)/1000.)+ Dcp(2)* T(i)/2000.+ Dcp(3)* (T(i)/1000)^2/6.+ Dcp(4)*
(T(i)/1000)^3/12.)/R;
end
plot(1./T,InKe); hold on; plot(1/Tr,InKef,'o'); plot(1./T,1.2062+11103./T,'r')
% T=1000K
a= [-0.5,0,0,18.563083,12.257357,-2.859786,0.268238;
   -0.5,0,0,42.67730,-5.009570,1.904621,-0.165641;
   +1,-92310,-95300,32.12392,-13.45805,19.86852,-6.853936];
%T=1200K
a= [-0.5,0,0,18.563083,12.257357,-2.859786,0.268238;
   -0.5,0,0,42.67730,-5.009570,1.904621,-0.165641;
   +1,-92310,-95300,31.91923,3.203184,-0.541539,0.035925];
```

2.5.4.4. Antiapash qeioy $H_2 + S_{(g)} \leftrightarrow H_2S$

	٧ı	∆h _{f,o}	$\Delta G_{f,o}$	Т	C _{<i>p</i>,1}	C _{p,2}	С _{р,3}	C _{p,4}
		(J/mol)	(J/mol)	(К)	(J/(mol K))	(J/(mol K²))	(J/(mol K³))	(J/(mol K⁴))
L	1	0	0	298-1000	33.066178	-11.363417	11.432816	-2.772874
Π2	-1			1000-2500	18.563083	12.257357	-2.859786	0.268238
c	c 1	0	0	882.117-1400	27.45968	-13.32784	10.06574	-2.662381
3	-1	0	0	1400-6000	16.55345	2.400266	-0.255760	0.005821
ЦС	.1	-20500	-33082	298-1400	26.88412	18.67809	3.434203	-3.378702
п2 3	+1			1400-6000	51.22136	4.147486	-0.643566	0.041621

Τα απαιτούμενα δεδομένα είναι:

Από τα δεδομένα για την θερμοκρασία αναφοράς T_r =298.15K υπολογίζεται:

$$\Delta H_{rx}(298.15K) = \Delta H_{f}(298.15K) = -20500 \frac{J}{mol}$$
$$\Delta G_{f}(298.15K) = -33082 \frac{J}{mol}$$

Και έτσι

$$\ln K_{eq} (298.15K) = -\frac{\Delta G_f}{RT_r} = +\frac{33082 \frac{J}{mol}}{8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298.15K} = 13.3459$$

Με εφαρμογή της προσεγγιστικής εξίσωσης προκύπτει:

$$\ln K_{eq}(T) = \left(\ln K_{eq}(T_r) + \frac{\Delta H_{rx}}{RT_r}\right) + \left(-\frac{\Delta H_{rx}}{R}\right) \frac{1}{T} = \left(13.3459 - \frac{20500}{8.314 \cdot 298.15}\right) + \frac{20500}{8.314} \frac{1}{T}$$

Από όπου έχουμε τελικά:

$$\ln K_{eq}(T) = 5.0758 + \frac{2465.7}{T}$$
(23)

Η ενθαλπία της αντίδρασης για συνθήκες διαφορετικές από τις πρότυπες,

$$\Delta H_{rx}(T) = \Delta H_{f}(T_{r}) + \sum_{k=\{1,2,3,4\}} \Delta c_{p,k} \frac{\left(T^{k} - T_{r}^{k}\right)}{k} = -20500 - 3.3788 \left(T - T_{r}\right) + \frac{31.0237}{2} \left(T^{2} - T_{r}^{2}\right) - \frac{7.3151}{3} \left(T^{3} - T_{r}^{3}\right) - \frac{0.6611}{4} \left(T^{4} - T_{r}^{4}\right)$$

 $\Delta H_{rx}(T) = J - 3.3788T + 15.5119T^2 - 2.4384T^3 - 0.1653T^4$

Όπου η σταθερά J δίνεται από τη σχέση:

 $J = -20500 + 3.3788T_r - 15.5119T_r^2 + 2.4384T_r^3 + 0.1653T_r^4$

Στην γενική περίπτωση θα είναι:

$$J = \Delta H_{f}(T_{r}) - \sum_{k = \{1, 2, 3, 4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T_{r}^{k}}{k}$$
$$\Delta H_{rx}(T) = J + \sum_{k = \{1, 2, 3, 4\}} \Delta c_{p,k} \frac{T^{k}}{k}$$

Αντικαθιστώντας τις παραπάνω εξισώσεις, για τον υπολογισμό της εξάρτησης της σταθεράς ισορροπίας Κ_{eq}τελικά:

$$\ln \frac{K_{eq}(T)}{K_{eq}(T_r)} = -\frac{J}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln \frac{T}{T_r} + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} (T - T_r) + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} (T^2 - T_r^2) + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} (T^3 - T_r^3) \right]$$

ή

$$\ln K_{eq}(T) = \frac{1}{R} \left\{ IR - \frac{J}{T} + \left[\Delta c_{p,1} \ln T + \frac{\Delta c_{p,2}}{2}T + \frac{\Delta c_{p,3}}{6}T^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12}T^3 \right] \right\}$$
(24)

Όπου η σταθερά Ι δίνεται από τη σχέση:

$$I = \ln K_{eq}(T_r) + \frac{J}{RT_r} - \frac{1}{R} \left[\Delta c_{p,1} \ln T_r + \frac{\Delta c_{p,2}}{2} T_r + \frac{\Delta c_{p,3}}{6} T_r^2 + \frac{\Delta c_{p,4}}{12} T_r^3 \right]$$

Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας για θερμοκρασίες από 298.15 - 1500 Κ:

Θερμοκρασία (Κ)	Σταθερά Ισορροπίας				
298.15	625227.60				
500	25575.91				
700	7632.51				
900	4354.32 3326.70				
1100					
1273.15	2991.20				
1500	2881.8				

Σύγκριση σταθεράς ισορροπίας υπολογισμένης με τις εξισώσεις (23) & (24):

Διάγραμμα 14 Εξάρτηση σταθερά ισορροπίας από την θερμοκρασία εξισώσεις 23&24



Η εξίσωση (23-κόκκινη) δείχνει ότι εάν η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής τότε η γραφική παράσταση της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης είναι, σε ημιλογαριθμικούς άξονες, γραμμική συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Επίσης εάν η T_r είναι η πρότυπη θερμοκρασία τότε ΔH_{rx}=ΔH_f. Στην εξίσωση (24-μπλέ) λαμβάνεται υπόψη η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία.

clear all
a= [-0.5,0,0,33.066178,-11.363417,11.432816,-2.772874; -0.5,0,0,27.45968,-13.32784,10.06574,-2.662381; +1,-20500,-33082,26.88412,18.67809,3.434203,-3.378702];
R=8.314; Tr=298.15;
n= a(:,1) ; dhf= a(:,2) ; dgf= a(:,3) ; cp= a(:,4:7) DHf=n'*dhf ; DGf=n'*dgf ; Dcp=n'*cp ;
InKef=-DGf/(R*Tr)
Ti=0.29815;
J=DHf-Dcp(1)*Ti-Dcp(2)*Ti^2/2 Dcp(3)*Ti^3/3 Dcp(4)*Ti^4/4.
I=InKef+J/(R*Tr)-(1./R)*(Dcp(1)*log(Ti)+ Dcp(2)* Ti/2.+ Dcp(3)* Ti^2/6.+ Dcp(4)* Ti^3/12.)
T=1500;
To=1.5;
InKe=I-J/(R*T)+(Dcp(1)*log(To)+ Dcp(2)* To/2.+ Dcp(3)* To^2/6.+ Dcp(4)* To^3/12.)/R Ke=exp(InKe)
T=linspace(200,1500,101);
for i=1:101
InKe(i)=I-J/(R*T(i))+(Dcp(1)*log(T(i)/1000.)+ Dcp(2)* T(i)/2000.+ Dcp(3)* (T(i)/1000)^2/6.+ Dcp(4)* (T(i)/1000)^3/12.)/R;
plot(1./T,InKe); hold on; plot(1/Tr,InKef,'o'); plot(1./T,5.0758+2465.7./T,'r')
%T=1000K
a = [-0.5, 0, 0.18, 563083, 12, 257357, -2, 859786, 0, 268238]
-0.5.0.042.677305.009570.1.9046210.165641:
+19231095300.31.91923.3.2031840.541539.0.035925]:
%T=1400K
a= [-0.5,0,0,18.563083,12.257357,-2.859786,0.268238;
-0.5,0,0,42.67730,-5.009570,1.904621,-0.165641;
+19231095300.31.91923.3.2031840.541539.0.035925]:

2.5.5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Παρόλο που το μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος παρέχεται από την βάση δεδομένων του NIST, εντοπίζεται ένα σημαντικό μειονέκτημα αφού το θερμοκρασιακό εύρος διασπάται σε δύο ή τρία τμήματα στα οποία οι σταθερές υπολογισμού των θερμοχωρητικοτήτων έχουν διαφορετικές τιμές. Το γεγονός αυτό προκαλεί δυσκολίες και ανωμαλίες στον υπολογισμό των θερμοδυναμικών μεγεθών σε θερμοκρασίες με ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη διεργασία που μελετάται σε αυτή την εργασία, όπως οι θερμοκρασίες των 1000 K, 1200 K ή 1300 K. Οι δυσκολίες υπολογισμού με χρήση της βάσης δεδομένων του NIST παρουσιάζονται

γραφικά στα παρακάτω διαγράμματα, στη μεταβολή της τιμής της σταθεράς ισορροπίας για την αντίδραση water gas shift & αποσύνθεσης μεθανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η σταθερά ισορροπίας έχει υπολογιστεί: α) με χρήση της βάσης δεδομένων CRC Handbook of Chemistry and Physics, β) με χρήση της βάσης δεδομένων του Chemical Properties Handbook, γ) με χρήση της βάσης δεδομένων του NIST.

Διάγραμμα 15 Εξάρτηση σταθερά Ισορροπίας Κ1,Κ2 με την θερμοκρασία, για διαφορετικές βάσεις δεδομένων



Υπολογισμός σταθερών ισορροπίας με χρήση διαφορετικών βάσεων δεδομένων θερμοδυναμικών μεγεθών:

	$CO + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_2 + H_2$			$CH_4 + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO + 3H_2$		
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (Κ)	CRC Handbook of Chemistry and Physics	Chemical Properties Handbook	NIST	CRC Handbook of Chemistry and Physics	Chemical Properties Handbook	NIST
298,15	1.0347e+05	1.0251e+05	9.9178e+04	1.3524e-25	1.2002e-25	1.1738e-25
500	135.9016	136.0077	186.5915	8.8624e-11	8.3182e-11	3.7012e-09
700	9.1920	9.4310	15.3655	2.6426e-04	2.7422e-04	0.0618
900	2.2246	2.3715	4.1890	1.2684	1.5792	785.4332
1100	0.9508	1.0850	0.4679	301.3063	520.3526	4941.3
1273,15	0.5820	0.7336	0.2702	8766.5	24112	154460
1500	0.3732	0.5824	0.2072	2.2496e+05	1.6405e+06	2.3022e+05
Διάγραμμα 16 Εξάρτηση σταθερά Ισορροπίας Κ3,Κ4 με την θερμοκρασία, για διαφορετικές βάσεις δεδομένων

$\frac{60}{50}$	CRC Hand CRC Hand Chemical Pr NIST	cook of Chemistry and Physics operties Handbook	18 16 14 16 14 12 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10		E Handbook of Chemistry and Phymical Properties Handbook T 1000 1200 1400 $I_2 + S_{(g)} \leftrightarrow H$	^{rsics} 1600 72 S
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (Κ)	CRC Handbook of Chemistry and Physics	Chemical Properties Handbook	NIST	CRC Handbook of Chemistry and Physics	Chemical Properties Handbook	NIST
298,15	4.9707e+16	4.9747e+16	4.9747e+16	6.2523e+05	7.1081e+05	625227.60
500	1.4169e+10	1.4213e+10	1.2427e+10	18546	19583	25575.91
700	2.3420e+07	2.3462e+07	1.9271e+07	3410.3	3419.6	7632.51
900	6.5094e+05	6.4750e+05	5.1603e+05	1223	1150.9	4354.32
1100	6.5725e+04	64394	64810	613.6928	523.5325	3326.70
1273,15	16057	15392	15866	396.7048	296.7935	2991.20
1500	4120	3778,4	6814.5	258.0614	148.0446	2881.8

Υπολογισμός σταθερών ισορροπίας με χρήση τριών διαφορετικών μοντέλων ισορροπίας στους 1273 K.

Αντιδράσεις	GasSim	GasifEq	GasEq	ChemEq
$CO + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_2 + H_2$	0.5820	0.558	0,607	0,568
$CH_4 + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO + 3H_2$	8766.5	8835	8861	8624

Το πρώτο μοντέλο ισορροπίας ονομάζεται GasifEq και αναπτύχθηκε στα πλαίσια της διδακτορικής του Α. Μουντούρη [1]. Το δεύτερο μοντέλο ισορροπίας ονομάζεται GasEq [9], υπολογίζει σταθερές ισορροπίας χημικών αντιδράσεων ενώ στην ανεπτυγμένη μορφή του αποτελεί ένα μοντέλο ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs το οποίο έχει αναπτυχθεί από τον Chris Morley, και το οποίο χρησιμοποιεί θερμοδυναμικά δεδομένα από μια πρόσφατη βάση δεδομένων [10]. Από την άλλη πλευρά, το μοντέλο ισορροπίας ChemEq [11], το οποίο έχει αναπτυχθεί και παρουσιάζεται σε σύγγραμμα του Καθηγητή Stanley Sandler, περιλαμβάνεται στην 3η έκδοση του βιβλίου του με τίτλο "Chemical and Engineering Thermodynamics". Το μοντέλο ChemEq, όπως παρουσιάζεται στο βιβλίο του Καθηγητή Sandler, υπολογίζει μόνο σταθερές ισορροπίας χημικών αντιδράσεων ενώ χρησιμοποιεί θερμοδυναμικά δεδομένα για τον υπολογισμό των θερμοχωρητικοτήτων αερίων [12] και δεδομένα ενθαλπιών σχηματισμού [13, 14] από παλαιότερες βάσεις δεδομένων.

Από τις δύο βάσεις δεδομένων, για τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς επιλέχθηκε αυτή του CRC Handbook of Chemistry and Physics εξαιτίας του γεγονότος ότι είναι η πιο πρόσφατα ενημερωμένη (τελευταία ενημέρωση 2005) και για το ότι μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος. Επιπροσθέτως, παρατηρείται η μικρότερη διαφορά στις τιμές των σταθερών ισορροπίας συγκρίνοντας με τρία αρκετά διαδεδομένα μοντέλα ισορροπίας τα οποία υπολογίζουν σταθερές ισορροπίας.

2.6. ΕΠΙΛΥΣΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Το θερμοδυναμικό μοντέλο που αναπτύχθηκε στην παρούσα εργασία περιγράφει τη διεργασία αεριοποίησης πλάσματος στερεών αποβλήτων, οργανικής κυρίως σύστασης.

Επιλύεται ένα σύστημα μαθηματικών εξισώσεων 11 επί 11, όταν εισάγεται στον αντιδραστήρα 1 kmol C που αντιστοιχεί σε 1 kmol ξηρού χωρίς υγρασία απορρίμματος.

Οι εξισώσεις αυτές αφορούν, τέσσερις (4) εξισώσεις σταθεράς ισορροπίας, έξι (6) εξισώσεις ισοζυγίων μάζας και μία (1) εξίσωση ισοζυγίου ενέργειας. Όπως αναφέρθηκε στη παρουσίαση των βαθμών ελευθέριας, η λύση προκύπτει όταν οριστούν ταυτόχρονα η θερμοκρασία, η υγρασία και το οξυγόνο. Το μοντέλο μπορεί να κάνει υπολογισμούς αεριοποίησης και με αέρα και με καθαρό οξυγόνο ως μέσο αεριοποίησης.

Οι 11 άγνωστες μεταβλητές είναι: δέκα (10) τα mol των παραγόμενων αερίων και μία (1) η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας στην κάμινο πλάσματος.

Εφόσον η αντίδραση λύνεται για 1 mol daf απορρίμματος (C_xH_yO_zN_wS_kCl_m), γνωρίζοντας τα mol του ξηρού χωρίς υγρασία απορρίμματος μπορούν να υπολογιστούν τα συνολικά γραμμομόρια όλων των προϊόντων και η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας στην κάμινο πλάσματος. Από την επίλυση του συστήματος λαμβάνονται τα παραγόμενα γραμμομόρια τα οποία προστίθενται και δίνουν τα συνολικά. Επίσης προκύπτει και η κατανάλωση ενέργειας ανά kmol ξηρού χωρίς υγρασία απορρίμματος. Για κάθε στοιχείο μπορεί επίσης να υπολογιστεί το γραμμομοριακό του κλάσμα άρα και το ογκομετρικό αφού στις συνθήκες αεριοποίησης ισχύει η παραδοχή ιδανικού αερίου. Από τα γραμμομοριακά κλάσματα και τα μοριακά βάρη των ουσιών που συμμετέχουν στο αέριο σύνθεσης μπορεί να υπολογιστεί το μέσο μοριακό βάρος του αερίου. Με χρήση των μοριακών βαρών μπορούν επίσης να υπολογιστούν οι μάζες των συστατικών και έπειτα η κατά μάζα σύσταση του αερίου.

Επιπλέον προσδιορίζεται η θερμογόνος δύναμη του αερίου, που οφείλεται στο CO, το H₂ και το CH₄. Γνωρίζοντας τη θερμογόνο δύναμη αυτών σε kJ ανά kmol υπολογίζεται η ενέργεια που φέρει το αέριο. Αυτή τελικά μετασχηματίζεται σε kWh/Nm³ και σε kJ/Nm³ καθώς αυτές οι τιμές χρησιμοποιούνται και διεθνώς για να περιγράψουν τη θερμογόνο δύναμη του αερίου σύνθεσης. Όπου με Nm³ συμβολίζεται το κανονικό κυβικό μέτρο. Η εύρεση των κανονικών κυβικών μέτρων του αερίου γίνεται πολλαπλασιάζοντας τα συνολικά παραγόμενα mol με 22,4 (κανονικός όγκος σε λίτρα ενός mol ιδανικού αερίου).

Ένα σημαντικό σημείο και κρίσιμο είναι να διερευνηθεί υπό ποιες προϋποθέσεις επικρατούν συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας στον αντιδραστήρα αφού η κατάστρωση του μοντέλου βασίζεται σε τέτοια παραδοχή, δηλαδή εάν οι λειτουργικές συνθήκες επιτρέπουν στις χημικές αντιδράσεις να φτάσουν σε κατάσταση ισορροπίας.

Σε ότι αφορά την ισορροπία και τον παράγοντα θερμοκρασία αεριοποίησης, έχει καταγραφεί ότι η ισορροπία δεν επιτυγχάνεται όταν η θερμοκρασία αεριοποίησης είναι αρκετά κάτω από τους 800°C (κοινή διεργασία αεριοποίησης), ενώ για υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως αυτές που επιτυγχάνονται κατά την διεργασία αεριοποίησης πλάσματος, καταγράφονται συνθήκες ισορροπίας.

Όσον αφορά στον άλλο κρίσιμο παράγοντα που σχετίζεται άμεσα με την κατάσταση ισορροπίας, τον χρόνο παραμονής (residence time), οι Prins και συνεργάτες [2] αναφέρουν ότι για την αεριοποίηση με κυρίαρχο μέσο οξείδωσης τον αέρα (air gasification), ο χρόνος παραμονής είναι αρκετά μεγάλος και η ισορροπία μπορεί εύκολα να επιτευχθεί, ενώ για την αεριοποίηση ατμού, η ισορροπία υπάρχει πιθανότητα να μην λάβει χώρα εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, το οποίο βέβαια δεν αντιστοιχεί στη διεργασία αεριοποίησης πλάσματος. Επιπροσθέτως, οι Calaminus και Stahlberg [3] βασιζόμενοι σε πειραματικά δεδομένα ισχυρίζονται ότι κατά την διάρκεια της διεργασίας αεριοποίησης στην μονάδα της Thermoselect, η οποία εφαρμόζει παρόμοια τεχνική με αυτή της αεριοποίησης πλάσματος, οι χρόνοι παραμονής για την αέρια αλλά και την τηγμένη φάση ήταν αρκετά μεγάλοι για να επιτευχθεί ισορροπία. Πιο συγκεκριμένα, για την ρευστή φάση ανέφεραν χρόνο παραμονής περίπου 1 με 2 ώρες, ενώ για την αέρια φάση 2 με 4 δευτερόλεπτα στους 1200°C. Επίσης, οι Chen και συνεργάτες έχουν παρουσιάσει σε εργασία τους [4] ότι σε τέτοιου είδους διεργασίες, μια σημαντική αύξηση της απόδοσης των αντιδράσεων αέριας φάσης παρατηρείται μεταξύ των 2 και 3 δευτερολέπτων, ως αποτέλεσμα των αντιδράσεων διάσπασης διαφόρων υδρογονανθράκων (tar), και μετά το χρονικό αυτό διάστημα η ισορροπία θεωρείται ότι έχει επιτευχθεί. Τέλος, οι Rugierro και Manfrida [5] σε μελέτη τους αναφέρουν ότι ο χρόνος παραμονής θεωρείται ότι είναι σημαντικά μεγαλύτερος από τον χρόνο που απαιτείται για την ολοκλήρωση της κινητικής των αντιδράσεων, οπότε η μοντελοποίηση ισορροπίας αποτελεί την κατάλληλη επιλογή για την προσομοίωση τέτοιων συστημάτων.

Συμπερασματικά, στην παρούσα εργασία θα μελετηθεί η διεργασία αεριοποίησης πλάσματος με βάση την θεωρία και τους όρους ισορροπίας με σκοπό την παρουσίαση της ενεργητικής συμπεριφοράς της σε σχέση με τις βασικές λειτουργικές παραμέτρους, όπως η υγρασία, ο αέρας και η θερμοκρασία.

Ως περιβάλλον ανάλυσης και σύνθεσης αλγορίθμων χρησιμοποιήθηκε το MATLAB © καθώς αποτελεί ένα εξαιρετικά εύχρηστο και ισχυρό περιβάλλον για την ανάπτυξη και επίλυση προβλημάτων μη γραμμικού προγραμματισμού και βελτιστοποίησης. Το μοντέλο GasSim αναπτύχθηκε και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας της διεργασίας πλάσματος και της σύστασης του παραγόμενου αερίου σύνθεσης,

σε συνάρτηση με τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου στην τροφοδοσία και με τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της διεργασίας, όπως η τροφοδοσία αέρα, η θερμοκρασία και η τροφοδοτούμενη ηλεκτρική ενέργεια.

Η λύση του συστήματος γίνεται με χρήση της εντολής fsolve του MATLAB και ορίστηκε η επαναληπτική μέθοδος Levenberg - Marquardt. Ο αλγόριθμος Levenberg-Marquardt (LMA) είναι μια επαναληπτική τεχνική, που εντοπίζει το ελάχιστο μιας συνάρτησης πολλαπλών μεταβλητών, που είναι εκφρασμένη ως άθροισμα τετραγώνων μη-γραμμικών πραγματικών συναρτήσεων. Αποτελεί μια τεχνική για μη γραμμικά προβλήματα ελαχίστων τετραγώνων (Non-Linear Least-Square Programming) και υιοθετείται ευρέως για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Ο LMA μπορεί να θεωρηθεί ως ένας συνδυασμός της μεθόδου απότομης καθόδου Steepest Descent και της μεθόδου Gauss-Newton. Όταν η λύση διαφέρει πολύ από τη σωστή, ο αλγόριθμος συμπεριφέρεται όπως η μέθοδος απότομης καθόδου: αργά, αλλά με εγγυημένη σύγκλιση. Όταν η λύση είναι κοντά στη σωστή, αλλάζει σε μέθοδο Gauss-Newton. Ακολουθεί μία σύντομη περιγραφή του αλγόριθμου.

Όπως τις quasi-Newton μεθόδους, ο αλγόριθμος Levengerg-Marquardt σχεδιάστηκε στο να προσεγγίζει δευτέρας τάξης ταχύτητα εκπαίδευσης χωρίς να πρέπει να υπολογιστεί ο πίνακας Hessian. Όταν η λειτουργία απόδοσης έχει τη μορφή ενός ποσού των τετραγώνων, κατόπιν η Hessian μήτρα μπορεί να προσεγγιστεί όπως:

$$H = J^T J$$

Και η κλίση μπορεί να υπολογιστεί ως ,

$$g = J^T e$$

Όπου J είναι ο πίνακας Jacobian. Ο αλγόριθμος Levengerg-Marquardt χρησιμοποιεί προσέγγιση στον πίνακα Hessian στα εξής Newton-like update:

$$x_{k+1} = x_k - [J^T J + \mu I]^{-1} J^T e$$

Όταν το μ είναι μηδέν, είναι ακριβώς η μέθοδος Newton, που χρησιμοποιεί τον κατά προσέγγιση πίνακα Hessian. Όταν το μ είναι μεγάλο, γίνεται καθοδική κλίση με ένα μικρό μέγεθος βημάτων. Η μέθοδος Newton είναι γρηγορότερη και ακριβέστερη κοντά σε ένα ελάχιστο λάθος, έτσι ο στόχος πρόκειται να μετατοπιστεί προς τη μέθοδο Newton όσο το δυνατόν γρηγορότερα. Κατά συνέπεια, το μ μειώνεται μετά από κάθε επιτυχές βήμα (μείωση στην απόδοση συνάρτησης) και αυξάνεται μόνο όταν θα αύξανε ένα δοκιμαστικό βήμα την απόδοση. Κατά αυτόν τον τρόπο, η συνάρτηση απόδοσης θα μειωθεί πάντα σε κάθε επανάληψη του αλγορίθμου, δηλαδή επιδιώκεται όσο το δυνατό μικρότερη απόδοση συνάρτησης.

2.6.1. ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Τα αποτελέσματα που αποδίδει το θερμοδυναμικό μοντέλο που αναπτύχθηκε πρέπει να αξιολογηθούν ως προς την εγκυρότητα τους. Δυστυχώς, υπάρχουν ελάχιστα διαθέσιμα λειτουργικά δεδομένα για τη σύσταση του αερίου σύνθεσης και για αυτό το λόγο η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται κυρίως σε σύγκριση με άλλα θερμοδυναμικά μοντέλα [1, 2, 6] αλλά και σε σύγκριση με λειτουργικά δεδομένα. [7]

Για να γίνει σωστή σύγκριση των αποτελεσμάτων δύο διαφορετικών μοντέλων θα πρέπει αρχικά να ορισθούν οι ίδιες συνθήκες για το πρόβλημα. Με άλλα λόγια, εξετάζεται η κατά όγκο ή κατά μάζα σύσταση του αερίου σύνθεσης για δεδομένο τύπο αποβλήτου, σε δεδομένη θερμοκρασία. Η υγρασία του αποβλήτου και το παρεχόμενο οξυγόνο πρέπει και αυτά να έχουν τις ίδιες τιμές. Σημαντικό επίσης είναι να ληφθεί υπόψη, η περίπτωση όπου το οξειδωτικό μέσο είναι καθαρό οξυγόνο και η περίπτωση όπου παρέχεται ατμός στον αντιδραστήρα, αν οι παραπάνω τεχνικές χρησιμοποιούνται σε κάποιο από τα μοντέλα που επιλέχθηκαν για σύγκριση με την παρούσα εργασία.

Στο θερμοδυναμικό μοντέλο που αναπτύχθηκε το ξηρό χωρίς υγρασία απόρριμμα αποτελείται από: άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο, ατομικό άζωτο, θείο και χλώριο, ενώ στο αέριο σύνθεσης υπάρχουν 10 διαφορετικές ενώσεις: μονοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο, μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα, νερό, άζωτο, στοιχειακό χλώριο, στοιχειακό θείο, υδροχλώριο και υδρόθειο. Είναι εύλογο να αναζητηθεί στην βιβλιογραφία εργασία που να κάνει αντίστοιχους υπολογισμούς, όμως τα αποτελέσματα στα έξι βασικά εξαγόμενα της αεριοποίησης (CO, H2, CO2, H2O, CH4, N2) πρέπει να αξιολογηθούν ασχέτως αν το εκάστοτε μοντέλο λαμβάνει υπόψη την παρουσία του χλωρίου και του θείου.

Για την επικύρωση του Θερμοδυναμικού μοντέλου χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω εργασίες προσομοίωσης της αεριοποίησης:

- 1. Gasifeq [1]
- 2. Thermoselect (μοντέλο και πιλοτική μονάδα) [3]
- 3. Zainal et al [7]
- 4. Rade Karamarkovic [8]

Η εκάστοτε σύγκριση συνοψίζεται σε δυο πίνακες, έναν για την αναγραφή των δεδομένων εισόδου (INPUTS) και έναν για την παράθεση των αποτελεσμάτων (OUTPUTS).

2.6.1.1. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ: Gasifeq.

INPUTS	
Σύσταση ξηρού – χωρίς	
στάχτη απορρίμματος (κατά μάζα %)	
C	55,6
Н	7,6
0	33,3
N	1,4
S	0,412
Cl	1,6
Υγρασία % as received	35,2
Moisture (kmol/kmol daf)	0,869
Ανόργανα % as received	16,2
Θερμοκρασία (Κ)	1473
Παροχή οξυγόνου (kmol/kmol daf)	0,3
Καθαρό οξυγόνο	OXI
Ατμός	OXI

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα δεδομένα εισόδου:

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που δίνουν το παρόν μοντέλο GasSim και το Gasifeq.

OUTPUTS – v/v %				
Συστατικό	GasSim	Gasifeq		
СО	20,55	20,56		
H ₂	25,46	26,39		
CH ₄	0	0		
CO ₂	5,51	5,28		
H ₂ O	18,42	18,24		
N ₂	29,6	29,53		
Cl	0	-		
HCI	0,36	-		
S	0	-		
H₂S	0,10	-		
Θερμογόνος Δύναμη				
αερίου σύνθεσης	1,912	1,922		
(KWh/Nm³)				

- Το εξεταζόμενο μοντέλο αναπαρήχθηκε για τα ίδια θερμοδυναμικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν και στο μοντέλο Gasifeq. Προκύπτει αρκετά καλή συμφωνία αποτελεσμάτων.
- Το μοντέλο Gasifeq δεν λαμβάνει υπόψη σύσταση απορρίμματος σε θείο και χλώριο.
 Τα συστατικά αυτά δεν περιλαμβάνονται στη DAF (dry ash free) σύσταση και το ποσοστό αυτό των S, Cl μοιράζεται στα υπόλοιπα στοιχεία.

2.6.1.2. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ: Thermoselect.

Στην εν λόγω εργασία έχει αναπτυχθεί ένα θερμοδυναμικό μοντέλο που βασίζεται στην ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Γίνονται υπολογισμοί ισορροπίας για 89 χημικά είδη τα οποία κατανέμονται είτε στο αέριο σύνθεσης είτε στην στάχτη (ανόργανο υλικό). Έπειτα, τα αποτελέσματα συγκρίνονται με πειραματικά δεδομένα από πιλοτική μονάδα της Thermoselect. Το συγκεκριμένο μοντέλο δημοσιεύτηκε το 2008 στο «International Journal of Chemical Reactor Engineering» [6].

Η σύσταση του απορρίμματος που χρησιμοποιήθηκε για τους υπολογισμούς δίνεται στον παρακάτω πίνακα:

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	MAZA (kg/tone of waste)		
С	242		
Н	27		
0	289		
Cl	5.96		
Al	14.67		
Са	23.11		
Cr	0.08		
Cu	3.7		
Fe	51.9		
К	2.64		
Mg	3.34		
N	41.34		
Na	13.32		
Ni	0.11		
Р	0.81		
S	2.01		
Si	48.6		
Ti	1.25		
Zn	3.03		
Moisture	226		
Waste	999.84		
Injected CH4	55		
Injected O2	459		

Ο παραπάνω πίνακας θα πρέπει μετατραπεί έτσι ώστε να μπορούν να προσαρμοστούν τα δεδομένα στο παρόν μοντέλο. Όλα τα μέταλλα θα κατανεμηθούν στο ανόργανο κομμάτι του αποβλήτου.

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	MAZA (kg/tone of waste)	Κλάσματα μάζας
С	242	0.242
Н	27	0.027
0	289	0.289
N	41.31	0.042
Cl	5.96	0.00596
S	2.01	0.00201
Ash	166.56	0.166
Moisture	226	0.226
Waste	999.84	1

INPUTS	
Σύσταση ξηρού – χωρίς	
στάχτη απορρίμματος (κατά μάζα %)	
С	39.8
н	4.4
0	47.5
N	6.9
S	0.33
Cl	1.3
Υγρασία (% as received)	22.6
Moisture (kmol/kmol daf)	0.623
Ανόργανα (Ash)	16.6
Θερμοκρασία (Κ)	1473
Παροχή οξυγόνου (kmol/kmol daf)	0.37
Καθαρό οξυγόνο	NAI
Ατμός	OXI

Τα δεδομένα εισόδου συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που δίνουν το παρόν μοντέλο και η διεργασία της Thermoselect.

OUTPUTS – w/w %				
Συστατικό	GasSim	Thermoselect		
СО	30,68	30.8		
H2	1,87	1.98		
CH4	0,00	0		
CO2	34,4	34.2		
H2O	28,6	28.7		
N2	3,76	3.4		
Cl	0,00	0		
HCI	0,57	0.0151		
S	0,00	0.0215		
H2S	0,12	0.146		

- Παρατηρείται ασυμφωνία στα εξαγόμενα αποτελέσματα μεταξύ των δύο μοντέλων ως προς την παραγωγή των οξέων.
- Η διαφορά στα παραγόμενα συστατικά οφείλεται στην διαφορετική τιμή της σταθεράς ισορροπίας για τα δύο μοντέλα, και κατ' επέκταση στην πηγή των θερμοδυναμικών δεδομένων που έχουν χρησιμοποιηθεί στο κάθε μοντέλο.

2.6.1.3. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ: Zainal et al.

Η συγκεκριμένη εργασία δημοσιεύτηκε το 2000 από το τμήμα μηχανολόγων μηχανικών του Πανεπιστήμιου Sains Malaysia [4]. Το μοντέλο του Zainal βασίζεται στην ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs με κάποιες όμως σημαντικές διαφορές. Το πρόβλημα που λύνεται θέτει ως μεταβλητές επίλυσης τους στοιχειομετρικούς συντελεστές του αερίου σύνθεσης (CO, H₂, CO₂, CH₄, N₂) και επίσης την ποσότητα του εισαγόμενου στον αντιδραστήρα οξυγόνου. Επιπροσθέτως, δεν υπάρχει ο όρος της παρεχόμενης ηλεκτρικής ενέργειας στο ισοζύγιο ενέργειας. Όσο αφορά στα θερμοδυναμικά δεδομένα που χρησιμοποιεί, οι σταθερές των θερμοχωρητικοτήτων έχουν επιλεχθεί από διαφορετική βάση δεδομένων και για άλλο σύστημα υπολογισμού της θερμοχωρητικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, ενώ οι πρότυπες ελεύθερες ενέργειες Gibbs και οι πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού συμφωνούν ικανοποιητικά.

INPUTS		
Σύσταση ξηρού – χωρίς		
στάχτη απορρίμματος (κατά μάζα %)		
C	55	
н	6	
0	44	
N	0	
S	0	
CI	0	
Υγρασία (% as received)	20	
Ανόργανα (Ash)	0	
Θερμοκρασία (Κ)	1073	
Παροχή οξυγόνου (kmol/kmol daf)	0.39	
Καθαρό οξυγόνο	OXI	
Ατμός	OXI	

Τα δεδομένα εισόδου συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που δίνουν το παρόν μοντέλο και η διεργασία της Zainal et al.

OUTPUTS – w/w %				
Συστατικό	GasSim	Zainal et al		
СО	18,89	19.6		
H2	18,80	21.1		
CH4	0,06	0.64		
CO2	10,82	12.01		
H2O	7,77	-		
N2	43,65	46.7		
Cl	0,00	-		
HCI	0,00	-		
S	0,00	-		
H2S	0,00	-		

- Η σύγκριση των δύο μοντέλων δείχνει καλή συμφωνία στη σύσταση των βασικών αέριων προϊόντων. Το μοντέλο του Zainal δεν λαμβάνει υπόψη την παρουσία του θείου και του χλωρίου στο απόρριμμα.
- Η διαφορά στα παραγόμενα συστατικά οφείλεται στην διαφορετική τιμή της σταθεράς ισορροπίας για τα δύο μοντέλα, και κατ' επέκταση στην πηγή των θερμοδυναμικών δεδομένων που έχουν χρησιμοποιηθεί στο κάθε μοντέλο.
- Τα γραμμομοριακά κλάσματα είναι ίδιας τάξης μεγέθους.

2.6.1.4. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ: Rade Karamarkovic.

Οι Karamarkovic χρησιμοποιούν τα ίδια δεδομένα με τον Zainal. Παρατίθεται έτσι απευθείας ο συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων.

OUTPUTS – w/w %				
Συστατικό	GasSim	Zainal et al		
со	18,89	20,3		
H2	18,80	22,6		
CH4	0,06	0,0002		
CO2	10,82	12,20		
H2O	7,77	-		
N2	43,65	44,90		
Cl	0,00	-		
HCI	0,00	-		
S	0,00	-		
H2S	0,00	-		

2.7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΠΙΛΥΣΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ 2.7.1. ΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΣΤΑΣΕΩΝ

Η σύσταση του απορρίμματος δίνεται σε C, H, O, N, Cl, S και στάχτη. Για τη παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η σύσταση ελληνικών αστικών στερεών απορριμμάτων όπως δίνεται από τον Ιωάννη Φραντζή και παρατίθεται παρακάτω:

ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΑΣΑ:			
ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	%ΚΑΤΑ ΜΑΖΑ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ		
С	27.0		
Н	3.7		
0	16.2		
Ν	0.7		
Cl	0.8		
S	0.2		
Moisture (%as received)	35.2		
Ash (Oxides)	12.3		
Ash (Metals)	3.9		
Total	100		
Lower Heating Value	9.952 kJ/kg		

Από αυτή τη σύσταση υπολογίζεται η σύσταση απορρίμματος χωρίς στάχτη (ανόργανα συστατικά) και χωρίς υγρασία. Η σύσταση αυτή είναι γνωστή στην ξένη βιβλιογραφία ως dry ash free (DAF). Η dry ash free σύσταση δίνεται στον παρακάτω πίνακα:

ΣΥΣΤΑΣΗ ΞΗΡΟΥ-ΧΩΡΙΣ ΥΓΡΑΣΙΑ	%KATA MAZA
ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ
C	55.56
н	7.61
0	33.33
N	1.44
Cl	1.65
S	0.41

Από τη σύσταση ξηρού, χωρίς στάχτη απορρίμματος και με χρήση των ατομικών βαρών των στοιχείων μπορεί να υπολογιστεί ένας γενικός χημικός τύπος απορρίμματος της μορφής: C_xH_yO_zN_wS_kCl_m. Υπολογίζονται τα x,z,y,w,k,m τα οποία συμβολίζουν τα mol του εκάστοτε στοιχείου που περιέχονται σε μίγμα το οποίο έχει 1 mol C (για x = 1).

$$C_x H_y O_z N_w S_k Cl_m$$

x = 1., y = 1.644, z = 0.45, w = 0.022, k = 0.0028, m = 0.0102

Γνωρίζοντας το χημικό τύπο του απορρίμματος υπολογίζεται το μοριακό του βάρος από τα μοριακά βάρη των συμμετεχόντων στη σύσταση στοιχείων.

 $MW_waste = x \cdot C_Mr + y \cdot H_Mr + z \cdot O_Mr + w \cdot N_Mr + k \cdot S_Mr + m \cdot Cl_Mr = 21.6000$ C_Mr=12., H_Mr=1.,O_Mr=16.,N_Mr=14.,S_Mr=32.,Cl_Mr=35.

2.7.2. ΕΝΘΑΛΠΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΟΣ.

Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη του ελληνικού σκουπιδιού δίνεται από τον Ιωάννη Φραντζή ίση με 9952 kJ/kg. Αυτή η τιμή αναφέρεται σε απόρριμμα το οποίο έχει 35,2% w/w υγρασία. Στο ισοζύγιο ενέργειας χρησιμοποιείται η ενθαλπία σχηματισμού του απορρίμματος και μάλιστα σε ξηρή χωρίς στάχτη βάση (daf waste).

Η ενθαλπία σχηματισμού του απορρίμματος υπολογίζεται επί της ανωτέρου θερμογόνου δύναμης. Αρχικά υπολογίζεται η ΑΘΔ γνωρίζοντας ότι η κατώτερη θερμογόνος δύναμη ισούται με 9952 kJ/kg απορρίμματος. Έπειτα υπολογίζεται η ενθαλπία σχηματισμού του απορρίμματος θεωρώντας ότι τα στοιχεία C,H οξειδώνονται προς CO2 και H2O αντίστοιχα. Τέλος η ενθαλπία σχηματισμού που υπολογίζεται προσαρμόζεται στο κλάσμα μάζας του ξηρού χωρίς υγρασία απορρίμματος. Με πολλαπλασιασμό με το μοριακό βάρος του daf απορρίμματος λαμβάνεται η ενθαλπία σχηματισμού σε kJ ανά kmol daf απορρίμματος.

Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη του αποβλήτου υπολογίζεται ως εξής (kJ/kg daf) :

HHV =
$$\frac{9952 + 2260 \cdot (0.352 + 0.037 \cdot 8.94)}{(1 - 0.35) \cdot (1 - 0.25)} = 2.358 \cdot 10^4 \text{ kJ/kg daf}$$

Ενθαλπία σχηματισμού απορρίμματος (kJ/kmol):

HHV_mol = HHV · MB_waste=5.0933 · 10⁵ J / mol h.waste = HHV_mol+ $\frac{y}{2}$ · hH₂Ol+hCO₂ = -1.192 · 10⁵ J / mol

2.7.3. ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ.

Μελετάται η συμπεριφορά του κεντρικού τμήματος της διεργασίας αεριοποίησης πλάσματος σε σχέση με σημαντικές λειτουργικές παραμέτρους της διεργασίας. Ο σκοπός της παραμετρικής ανάλυσης είναι να εντοπιστούν ποιοτικά οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας αεριοποίησης πλάσματος ως προς την ενεργειακή της απόδοση έτσι ώστε στο τελικό στάδιο της μελέτης να γίνει συγκεκριμένη πρόταση για το σχεδιασμό της ολοκληρωμένης διεργασίας. Στην παραμετρική ανάλυση αποφασίστηκε να μελετηθούν τα εξής θερμοδυναμικά μεγέθη: σύσταση αερίου σύνθεσης, απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια, θερμογόνος δύναμη αερίου σύνθεσης. Αυτές θα μελετηθούν ως προς τις μεταβλητές σχεδιασμού, δηλαδή τη θερμοκρασία, το οξυγόνο και την υγρασία.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να γίνει μια διευκρίνιση όσο αφορά στη μελέτη της κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας συναρτήσει των παραμέτρων αεριοποίησης. Επειδή η συγκεκριμένη παραμετρική ανάλυση είναι θερμοδυναμική, το μέγεθος κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας αναφέρεται στις «καθαρές» ενεργειακές ανάγκες του Θερμοδυναμικού συστήματος. Δεν ενδιαφέρει δηλαδή, στο σημείο αυτό, ο βαθμός απόδοσης των πυρσών πλάσματος. Αντιθέτως, στο κεφάλαιο 3 η απόδοση του πυρσού λαμβάνεται υπόψη αφού η ενεργειακή ανάλυση και η ενεργειακή βελτιστοποίηση απαιτούν όσο το δυνατό πιο αξιόπιστα αποτελέσματα.

2.7.3.1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ.

i. ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΕΡΙΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗΣ.

Εξετάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην ογκομετρική σύσταση του αερίου σύνθεσης στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ατμοσφαιρικός αέρας ως μέσο αεριοποίησης.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα δεδομένα εισόδου:

INPUTS	
Σύσταση ξηρού – χωρίς	
στάχτη απορρίμματος (κατά μάζα %)	
С	55.56
н	7.61
0	33.33
N	1.44
CI	1.65
S	0.41
Moisture (kmol/kmol daf)	0.8691
Παροχή οξυγόνου (kmol/kmol daf)	0,35
Καθαρό οξυγόνο	OXI
Ατμός	OXI

Σύσταση αερίου σύνθεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας:

OUTPUTS – v/v %								
Συστατικό	Т=800К	Т=1000К	T=1200K	T=1400K	Т=1600К	Т=1800К		
СО	5,55	14,15	12,60	14,94	16,63	17,87		
H ₂	19,43	27,13	17,55	16,20	15,31	14,68		
CH ₄	5,79	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00		
H ₂ O	16,65	14,78	22,04	23,43	24,41	25,14		
CO ₂	17,30	10,68	10,12	8,06	6,57	5,47		
N ₂	36,83	33,05	34,78	34,61	34,47	34,37		
Cl ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
S	0,00	0,00	0,03	0,04	0,06	0,07		
HCI	0,14	0,13	0,68	0,65	0,62	0,60		
H ₂ S	0,00	0,07	2,21	2,07	1,93	1,81		
Θερμογόνος Δύναμη								
αερίου σύνθεσης	1.1946	1.4738	0.9152	0.9655	1.0066	1.0386		
(KWh/Nm³)								
Σταθερά Ισορροπίας								
K1	4.0968	1.3848	0.7017	0.4444	0.3217	0.2539		
К2	0.0305	25.5271	2.3731e+03	6.1251e+04	7.0179e+05	4.6665e+06		
К3	3.1298e+06	1.8469e+05	2.7731e+04	7.1149e+03	2.5499e+03	1.1387e+03		
К4	1.9319e+03	840.0248	470.3264	307.0571	221.1687	169.7547		



Από το διάγραμμα σύστασης – θερμοκρασίας προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Υπάρχει διαφοροποίηση ως προς τη σύσταση του αερίου σύνθεσης, στις θερμοκρασιακές περιοχές (800-1000K), (1000-1200K) και (1200-1800K).
- Στην θερμοκρασιακή περιοχή (800-1000K) παρατηρείται αύξηση της σύστασης σε H₂,
 CO και ελάττωση της σύστασης των υπόλοιπων συστατικών. Η σύσταση του αερίου σε H₂ μεγιστοποιείται στους 1000K ενώ το CH₄παύει να παράγεται.
- Στην θερμοκρασιακή περιοχή (1000-1200K) παρατηρείται απότομη μείωση της σύστασης του αερίου σε H₂ πλησιάζοντας μια οριακή τιμή ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται παραγωγή των HCl και H₂S στο αέριο σύνθεσης. Η σύσταση σε H₂S και HCl εξαρτάται άμεσα από τη διαθεσιμότητα του υδρογόνου αφού υπάρχουν συγκεκριμένες ποσότητες S και Cl, οι οποίες αντιδρούν με αυτό προς παραγωγή των όξινων αερίων. Μέχρι τη θερμοκρασιακή περιοχή των 1000 K δεν παρατηρείται σημαντική παραγωγή των HCl και H₂S αφού το ατομικό υδρογόνο μετατρέπεται συνεχώς σε μοριακό (αύξηση υδρογόνου από τους 800 ως τους 1000 K). Η σύσταση του αερίου σε CO μειώνεται, ενώ παρατηρείται αύξηση σε H₂O και μια ελαφριά μείωση σε CO₂.
- Στην θερμοκρασιακή περιοχή (1200-1800K) παρατηρείται μείωση της σύστασης του αερίου σε H₂ πλησιάζοντας μια οριακή τιμή ενώ το CO αυξάνεται με μικρό ρυθμό.
 Επιπλέον παρατηρείται αύξηση της σύστασης σε νερό και ελάττωση σε CO₂. Το ποσοστό του αερίου σύνθεσης σε HCl και H₂S αποκτά περίπου σταθερή τιμή.

 Οι μεταβολές που παρατηρούνται είναι άμεσα συνδεδεμένες με τις μεταβολές των τιμών των σταθερών ισορροπίας των αντιδράσεων με τη θερμοκρασία.

Εξετάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην ογκομετρική σύσταση του αερίου σύνθεσης στην περίπτωση που χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο ως μέσο αεριοποίησης.

INPUTS	
Σύσταση ξηρού – χωρίς	
στάχτη απορρίμματος (κατά μάζα %)	
С	55.56
Н	7.61
0	33.33
N	1.44
Cl	1.65
S	0.41
Moisture (kmol/kmol daf)	0.8691
Παροχή οξυγόνου (kmol/kmol daf)	0.35
Καθαρό οξυγόνο	NAI
Ατμός	OXI

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα δεδομένα εισόδου:

Σύσταση αερίου σύνθεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας:

OUTPUTS – v/v %								
Συστατικό	Т=800К	T=1000K	T=1200K	T=1400K	T=1600K	T=1800K		
СО	6,00	20,93	18,96	22,86	25,39	27,11		
H ₂	25,28	40,12	28,00	24,77	23,34	22,25		
CH ₄	11,01	0,24	0,00	0,00	0,00	0,00		
H ₂ O	28,88	22,12	35,56	35,81	37,24	38,11		
CO ₂	28,10	15,98	15,36	12,33	10,03	8,31		
N ₂	0,50	0,41	0,43	0,43	0,43	0,43		
Cl ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
S	0,00	0,00	0,00	0,04	0,06	0,07		
HCI	0,23	0,19	1,15	1,00	0,95	0,91		
H ₂ S	0,00	0,01	0,55	3,20	2,99	2,80		
Θερμογόνος Δύναμη								
αερίου σύνθεσης	2.1925	3.0710	1.9357	1.8945	1.9819	2.0351		
(KWh/Nm³)								
Σταθερά Ισορροπίας								
K1	4.0968	1.3848	0.7017	0.4444	0.3217	0.2539		
К2	0.0305	25.5271	2.3731e+03	6.1251e+04	7.0179e+05	4.6665e+06		
К3	3.1298e+06	1.8469e+05	2.7731e+04	7.1149e+03	2.5499e+03	1.1387e+03		
К4	1.9319e+03	840.0248	470.3264	307.0571	221.1687	169.7547		



Από το διάγραμμα σύστασης – θερμοκρασίας προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

Για την περίπτωση της τροφοδοσίας με καθαρό οξυγόνο η μεταβολή της σύσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας έχει την ίδια συμπεριφορά με αυτή που χρησιμοποιείται ατμοσφαιρικός αέρας ως μέσο αεριοποίησης. Η διαφορά έγκειται στο ότι η σύσταση σε άζωτο είναι σχεδόν μηδενική και η σύσταση στα υπόλοιπα συστατικά είναι μεγαλύτερη από ότι στη περίπτωση του ατμοσφαιρικού αέρα.

ii. ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ ΑΕΡΙΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ.

Εξετάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην θερμογόνο δύναμη του καυσίμου στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ατμοσφαιρικός αέρας και καθαρό οξυγόνο ως μέσο αεριοποίησης.

Διάγραμμα 19 Θερμογόνος δύναμη αερίου σύνθεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας



- Η μεταβολή της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά τη μεταβολή της θερμοκρασίας τόσο για την περίπτωση του ατμοσφαιρικού αέρα όσο και για παροχή σε καθαρό οξυγόνο. Λαμβάνει όμως την μεγαλύτερη τιμή στην περίπτωση της τροφοδοσίας καθαρού οξυγόνου.
- Και στις δύο περιπτώσεις λαμβάνει την μεγαλύτερη τιμή στους 1000 Κ, εκεί που μεγιστοποιείται και η σύσταση του αερίου σύνθεσης σε Η₂ και CO.

2.7.3.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΕΙΣΕΡΧΟΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ.

i. ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΕΡΙΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗΣ.

Εξετάζεται η επίδραση του εισερχόμενου οξυγόνου στην ογκομετρική σύσταση του αερίου σύνθεσης στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ατμοσφαιρικός αέρας ως μέσο αεριοποίησης.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα δεδομένα εισόδου:

INPUTS	
Σύσταση ξηρού – χωρίς	
στάχτη απορρίμματος (κατά μάζα %)	
C	55.56
Н	7.61
0	33.33
N	1.44
Cl	1.65
S	0.41
Moisture (kmol/kmol daf)	0.8691
Θερμοκρασία (Κ)	1000
Καθαρό οξυγόνο	OXI
Ατμός	OXI

Σύσταση αερίου σύνθεσης συναρτήσει του εισερχόμενου οξυγόνου:

OUTPUTS – v/v %							
Οξυγόνο (kmol/kmol daf)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Συστατικό							
CO	17,81	14,41	12,02	10,19	8,71	7,97	7,34
H ₂	36,93	30,00	25,08	21,29	18,23	16,67	15,35
CH ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H₂O	21,85	20,99	20,48	20,15	19,94	18,24	16,80
CO2	13,29	13,08	12,99	12,94	12,92	11,82	10,88
N ₂	0,00	14,38	24,34	31,85	37,74	43,07	47,57
Cl ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
HCI	2,19	1,56	1,13	0,82	0,58	0,53	0,49
H₂S	7,92	5,56	3,94	2,75	1,86	1,70	1,56
Θερμογόνος Δύναμη							
αερίου σύνθεσης	2.4093	1.6528	1.2352	0.9656	0.7750	0.6859	0.6149
(KWh/Nm³)							

Διάγραμμα 20 Σύσταση αερίου σύνθεσης συναρτήσει του οξυγόνου για την περίπτωση που χρησιμοποιείται ατμοσφαιρικός αέρας ως μέσο αεριοποίησης.



Από το διάγραμμα σύστασης – οξυγόνου προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η μεταβολή του οξυγόνου επηρεάζει έντονα τη σύσταση του μίγματος ισορροπίας.
- Αύξηση του τροφοδοτούμενου αέρα έχει αρνητικά αποτελέσματα, λόγω κυρίως της αραίωσης του παραγόμενου αερίου σύνθεσης από το άζωτο το οποίο εισέρχεται στο σύστημα μαζί με το οξυγόνο ως κύριο συστατικό του αέρα.
- Παρατηρείται έντονη μείωση του H₂ αλλά και CO, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αύξηση του οξυγόνου οδηγεί το σύστημα προς την καύση (αύξηση στα προϊόντα καύσης H₂O και CO₂) και το απομακρύνει από την αεριοποίηση (μείωση στα H₂, CO).
- Η σύσταση στα όξινα αέρια μειώνεται συνεχώς με την προσθήκη οξυγόνου αφού αυξάνεται η ποσότητα των συστατικών προϊόντων που παράγονται από οξυγόνο.
 Από την άλλη οι αντιδράσεις του HCl και H₂S δεν εμπλέκουν το οξυγόνο, οπότε οι ποσότητες αυτές παραμένουν σταθερές.

Εξετάζεται η επίδραση του εισερχόμενου οξυγόνου στην ογκομετρική σύσταση του αερίου σύνθεσης στην περίπτωση που χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο ως μέσο αεριοποίησης.

INPUTS	
Σύσταση ξηρού – χωρίς	
στάχτη απορρίμματος (κατά μάζα %)
C	55.56
Н	7.61
0	33.33
N	1.44
CI	1.65
S	0.41
Moisture (kmol/kmol daf)	0.8691
Θερμοκρασία (Κ)	1000
Καθαρό οξυγόνο	NAI
Ατμός	OXI

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα δεδομένα εισόδου:

Σύσταση αερίου σύνθεσης συναρτήσει του εισερχόμενου οξυγόνου:

OUTPUTS – v/v %							
Οξυγόνο (kmol/kmol daf)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Συστατικό							
СО	17,81	16,83	15,89	14,96	14,00	12,98	11,83
H ₂	36,93	35,04	33,15	31,24	29,27	27,19	24,88
CH ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ O	21,85	24,51	27,07	29,56	32,03	34,54	37,21
CO2	13,29	15,28	17,17	18,99	20,76	22,52	24,31
N ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
HCI	2,19	1,83	1,50	1,20	0,93	0,69	0,49
H ₂ S	7,92	6,50	5,21	4,05	3,00	2,07	1,28
Θερμογόνος Δύναμη							
αερίου σύνθεσης	2.4093	2.1831	1.9747	1.7798	1.5936	1.4107	1.2238
(KWh/Nm³)							

Διάγραμμα 21 Σύσταση αερίου σύνθεσης συναρτήσει του οξυγόνου για την περίπτωση που χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο ως μέσο αεριοποίησης.



Από το διάγραμμα σύστασης – οξυγόνου προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

Για την περίπτωση της τροφοδοσίας με καθαρό οξυγόνο η μεταβολή της σύσταση συναρτήσει του οξυγόνου έχει την ίδια συμπεριφορά με αυτή που χρησιμοποιείται ατμοσφαιρικός αέρας ως μέσο αεριοποίησης. Η διαφορά έγκειται στο ότι η σύσταση σε άζωτο είναι σχεδόν μηδενική και η σύσταση στα υπόλοιπα συστατικά είναι μεγαλύτερη από ότι στη περίπτωση του ατμοσφαιρικού αέρα.

ii. ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ ΑΕΡΙΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΕΙΣΕΡΧΟΜΕΝΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΟΞΥΓΟΝΟΥ.

Εξετάζεται η επίδραση του εισερχόμενου οξυγόνου στην θερμογόνο δύναμη του καυσίμου στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ατμοσφαιρικός αέρας και καθαρό οξυγόνο ως μέσο αεριοποίησης.

Διάγραμμα 22 Θερμογόνος δύναμη συναρτήσει του εισερχόμενου στον αντιδραστήρα οξυγόνου



- Αύξηση της ποσότητας του αέρα και του οξυγόνου οδηγεί σε σημαντική μείωση της θερμογόνου δύναμης του αερίου σύνθεσης.
- Αύξηση του οξυγόνου οδηγεί σε μείωση της θερμογόνου δύναμης του αερίου σύνθεσης αφού ευνοείται η καύση και δυσχεραίνεται η αεριοποίηση της οποίας τα προϊόντα (CO, H2) συντελούν σε υψηλής ποιότητας καύσιμο.

2.7.3.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΟΣ.

i. ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΕΡΙΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗΣ.

Εξετάζεται η επίδραση της υγρασίας στην ογκομετρική σύσταση του αερίου σύνθεσης στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ατμοσφαιρικός αέρας ως μέσο αεριοποίησης.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα δεδομένα εισόδου:

INPUTS	
Σύσταση ξηρού – χωρίς	
στάχτη απορρίμματος (κατά μάζα %)	
С	55.56
н	7.61
0	33.33
N	1.44
Cl	1.65
S	0.41
Θερμοκρασία (Κ)	1000
Παροχή οξυγόνου (kmol/kmol daf)	0,35
Καθαρό οξυγόνο	OXI
Ατμός	OXI

Σύσταση αερίου σύνθεσης συναρτήσει της υγρασίας του απορρίμματος:

OUTPUTS – v/v %							
Υγρασία (% as received)	0	10	20	30	40	50	
Συστατικό							
СО	27,63	22,69	18,60	15,48	13,07	11,18	
H ₂	20,29	25,60	26,72	27,11	27,06	26,75	
CH ₄	0,00	0,28	0,15	0,09	0,06	0,04	
H ₂ O	0,00	5,40	9,10	12,86	16,53	20,04	
CO2	5,25	6,62	8,77	10,17	11,06	11,60	
N ₂	44,62	39,26	36,51	34,16	32,10	30,28	
Cl ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
HCI	1,64	0,15	0,14	0,13	0,12	0,12	
H₂S	0,61	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	
Θερμογόνος Δύναμη							
αερίου σύνθεσης	1.4045	1.6731	1.5891	1.5118	1.4407	1.3765	
(KWh/Nm³)							



Από το διάγραμμα σύστασης – υγρασίας προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η υγρασία επηρεάζει έντονα τη σύσταση του αερίου σύνθεσης.
- Η περιεχόμενη υγρασία στο απόβλητο υλικό είναι απαραίτητη για την πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων αεριοποίησης καθώς συμβάλλει στην αύξηση της συγκέντρωσης του υδρογόνου στο παραγόμενο αέριο σύνθεσης.
- Αύξηση της παρεχόμενης υγρασίας έχει θετικά αποτελέσματα εξαιτίας των αντιδράσεων αναμόρφωσης – reforming που ευνοούνται σε αυτή την περίπτωση και καταλήγουν στη μείωση των ποσοτήτων υδρογονανθράκων και την αύξηση της παραγωγής υδρογόνου.
- Η αύξηση της υγρασίας αυξάνει την αναλογία σε Η₂Ο. Αντίθετα η σύσταση του CO ελαττώνεται με την αύξηση της υγρασίας ενώ το Η₂ αυξάνεται και από μια τιμή και έπειτα σχεδόν σταθεροποιείται.
- Το H₂S φαίνεται να επηρεάζεται εντονότερα από το HCl με τη μεταβολή της υγρασίας.
 Αύξηση της τιμής της υγρασίας οδηγεί σε μεγάλη μείωση της σύστασης σε H₂S και μικρότερη σε HCl.

Εξετάζεται η επίδραση της υγρασίας στην ογκομετρική σύσταση του αερίου σύνθεσης στην περίπτωση που χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο ως μέσο αεριοποίησης.

INPUTS	
Σύσταση ξηρού – χωρίς	
στάχτη απορρίμματος (κατά μάζα %)	
С	55.56
н	7.61
0	33.33
N	1.44
CI	1.65
S	0.41
Θερμοκρασία (Κ)	1000
Παροχή οξυγόνου (kmol/kmol daf)	0,35
Καθαρό οξυγόνο	NAI
Ατμός	OXI

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα δεδομένα εισόδου:

Σύσταση αερίου σύνθεσης συναρτήσει της υγρασίας του απορρίμματος:

OUTPUTS – v/v %							
Υγρασία (% as received)	0	10	20	30	40	50	
Συστατικό							
СО	47,66	36,62	28,86	23,24	19,08	15,92	
H ₂	37,80	40,98	41,40	40,70	39,51	38,10	
CH ₄	2,50	1,07	0,55	0,31	0,19	0,12	
H ₂ O	4,04	9,18	14,50	19,60	24,35	28,71	
CO2	7,04	11,36	14,00	15,50	16,29	16,61	
N ₂	0,63	0,54	0,48	0,43	0,39	0,36	
Cl ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
HCI	0,29	0,25	0,22	0,20	0,18	0,17	
H ₂ S	0,04	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	
Θερμογόνος Δύναμη							
αερίου σύνθεσης	4.4204	3.9933	3.5845	3.2305	2.9363	2.6887	
(KWh/Nm³)							

Διάγραμμα 24 Σύσταση αερίου σύνθεσης συναρτήσει της υγρασίας του απορρίμματος(καθαρό οξυγόνο)



Από το διάγραμμα σύστασης – υγρασίας προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

Για την περίπτωση της τροφοδοσίας με καθαρό οξυγόνο η μεταβολή της σύσταση συναρτήσει της υγρασίας έχει την ίδια συμπεριφορά με αυτή που χρησιμοποιείται ατμοσφαιρικός αέρας ως μέσο αεριοποίησης. Η διαφορά έγκειται στο ότι η σύσταση σε άζωτο είναι σχεδόν μηδενική και η σύσταση στα υπόλοιπα συστατικά είναι μεγαλύτερη από ότι στη περίπτωση του ατμοσφαιρικού αέρα.

ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ ΑΕΡΙΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΟΣ.

Εξετάζεται η επίδραση της υγρασίας στην θερμογόνο δύναμη του καυσίμου στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ατμοσφαιρικός αέρας και καθαρό οξυγόνο ως μέσο αεριοποίησης.

Διάγραμμα 25 Θερμογόνος δύναμη αερίου σύνθεσης συναρτήσει της υγρασίας του απορρίμματος



- Η θερμογόνος δύναμη του καυσίμου ελαττώνεται με την αύξηση της υγρασίας τόσο για την περίπτωση του ατμοσφαιρικού αέρα όσο και για παροχή σε καθαρό οξυγόνο.
- Η μεταβολή της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου παρουσιάζει όμως διαφορετική συμπεριφορά μέχρι η υγρασία να πάρει την τιμή 10% στην περίπτωση της καύσης με ατμοσφαιρικό αέρα και οφείλεται στην σύσταση του αερίου σύνθεσης στις συνθήκες αυτές.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Αντώνης Μουντούρης και συνεργάτες, Διδακτορική διατριβή: Θερμοδυναμική προσομοίωση της αεριοποίησης πλάσματος για τη διαχείριση αποβλήτων, Αθήνα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Απρίλιος 2007.

[2] Prins M.J., Ptasinski K.J., Janssen F.J.J.G., Thermodynamics of gas-char reactions: first and second law analysis, Chemical Engineering Science, 2003; 58: 1003-1011.

[3] Calaminus B. and Stahlberg R., Continuous in-line gasification /vitrification process for thermal waste treatment: process technology and current status project, Waste management, 1998; 18: 547-556.

[4] Chen G., Andries J., Luo Z., Spliethoff H., Biomass pyrolysis/gasification for product gas production: the overall investigation of parametric effects, Energy conversion and management, 2003; 44: 1875-1884.

[5]Ruggiero M. and Manfrida G., An equilibrium model for biomass gasification processes, Renewable Energy, 1999; 16: 1106-1109.

[6] Jorge L. Hau, Ruby Ray, Rex B. Thorpe, Adisa Ajapagic, A Thermodynamic Model Prediction of the Outputs of Gasification of Solid Wastes, International Journal of Chemical Reactor Engineering, Volume 6, Article A35, 2008.

[7] Zainal et al, Prediction of performance of a downdraft gasifier using Equilibrium modeling for different biomass materials, Energy conversion and management 42 (2001), 1499–1515.

[8] Rade Karamarkovic, Vladan Karamarkovic, Energy and Exergy Analysis of Biomass Gasification at Different Temperatures, Energy 35 (2010), 437–549.

[9]GasEq. Chemical Equilibria in Perfect Gases. Version 0.79. Developed by Chris Morley. 2005; www.gaseq.co.uk

[10] A. Burcat and B. McBride, "1997 Ideal Gas Thermodynamic Data for Combustion and Air Pollution Use", Technion Israel Institute of Technology, Aerospace Engineering Report, TAE 804, 1997. <u>http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html</u>

[11] ChemEq. Equilibrium model developed by S.I. Sandler, in "Chemical and Engineering Thermodynamics". 3rd edition. John Wiley and Sons. 1999;

www.che.udel.edu/thermo/thermobook.htm

[12] Hougen O, Watson K., Ragatz R.A., Chemical Process Principles, Part 1, John Wiley & Sons, New York, 1954

[13] TRC Thermodynamic Tables-Hydrocarbons, Thermodynamics Research Center, Texas A&M University System, College Station, Texas

[14] The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, I. Physical and Chemical Reference Data, Vol. 11, Suppl. 2, 1982.

3. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ

3.1. ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ



Διάγραμμα 26 Διάγραμμα παραγωγικής διαδικασίας

- Ξήρανση τροφοδοσίας με χρήση μέρους της θερμικής ενέργειας του θερμού αερίου σύνθεσης το οποίο παράγεται στην κάμινο αεριοποίησης πλάσματος, και μέρους της θερμικής ενέργειας που παράγεται στο σύστημα ανάκτησης ενέργειας.
- Είσοδος ξηρής τροφοδοσίας στον αεριοποιητή πλάσματος.
- Αεριοποίηση και υαλοποίηση στην κάμινο, έξοδος του αερίου σύνθεσης από την κορυφή του αντιδραστήρα και του τηγμένου ανόργανου υλικού από τον πυθμένα.
- Είσοδος αερίου σύνθεσης σε κυκλώνα κατακράτησης στερεών σωματιδίων, μετά σε εναλλάκτη θερμότητας για ψύξη και έπειτα, από θάλαμο ψεκασμού με νερό και από τη διάταξη venturi.
- Είσοδος σε σύστημα απομάκρυνσης μικρομερών σωματιδίων που λειτουργεί με ηλεκτρικό ρεύμα.
- Μετάβαση σε πύργο με πληρωτικό υλικό σε αντιρροή με διάλυμα NaOH για απομάκρυνση των όξινων αερίων και έπειτα σε στήλη με δίσκους για την απομάκρυνση του υδρόθειου.
- Ενεργειακή αξιοποίηση παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω προκύπτει ότι οι μαζικές ροές εισόδου στον αντιδραστήρα είναι τρεις: 1. απορρίμματα, 2. αέρας και 3. υγρασία ενώ υπάρχει μία ενεργειακή ροή εισόδου, αυτή της ηλεκτρικής ενέργειας που προσδίδεται μέσω των πυρσών.

Προϊόντα της αεριοποίησης πλάσματος των ΑΣΑ

 Αέριο σύνθεσης: Προκύπτει από την πλήρη αεριοποίηση όλων των πτητικών συστατικών του εισερχόμενου ρεύματος, η σύσταση και το ενεργειακό περιεχόμενο του οποίου εξαρτώνται άμεσα από το είδος και το οργανικό περιεχόμενο των προς επεξεργασία αποβλήτων.

- Αδρανές υλικό υαλώδους μορφής: Δημιουργείται από την υαλοποίηση του ανόργανου μέρους των επεξεργαζόμενων αποβλήτων, είναι ομογενές και χρησιμοποιείται ως κατασκευαστικό υλικό, π.χ. σε κατασκευή δρόμων, τούβλων και πλακιδίων κλπ).
- Καυσαέρια: Ύστερα από κατάλληλη επεξεργασία διοχετεύονται στην ατμόσφαιρα. Αναφορικά με τα ανώτατα επιτρεπτά όρια των εκπομπών από μονάδες που χρησιμοποιούν την τεχνολογία του πλάσματος, ισχύουν τα ίδια όρια με τις υπόλοιπες μονάδες θερμικής επεξεργασίας.
- Υγρά απόβλητα: Προκύπτουν από τη διαδικασία καθαρισμού των απαερίων και ανάλογα με την ποιοτική και ποσοτική σύστασή τους, είναι δυνατό να απαιτείται εγκατάσταση επεξεργασίας τους ώστε η τελική διάθεσή τους να είναι ασφαλής.

Περιβαλλοντικές συνέπειες

Λόγω των πολύ υψηλών θερμοκρασιών και του αναγωγικού περιβάλλοντος που επικρατεί, αποφεύγεται η δημιουργία διοξινών, φουρανίων και άλλων τοξικών ενώσεων χλωρίου στα καυσαέρια ενώ λόγω της περιορισμένης ποσότητας οξυγόνου κατά τη διεργασία, δεν απαιτείται μεγάλων διαστάσεων σύστημα καθαρισμού. Το στερεό υπόλειμμα είναι χημικά σταθερό και τα επίπεδα των τοξικών στοιχείων είναι πολύ πιο κάτω από τα επιτρεπτά όρια.

3.2. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΕΧΝΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ

Για τον υπολογισμό των ενεργειακών μεγεθών της διεργασίας, απαιτείται η γνώση των χαρακτηριστικών μεγεθών ενεργειακής απόδοσης για κάθε επιμέρους τμήμα της διεργασίας. Τα χαρακτηριστικά μεγέθη ενεργειακής απόδοσης προέκυψαν μετά από έρευνα τεχνικών φυλλαδίων συσκευών, οι οποίες διατίθενται εμπορικά και είναι κατασκευασμένες με βάση τις τελευταίες εξελίξεις της τεχνολογίας.

α) Συντελεστής μετατροπής της θερμογόνου δύναμης του αερίου σύνθεσης σε ηλεκτρική ενέργεια σε μηχανή αερίου. Αυτός ο συντελεστής μετατροπής θεωρείται ότι είναι ίσος με 40%, μπορεί να χαρακτηριστεί ως μια αισιόδοξη αλλά ρεαλιστική τιμή με βάση τις προδιαγραφές του μεγαλύτερου κατασκευαστή μηχανών αερίου, της εταιρίας GEJenbacher αλλά και τη συνεχή τεχνολογική εξέλιξη στον τομέα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με μηχανές που χρησιμοποιούν ως καύσιμο βιοαέρια (βιοαέρια: αέρια παραγόμενα από αποσύνθεση οργανικών ουσιών). Στο σημείο αυτό πρέπει να ληφθεί ότι στην περίπτωση ενός αερίου σύνθεσης με πολύ χαμηλό ποσοστό υδρογόνου πιο ασφαλής θεώρηση για ενεργειακούς υπολογισμούς είναι αυτή του ποσοστού 35%.

β) Συντελεστές απόδοσης μεταφοράς θερμότητας. Τέτοιου είδους συντελεστές απαιτούνται για τους υπολογισμούς όπου λαμβάνει χώρα αξιοποίηση της διαθέσιμης θερμικής ενέργειας. Αρχικά, το αέριο σύνθεσης που παράγεται στον αντιδραστήρα εισέρχεται σε κυκλώνα καθαρισμού και έπειτα σε εναλλάκτη θερμότητας όπου προσδίδει μέρος της αισθητής θερμότητας για την παραγωγή ατμού ο οποίος χρησιμοποιείται για την ξήρανση της τροφοδοσίας. Στον εναλλάκτη θερμότητας ανακτάται ένα μέρος της θερμικής ενέργειας του

παραγόμενου αερίου σύνθεσης με συντελεστή απόδοσης 80%. Η θερμοκρασία εξόδου του αερίου σύνθεσης από τον εναλλάκτη θερμότητας, τίθεται ίση με 500°C.

Απαιτείται η τιμή του συντελεστή κατανάλωσης, ο οποίος θα χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της θερμικής ενέργειας που καταναλώνεται για την ξήρανση ενός συγκεκριμένου ποσού ύλης. Αυτό εξαρτάται άμεσα από την επιλογή του τύπου του ξηραντήρα. Για ένα ξηραντήρα άμεσης επαφής, ο οποίος έχει επιλεχθεί για την προτεινόμενη διεργασία, η μέση κατανάλωση θερμικής ενέργειας ανέρχεται στα 1140 KWh ανά τόνο εξατμιζόμενου νερού. Στην τιμή αυτή συμπεριλαμβάνονται τόσο η απαιτούμενη εκέργεια εξάτμισης του νερού όσο και η απόδοση που προσφέρει ξηραντήρας άμεσης επαφής με θερμαντικό μέσο - αέρα.

γ) Ο πυρσός πλάσματος, η συσκευή δηλαδή που παρέχει ενέργεια με μορφή ηλεκτρικού ρεύματος στον αντιδραστήρα, θεωρείται ότι έχει 85% απόδοση. Ο λόγος που δεν λαμβάνεται τιμή ίση με 100% είναι οι απαιτήσεις σε ψύξη των πυρσών για την ασφαλή τους λειτουργία. Εταιρείες όπως η Westinghouse και η Geoplasma, δίνουν για την απόδοση του πυρσού ένα εύρος τιμών από 70 ως 90%.

3.3. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΡΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ

Ο σκοπός της ενεργειακής ανάλυσης της ολοκληρωμένης διεργασίας αεριοποίησης πλάσματος είναι να εντοπιστούν οι λειτουργικές συνθήκες για τις οποίες μεγιστοποιείται η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (καθαρή παραγωγή - net electricity), η οποία είναι ίση με την ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από το σύστημα ανάκτησης ενέργειας μείον την ηλεκτρική ενέργεια η οποία καταναλώνεται στον κεντρικό αντιδραστήρα της διεργασίας – κάμινο πλάσματος.

Για την ενεργειακή βελτιστοποίηση επιλέχθηκε τροφοδοσία ελληνικών απορριμμάτων με ποσότητα ίση με 750 τόνους ανά ημέρα.

Η καθαρή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, μετά από την ανάλυση της διεργασίας και με βάση το μοντέλο ισορροπίας GasSim αποδεικνύεται ότι εξαρτάται από τις παρακάτω παραμέτρους:

- Το ποσοστό υγρασίας του τροφοδοτούμενου αποβλήτου,
- Την ποσότητα αέρα/οξυγόνου που εισέρχεται στον αντιδραστήρα,
- Την ενέργεια αεριοποίησης, δηλαδή την ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται για την ολοκλήρωση των αντιδράσεων αεριοποίησης,
- Την καθαρή θερμική ενέργεια που παράγεται από τη διεργασία, η οποία είναι ίση με τη θερμική ενέργεια που ανακτάται από το θερμό αέριο σύνθεσης και τα θερμά καυσαέρια μείον την θερμική ενέργεια που απαιτείται για την ξήρανση της τροφοδοσίας,
- Την ποιότητα, δηλαδή τη θερμογόνο δύναμη, του αερίου σύνθεσης η οποία πρέπει να είναι αρκετά υψηλή έτσι ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μια μηχανή αερίου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Ενδεικτική κατώτερη τιμή της θερμογόνου δύναμης είναι το 1.5 kWh/Nm3, με βάση τις τεχνικές προδιαγραφές των μηχανών αερίου,

Τη θερμοκρασία του αντιδραστήρα. Η θερμοκρασία στην παρούσα μελέτη έχει τεθεί
 ίση με 1273.15 Κ εξαιτίας λειτουργικών απαιτήσεων και περιβαλλοντικών
 περιορισμών, όπως η διάσπαση υπολειμμάτων υδρογονανθράκων και οργανικών
 πτητικών ενώσεων.

Όλες οι παραπάνω παράμετροι δεν είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους ενώ επίσης στο σύστημα της ενεργειακής ανάλυσης εντάσσονται τρεις εξισώσεις:

α) το ισοζύγιο μάζας, β) το ισοζύγιο ενέργειας, και γ) η χημική ισορροπία μέσα στον αντιδραστήρα.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το σύστημα των εξισώσεων της ενεργειακής ανάλυσης περιλαμβάνει πέντε μεταβλητές και τρεις εξισώσεις, το οποίο σημαίνει ότι η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται είναι συνάρτηση δύο ανεξάρτητων μεταβλητών. Αρχικά προσδιορίζεται η βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας, εξετάζεται η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας, η θερμογόνος δύναμη και η καθαρή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Στην συνέχεια θα εξεταστεί η ενεργειακή συμπεριφορά του συστήματος για αυτή τη θερμοκρασία ως προς την ταυτόχρονη μεταβολή του εισερχόμενου οξυγόνου και ποσοστού υγρασίας. Η επιλογή του βέλτιστου σημείου λειτουργίας θα στηριχτεί στη μεγιστοποίηση της τιμής της καθαρής παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, λαμβάνοντας υπόψη τους τεχνικούς περιορισμούς.

3.3.1. ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ: ΜΕΚ

3.3.1.1. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ

Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας στον αντιδραστήρα πλάσματος:

Από την επίλυση του θερμοδυναμικού μοντέλου προσδιορίζεται η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας στην κάμινο πλάσματος σε J/mol. Ο πυρσός πλάσματος, η συσκευή δηλαδή που παρέχει ενέργεια με μορφή ηλεκτρικού ρεύματος στον αντιδραστήρα, θεωρείται ότι έχει 85% απόδοση. Επομένως η πραγματική κατανάλωση ενέργειας υπολογίζεται ως εξής:

Electricity= $\frac{\text{Gasification}_{\text{Energy}}}{n_{\text{torch}}}$

Συνολική κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας (MW):

 P_c =Electricity $\frac{DAF_{mol}}{1000}$

Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε ΜΕΚ:

Ο συντελεστής μετατροπής της θερμογόνου δύναμης του αερίου σύνθεσης σε ηλεκτρική ενέργεια σε μηχανή αερίου θεωρείται ότι είναι ίσος με 40%.

Η παραγόμενη ισχύς στην μηχανή εσωτερικής καύσης υπολογίζεται ως εξής:

$$P_{\text{engine}} = \frac{\text{DAF}_{\text{mol}}}{1000} \times \text{HV}_{\text{SYNGAS}} \times n_{\text{engine}}$$

Εκμετάλλευση της αισθητής θερμότητας του αερίου σύνθεσης:

Στον εναλλάκτη θερμότητας ανακτάται ένα μέρος της θερμικής ενέργειας του παραγόμενου αερίου σύνθεσης με συντελεστή απόδοσης 80%. Η θερμοκρασία εξόδου του αερίου σύνθεσης από τον εναλλάκτη θερμότητας, τίθεται ίση με 500°C.

Η αισθητή θερμότητα του ρεύματος αερίου σύνθεσης (MW) υπολογίζεται ως εξής:

 $Q_{sensible} = \frac{DAF_{mol}}{1000} \cdot \int_{T}^{T_{meder}} \left(n_1 \cdot c_{p_{C0}}(T) + n_2 \cdot c_{p_{H_2}}(T) + n_3 \cdot c_{p_{CH_4}}(T) + n_4 \cdot c_{p_{H_20}}(T) + n_5 \cdot c_{p_{C0_2}}(T) + n_6 \cdot c_{p_{N_2}}(T) + n_7 \cdot c_{p_{C1_2}}(T) + n_8 \cdot c_{p_s}(T) + n_9 \cdot c_{p_{HC1}}(T) + n_{10} \cdot c_{p_{H_20}}(T) +$

Εκμεταλλεύσιμη αισθητή θερμότητα (MW):

$$Q_{heat_exchanger} = Q_{sensible} \cdot n_{heat_exchanger}$$

Η μέση κατανάλωση θερμικής ενέργειας ανέρχεται στα 1140 KWh ανά τόνο εξατμιζόμενου νερού. Στην τιμή αυτή συμπεριλαμβάνονται τόσο η απαιτούμενη ενέργεια εξάτμισης του νερού όσο και η απόδοση που προσφέρει ξηραντήρας άμεσης επαφής με θερμαντικό μέσο - αέρα. Η απαιτούμενη ισχύς για την πραγματοποίηση της ξήρανσης (MW) υπολογίζεται ως εξής:

$$E_{drying} = Q_{vap} \cdot \frac{3600}{1000} \cdot \frac{W_{vap}}{1000}$$

Το ισοζύγιο αισθητής θερμότητας διαμορφώνεται ως εξής:

SensibeHeat = $Q_{heat_exchanger} - E_{drying}$

3.3.1.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΚΑΘΑΡΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Εξετάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην καθαρή παραγωγή ενέργειας και στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας στον αντιδραστήρα στην περίπτωση που χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο ως μέσο αεριοποίησης με παροχή ίση με 0.35 kmol/kmol daf και εισερχόμενη υγρασία 35%.

Σε αυτήν την περίπτωση μόνο η χημική ενέργεια του αερίου σύνθεσης χρησιμοποιείται για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ενώ η αισθητή θερμότητα των καυσαερίων παραλείπεται από τους υπολογισμούς.

INPUTS					
Σύσταση ξηρού – χωρίς					
στάχτη απορρίμματος (κατά μάζα %)					
C	55.56				
н	7.61				
0	33.33				
N	1.44				
Cl	1.65				
S	0.41				
Moisture (kmol/kmol daf)	0.8691				
Παροχή οξυγόνου (kmol/kmol daf)	0,35				
Καθαρό οξυγόνο	NAI				
Ατμός	OXI				

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα δεδομένα εισόδου:

OUTPUTS – v/v %							
Συστατικό	T=800K	T=1000K	T=1200K	T=1400K	T=1600K	T=1800K	
СО	6,00	20,93	18,96	22,86	25,39	27,11	
H ₂	25,28	40,12	28,00	24,77	23,34	22,25	
CH ₄	11,01	0,24	0,00	0,00	0,00	0,00	
H ₂ O	28,88	22,12	35,56	35,81	37,24	38,11	
CO ₂	28,10	15,98	15,36	12,33	10,03	8,31	
N ₂	0,50	0,41	0,43	0,43	0,43	0,43	
Cl ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
S	0,00	0,00	0,00	0,04	0,06	0,07	
HCI	0,23	0,19	1,15	1,00	0,95	0,91	
H ₂ S	0,00	0,01	0,55	3,20	2,99	2,80	
Σταθερά Ισορροπίας							
K1	4.0968	1.3848	0.7017	0.4444	0.3217	0.2539	
К2	0.0305	25.5271	2.3731e+03	6.1251e+04	7.0179e+05	4.6665e+06	
К3	3.1298e+06	1.8469e+05	2.7731e+04	7.1149e+03	2.5499e+03	1.1387e+03	
К4	1.9319e+03	840.0248	470.3264	307.0571	221.1687	169.7547	
Θερμογόνος Δύναμη							
αερίου σύνθεσης	2.1925	3.0710	1.9357	1.8945	1.9819	2.0351	
(KWh/Nm³)							
Κατανάλωση							
ηλεκτρικής ενέργειας	0	12.8940	7.3605	14.5469	20.4192	26.2330	
(MW)							
Παραγωγή ηλεκτρικής	28.8155	33.2627	23.4056	24.4023	25.2838	25.9513	
Ενέργειας (MW)							
Καθαρή παραγωγή							
ηλεκτρικής ισχύος ΜΕΚ	28.8155	20.3687	16.0450	9.8554	4.8647	-0.2817	
(MW)							

Επίδραση της θερμοκρασίας στην καθαρή παραγωγή ενέργειας και στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας στον αντιδραστήρα:



Διάγραμμα 27 Επίδραση της θερμοκρασίας στην καθαρή παραγωγή ενέργειας και στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας στον αντιδραστήρα

 Η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά αρνητικά στην καθαρή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ αυξάνεται η κατανάλωση ενέργειας στην κάμινο πλάσματος.

Θα ήταν εύλογο να επιλεχθεί η χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα, αφού έτσι εξασφαλίζεται η ελαχιστοποίηση της κατανάλωσης ενέργειας η οποία οδηγεί σε μεγιστοποίηση της καθαρής παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας. Οι περιορισμοί που πρέπει να ληφθούν υπόψη είναι δύο. Ο πρώτος σχετίζεται με την σχέση θερμοκρασίας-χημικής ισορροπίας. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 800°C επιτυγχάνεται ισορροπία στις χημικές αντιδράσεις. Παραπέρα, η απαίτηση διάσπασης των υπολειμμάτων υδρογονανθράκων οδηγεί στην επιλογή ακόμα μεγαλύτερης θερμοκρασίας. Ο συνδυασμός των παραπάνω πληροφοριών οδηγεί στην επιλογή θερμοκρασίας ίσης με 1000 °C (1273.15 K).

3.3.1.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΤΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΚΑΘΑΡΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Για τη επιλεχθείσα θερμοκρασία λειτουργίας (1273.15 K) γίνεται παραμετρική ανάλυση στα ενεργειακά μεγέθη της αεριοποίησης με ανεξάρτητες μεταβλητές το παρεχόμενο οξυγόνο και την υγρασία.

	Επίδραση υγρασίας (% as received)							
		0	10	20	30	40	50	
Επίδραση οξυγόνου (kmol/kmol daf)	0	6.2448	4.6974	3.5591	3.2113	3.0063	2.8746	Θερμογόνος Δύναμη SYNGAS (KWh/Nm3)
		16.6067	19.2101	21.7273	30.8278	39.9408	49.0510	Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας (MW)
		38.0464	38.6428	39.2068	43.4647	47.9220	52.5148	Παραγωγή ηλεκτρικής Ενέργειας (MW)
		21.4398	19.4327	17.4795	12.6370	7.9812	3.4638	Καθαρή παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος ΜΕΚ (MW)
	0.1	5.7732	3.2930	2.8901	2.7079	2.6000	2.5320	
		15.0685	7.0185	15.0568	24.1621	33.2762	42.3855	
		38.5451	34.2207	37.7683	42.1153	46.6341	51.2704	
		23.4766	27.2022	22.7115	17.9532	13.3578	8.8849	
	0.2	5.6339	2.5591	2.4005	2.3179	2.2730	2.2485	
		14.1606	0	8.3889	17.4973	26.6115	35.7192	
		38.4109	32.1591	36.3701	40.7935	45.3656	50.0399	
		24.2502	32.1591	27.9812	23.2962	18.7541	14.3207	
	0.3	4.0616	4.8034	2.5715	3.7537	3.3822	1.8054	
		12.3538	15.7166	8.5019	24.0296	28.2988	19.1148	
		32.9689	36.2809	25.7288	35.8645	35.7043	23.4063	
		20.6151	20.5643	17.2269	11.8348	7.4056	4.2915	
		4.5193	3.5907	3.2092	2.9004	2.6454	1.6015	
	0.4	10.5622	4.4116	8.5642	12.7998	17.0984	11.4535	
		39.4516	32.2453	32.0357	31.8619	31.7147	22.6035	
		28.8893	27.8336	23.4714	19.0622	14.6163	11.1500	
	0.5	4.0899	2.6771	2.4304	2.2249	2.0510	1.4057	
		8.5910	0	0	1.5411	5.8724	3.4988	
		40.1350	28.1927	28.0037	27.8469	27.7139	21.5386	
		31.5440	28.1927	28.0037	26.3058	21.8414	18.0397	
	0.6	3.7398	1.7671	1.8187	1.6837	1.5669	1.4650	
		6.5776	0	0	0	0	0	
		40.8698	22.1341	23.9570	23.8188	23.7016	23.6006	
		34.2922	22.1341	23.9570	23.8188	23.7016	23.6006	



Διάγραμμα 28 Επίδραση του οξυγόνου και της υγρασίας στην καθαρή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε θερμοκρασία 1273 Κ

Αύξηση της παροχής του οξυγόνου και ελάττωση της εισερχόμενης υγρασίας
 οδηγούν σε μεγαλύτερες ποσότητες παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας.
Η επίδραση της υγρασίας και του οξυγόνου στην θερμογόνο δύναμη του αερίου σύνθεσης στους 1273.15K



Διάγραμμα 29 Η επίδραση της υγρασίας και του οξυγόνου στην θερμογόνο δύναμη του αερίου σύνθεσης στους 1273.15K

- Παρατηρούνται διαφοροποιήσεις στις τιμές της θερμογόνου δύναμης αφού παρατηρείται μια μικρή μείωση με αύξηση της υγρασίας, ενώ μεγάλη μείωση με αύξηση του οξυγόνου. Ο συνδυασμός των παραπάνω παρατηρήσεων οδηγεί συνεργατικά στην παραπάνω καμπύλη, όπου για διαφορετικά ζεύγη τιμών βλέπουμε διαφοροποιήσεις στην τιμή της θερμογόνου δύναμης του αερίου σύνθεσης.
- Αύξηση της ποσότητας του οξυγόνου ευνοεί την καύση ενώ εμποδίζει την αεριοποίηση. Αυτό σημαίνει από τη μία απελευθέρωση θερμότητας καύσης άρα ελάττωση παρεχόμενης ηλεκτρικής ενέργειας και από την άλλη παραγωγή «φτωχού» αερίου σύνθεσης στα καύσιμα αέρια CO και H2 άρα ελάττωση της θερμογόνου δύναμης.

Η θερμογόνος δύναμη του αερίου σύνθεσης απαιτείται βάση τεχνικών προδιαγραφών των μηχανών εσωτερικής καύσης να είναι τουλάχιστον ίση με 1.5 KWh/Nm3, η οποία αντιστοιχεί σε ένα ποσοστό υγρασίας χαμηλότερο του 20% κ.β. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι αν η περιεχόμενη υγρασία της τροφοδοσίας είναι μεγαλύτερη, θα πρέπει να καταναλωθεί ηλεκτρική ενέργεια για τη διατήρηση της θερμοκρασίας στους 1273.15 K ή να πραγματοποιηθεί προ-ξήρανση πριν την τροφοδοσία της στην κάμινο πλάσματος. Σε αντίθετη περίπτωση που η αρχική υγρασία είναι μικρότερη από 20% κ.β., αυτή μπορεί να τροφοδοτηθεί χωρίς προ-ξήρανση στην κάμινο πλάσματος για τη διεργασία αεριοποίησης.

Επίδραση της υγρασίας και του οξυγόνου στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία 1273.15 Κ



Διάγραμμα 30 Επίδραση της υγρασίας και του οξυγόνου στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας στον αντιδραστήρα για θερμοκρασία 1273.15 Κ

- Με αύξηση της υγρασίας αυξάνεται η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας. Για τις πρόσθετες ποσότητες νερού πρέπει να δοθεί ενέργεια ίση με τη λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης και την αισθητή θερμότητα ανύψωσης του νερού στη θερμοκρασία αεριοποίησης.
- Με αύξηση της ποσότητας του οξυγόνου παρατηρείται μείωση της ηλεκτρικής ενέργειας που καταναλώνεται. Η αύξηση του οξυγόνου ευνοεί αντιδράσεις καύσης οι οποίες απελευθερώνουν ενέργεια ενώ ταυτόχρονα οι ενδόθερμες αντιδράσεις αεριοποίησης περιορίζονται με την αύξηση του οξυγόνου. Μέρος της ενέργειας που θα δαπανιόταν από τους πυρσούς θα καλύπτεται από την ενθαλπία καύσης των συστατικών του απορρίμματος.

3.3.1.4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Για μεγάλες τιμές οξυγόνου το χημικό σύστημα οδηγείται στην καύση. Η παρουσία του οξυγόνου ευνοεί τις εξώθερμες αντιδράσεις καύσης ενώ παράλληλα περιορίζει τις ενδόθερμες αντιδράσεις αεριοποίησης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της καταναλισκόμενης ηλεκτρικής ενέργειας η οποία παίζει καθοριστικό ρόλο στην τιμή της καθαρά παραγομένης ηλεκτρικής ενέργειας.
- Στην καθαρή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας επίδραση έχει και η θερμογόνος δύναμη αφού ορίζει το ενεργειακό περιεχόμενο του αερίου σύνθεσης. Παρόλο όμως που η θερμογόνος δύναμη μειώνεται με αύξηση του οξυγόνου, η καθαρή παραγωγή ενέργειας αυξάνεται. Εξάγεται λοιπόν το συμπέρασμα ότι η ελάττωση της καταναλισκόμενης ενέργειας έχει μεγαλύτερη βαρύτητα από την αύξηση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας. Το συμπέρασμα αυτό εδραιώνεται αν ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι στον αντιδραστήρα καταναλώνεται υψηλής ποιότητας ενέργειας (ηλεκτρικό ρεύμα) για την παραγωγή χαμηλότερης ποιότητας ενέργεια αφού από την χημική ενέργεια του καύσιμου αερίου χρησιμοποιείται για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος μόνο το 40%.

3.4. ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Σύμφωνα με τις ληφθείσες παραδοχές και τους αναγκαίους περιορισμούς οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας αναφέρονται στην περίπτωση όπου η εισερχόμενη μάζα αποβλήτων ξηραίνεται πριν την είσοδο της στην κάμινο πλάσματος μέχρι ποσοστού υγρασίας 10 %κ.β. Μετά το στάδιο της ξήρανσης, εισέρχεται στην κάμινο πλάσματος η τροφοδοσία μαζί με τροφοδοσία οξυγόνου ίση με 0,40 mol ανά mol daf. Όλα τα σχετικά αποτελέσματα, μαζί με τη σύσταση του παραγόμενου αερίου σύνθεσης, παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

INPUTS	
Σύσταση ξηρού – χωρίς	
στάχτη απορρίμματος (κατά μάζα %)	
С	55.56
Н	7.61
0	33.33
N	1.44
Cl	1.65
S	0.41
Υγρασία (%κ.β.)	10
Moisture (kmol/kmol daf)	0.1778
Παροχή οξυγόνου (kmol/kmol daf)	0,40
Καθαρό οξυγόνο	NAI
Ατμός	OXI

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα δεδομένα εισόδου:

Σύσταση κατά mol και κατά μάζα αερίου σύνθεσης										
Συστατικό	Συστατικό Κλάσμα Μάζας (%) Γραμμομοριακό κλά									
СО	62,27	41,26								
H ₂	3,95	36,66								
CH4	0,00	0,00								
H ₂ O	12,46	12,84								
CO ₂	19,95	8,41								
N ₂	0,82	0,55								
Cl ₂	0,00	0,00								
S	0,00	0,00								
HCI	0,49	0,25								
H ₂ S	0,05	0,03								

Ενεργειακά μεγέθη						
Θερμογόνος Δύναμη αερίου σύνθεσης (KWh/Nm³)	3.7141					
Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας (MW)	3.2686					
Παραγωγή ηλεκτρικής Ενέργειας (MW)	32.3122					
Καθαρή παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος ΜΕΚ (MW)	29.0437					
Απαιτήσεις προθέρμανσης καυσίμου (MW)	9.9756					
Επάρκεια αισθητής θερμότητας (MW)	0					
Ανοιγμένη καθαρή ηλεκτρική ενέργεια (KWh/tn)	929.4					

 Σε αυτές τις συνθήκες λειτουργίας η θερμότητα ξήρανσης της εισαγόμενης τροφοδοσίας καλύπτεται πλήρως από την αισθητή θερμότητα του αερίου σύνθεσης.

Ανά τόνο σκουπιδιού παράγονται:

29.0437*MW*
$$\cdot \frac{8760h}{y} \cdot \frac{d}{750tn} \cdot \frac{y}{365d} = 929.4KWh$$
 καθαρής ενέργειας

Ανά τόνο σκουπιδιού καταναλώνονται:

$$3.2686MW \cdot \frac{8760h}{y} \cdot \frac{d}{750tn} \cdot \frac{y}{365d} = 104.6KWh$$
 ηλεκτρικής ενέργειας

Η ολική ηλεκτρική απόδοση της διεργασίας ισούται με,

$$e = \frac{HV_{syngas}}{LHV_{waste} + Electricity} = \frac{81.3850}{86.3933 + 2.7482} = 0.91$$

Ο βαθμός απόδοσης με βάση τον 1ο Θερμοδυναμικό Νόμο, ισούται στην περίπτωση του κεντρικού τμήματος της διεργασίας αεριοποίησης πλάσματος με το κλάσμα που έχει ως αριθμητή την ενέργεια του αερίου σύνθεσης, συμπεριλαμβανομένης της αισθητής θερμότητας του αερίου, και παρανομαστή το άθροισμα της θερμογόνου δύναμης του αποβλήτου υλικού και της ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιείται.



Ενθαλπία Εισόδου = Ενθαλπία Εξόδου

Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη του ελληνικού σκουπιδιού δίνεται από τον Ιωάννη Φραντζή ίση με 9952 kJ/kg. Αυτή η τιμή αναφέρεται σε απόρριμμα το οποίο έχει 35,2% w/w υγρασία.

4. ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

Χρησιμοποιώντας τα εξαγόμενα αποτελέσματα της ενεργειακής βελτιστοποίησης, πραγματοποιείται η οικονομική ανάλυση της διεργασίας της αεριοποίησης. Περιλαμβάνει την εκτίμηση του πάγιου κόστους εγκατάστασης και του ετήσιου λειτουργικού κόστους της μονάδας. Η ανάλυση θα καταλήξει στην οικονομική αξιολόγηση της επένδυσης με χρήση του δείκτη της καθαρής παρούσας αξίας.

4.1. ΔΙΑΣΤΑΣΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν προσεγγιστικές μέθοδοι σχεδιασμού και διαστασιολόγησης των χρησιμοποιούμενων μονάδων μηχανολογικού εξοπλισμού της μονάδας. Η διαστασιολόγηση είναι αναγκαία προκειμένου να ολοκληρωθεί η προκαταρκτική οικονομική αποτίμηση του επενδυτικού σχεδίου.

4.1.1 ΔΙΑΤΑΞΗ ΕΝΑΛΛΑΚΤΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ-ΞΗΡΑΝΤΗΡΑ

Η ξήρανση του υλικού τροφοδοσίας γίνεται σε περιστροφικό ξηραντήρα άμεσης επαφής. Η απαιτούμενη ενέργεια για την εξάτμιση του νερού, και άρα την ελάττωση της υγρασίας του απορρίμματος, προσδίδεται από το θερμό ρεύμα αερίου σύνθεσης το οποίο εξέρχεται από τον αντιδραστήρα.

Η εκμετάλλευση του ενεργειακού περιεχομένου του αερίου σύνθεσης γίνεται σε εναλλάκτη θερμότητας αερίου – αερίου. Το αέριο σύνθεσης μεταβαίνει από τη θερμοκρασία αεριοποίησης στους 500°C. Η θερμοκρασία αυτή είναι η ελάχιστη δυνατή θερμοκρασία ψύξης του αερίου στον εναλλάκτη αφού κάτω από αυτήν πρέπει να πραγματοποιηθεί απότομη ψύξη για να μην επανασχηματιστούν διοξίνες και φουράνια. Η αισθητή θερμότητα του αερίου σύνθεσης μεταβαίνει σε ρεύμα ατμοσφαιρικού αέρα το οποίο χρησιμοποιείται στον ξηραντήρα.

Εφαρμόζεται η μέθοδος διαστασιολόγησης περιστροφικού ξηραντήρα που προτείνουν οι Timmerhaus, Peters, West. Η μέθοδος αυτή θα τροποποιηθεί μερικώς επειδή θα χρησιμοποιηθεί ξηραντήρας ο οποίος θα συσχετίζεται με τον εναλλάκτη θερμότητας. Ο ξηραντήρας θα είναι κυλινδρικών διαστάσεων.

Στο ξηραντήρα είναι γνωστός ο ρυθμός εξάτμισης του νερού αφού η τροφοδοσία της αρχικής υγρασίας είναι 35.2% και εξέρχεται από αυτόν με υγρασία 10%, όπως προέκυψε από την βελτιστοποίηση. Για τους υπολογισμούς χρειάστηκε να γίνουν κάποιες παραδοχές και παρουσιάζονται παρακάτω:

- Η αισθητή θερμότητα του ξηρού απορρίμματος αμελήθηκε, καθώς δεν υπάρχουν επαρκή δεδομένα ειδικής θερμοχωρητικότητας σταθερής πίεσης για το απόρριμμα.
- Η ειδική θερμοχωρητικότητα του νερού θεωρήθηκε σταθερή από τους 25 100 °C
 και ίση με 4,18 kJ/ (kg K). Ενθαλπία εξάτμισης νερού 2200 kJ/kg.
- Η ειδική θερμοχωρητικότητα του αέρα θεωρήθηκε ίση με 1 kJ/ (kg K).
- Για ένα ξηραντήρα άμεσης επαφής, ο οποίος έχει επιλεχθεί για την προτεινόμενη διεργασία, η μέση κατανάλωση θερμικής ενέργειας ανέρχεται στα 1140 KWh ανά

τόνο εξατμιζόμενου νερού. Στην τιμή αυτή συμπεριλαμβάνονται τόσο η απαιτούμενη ενέργεια εξάτμισης του νερού όσο και η απόδοση που προσφέρει ξηραντήρας άμεσης επαφής με θερμαντικό μέσο - αέρα.

- Θεωρείται πυκνότητα σκουπιδιού ίση με 300 kg/m³.
- Ως ταχύτητα μεταφοράς των στερεών επιλέχθηκε η τιμή 0,01 m/s.
- Θεωρείται ότι η διατομή του ξηραντήρα καλύπτεται από στερεά σε ποσοστό 12,5%
 (αριθμητικός μέσος του εύρους που δίνει ο Timmerhaus).
- Για τη μαζική πυκνότητα αέρα G_d επιλέχθηκε η τιμή 5 kg/s·m² η οποία είναι το άνω όριο στο εύρος τιμών των περιστροφικών ξηραντήρων. Από τη μαζική πυκνότητα αέρα προκύπτει ο συνολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας στον ξηραντήρα ο οποίος είναι ίσος με 0,176 kJ/sm²K.

Στο παρακάτω σχήμα δίνεται το διάγραμμα ροής της διάταξης ξηραντήρα – εναλλάκτη θερμότητας. Η αρίθμηση των θερμοκρασιών του παρακάτω σχήματος θα χρησιμοποιηθεί στην περιγραφή της υπολογιστικής διαδικασίας.



Υπολογίζεται η ενέργεια ξήρανσης η οποία είναι ίση με:

$$\begin{split} \mathbf{q}_{w} &= \mathbf{m}_{vap} \cdot \Delta \mathbf{H}_{vap} + \mathbf{m}_{water} \cdot \mathbf{C}_{p,water} \cdot \left(\mathbf{T}_{dryer \ out} - \mathbf{T}_{dryer \ in} \right) \\ & O \pi o \upsilon, \end{split}$$

 $q_w: η απαιτούμενη ενέργεια ξήρανσης (kJ/s)$ $m_{vap}: η ποσότητα εξατμιζόμενου νερού που αντιστοιχεί σε μείωση της$ υγρασίας από 35,2% στο 10% (kg/s) $ΔH_{vap}: η ενθαλπία εξάτμισης του νερού (kJ/kg)$ $m_{water}: η συνολική παροχή υγρασίας στον ξηραντήρα (kg/s)$ $C_{p,water}: η ειδική θερμοχωρητικότητα του νερού (kJ/kg·K)$ $T_{dryer out}: η θερμοκρασία εξόδου του νερού από το ξηραντήρα (K)$ $T_{dryer in}: η θερμοκρασία εισόδου του νερού στον ξηραντήρα (K)$

Παρεχόμενη ενέργεια στον ξηραντήρα:

$$Q_{\rm drying} = \frac{q_w}{n_{\rm dryer}} = 9.701 \cdot 10^3 \, KW$$

Ολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας στον ξηραντήρα:

$$U_d = \frac{60 \cdot G_d^{0.67}}{1000} = 0.176 \text{ kJ/s m}^2 \text{K}$$

Στη συνέχεια η θερμοκρασία εξόδου του αέρα από την ξηραντήρα (T₅) τίθεται ίση με 50 °C. Πλέον μπορεί να υπολογιστεί η θερμοκρασία εισόδου του αέρα ξήρανσης στον ξηραντήρα (T₄). Η θερμοκρασία αυτή αποτελεί επίσης τη θερμοκρασία εξόδου από τον εναλλάκτη θερμότητας και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$Q_{dryer} = m_{air} \cdot C_{p_{air}} (T_4 - T_5)$$

Όπου

 \boldsymbol{Q}_{drver} : η θερμότητα που προσδίδεται από τον α
έρα

 $\mathbf{m}_{\mathrm{air}}$: η μαζική παροχή του αέρα

 $C_{p_{air}}$: η ειδική θερμότητα του αέρα

 \mathbf{T}_{4} : θερμοκρασία εισόδου του α
έρα ξήρανσης στον ξηραντήρα

 \mathbf{T}_{5} : η θερμοκρασία εξόδου του α
έρα από την ξηραντήρα

Θερμοκρασία εισόδου του αέρα ξήρανσης στον ξηραντήρα :

$$T_4 = T_5 + \frac{Q_{\text{drying}}}{m_{air} \cdot c_{p_{air}}} = 407K$$

Η ογκομετρική παροχή του απορρίμματος ισούται με:

$$V_{waste} = \frac{F_{sec}}{\rho_{waste}}$$

Όπου,

 $\rho_{\rm waste}$: πυκνότητα απορρίμματος

Η επιφάνεια διατομής του ξηραντήρα που καλύπτεται από σκουπίδια ισούται με:

$$A_{w} = \frac{V_{waste}}{v_{waste}} = 2.894$$

Όπου,

 A_w : η επιφάνεια διατομής του ξηραντήρα καλυπτόμενη από σκουπίδια V_{waste} : η ογκομετρική παροχή του απορρίμματος v_{waste} : η ταχύτητα των στερεών

Η διατομή και η ακτίνα του ξηραντήρα υπολογίζονται ως εξής:

$$A_{d} = \frac{A_{w}}{n_{space}} = 23.148$$

 $\textit{n}_{\textit{space}}$: το ποσοστό χρησιμοποίησης της διατομής από απορρίμματα,
0.125

$$\mathbf{D}_{\rm d} = \left(\frac{4 \cdot \mathbf{A}_d}{3.14}\right)^{1/2} = 5.43$$

Η ποσότητα του αέρα ξήρανσης υπολογίζεται από την εξίσωση:

 $m_{air} = G_d \cdot A_d = 115.741$ O \(\pi\) 0,

m_{air}: η μαζική παροχή του αέρα ξήρανσης

 A_d : το εμβαδόν της διατομής του ξηραντήρα

 \mathbf{G}_d : η μαζική πυκνότητα ροής α
έρα (από 1 ως 5 kg/snm² για περιστροφικούς ξηραντήρες)

Πλέον, με γνωστές όλες τις θερμοκρασίες στις 2 πλευρές του ξηραντήρα υπολογίζεται η μέση λογαριθμική θερμοκρασιακή διαφορά και έπειτα η επιφάνεια του ξηραντήρα. Η μέση λογαριθμική διαφορά θερμοκρασίας υπολογίζεται με βάση τις θερμοκρασίες ξηρού θερμομέτρου εισόδου και εξόδου του αέρα ξήρανσης από τον ξηραντήρα και από τη θερμοκρασία υγρού θερμομέτρου εξόδου του αέρα ξήρανσης.

Από τους υπολογισμούς τελικά προκύπτει επιφάνεια ξήρανσης $A_{drying} = 2027 mm^2$ και μήκος L_d= 118m. Ο λόγος μήκους προς διάμετρο προκύπτει L_d/D_d=22.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι ο Timmerhaus δίνει αποδεκτό εύρος για τον λόγο μήκος προς διάμετρο ξηραντήρα μεταξύ 4 και 6. Για δυναμικότητα 750 τόνων ανά ημέρα ή θα χρειαστεί ξηραντήρας ειδικής κατασκευής (με λόγο μήκους προς διάμετρο μεγαλύτερο από 6 ή με διάμετρο μεγαλύτερη από 3 μέτρα) ή θα χρησιμοποιηθούν τέσσερις ξηραντήρες σε παράλληλη σύνδεση εντός των προδιαγραφών που δίνει ο Timmerhaus. Θεωρήθηκε ότι και οι δύο επιλογές οδηγούν στο ίδιο τελικό κόστος.

Μετά από τον ξηραντήρα, πρέπει να υπολογιστούν τα μεγέθη του εναλλάκτη θερμότητας. Πρόκειται για εναλλάκτη θερμότητας αερίου-αερίου (περιστρεφόμενος ανακομιστής) ο οποίος χρησιμοποιεί την αισθητή θερμότητα του αερίου σύνθεσης (ψύξη) την οποία μεταβιβάζει στον αέρα ξήρανσης (θέρμανση). Ο εναλλάκτης θερμότητας θεωρήθηκε ότι έχει συνολικό συντελεστή μεταφοράς θερμότητας ίσο με 0,1 kJ/s m² K.

Καταρχήν τίθεται θερμοκρασία εξόδου του αέρα ξήρανσης από τον εναλλάκτη θερμότητας ίση με τη θερμοκρασία εισόδου του αέρα στον ξηραντήρα (T₄). Η αισθητή θερμότητα του αερίου σύνθεσης αντιστοιχεί στην ελάττωση της θερμοκρασίας του από τους 1273 Κ (θερμοκρασία αεριοποίησης) στους 773 Κ και υπολογίζεται αφού η μαζική παροχή του αερίου σύνθεσης είναι γνωστή. Επιπλέον ο αέρας ξήρανσης εισέρχεται στον εναλλάκτη στους 25 °C.

Η μαζική παροχή του αερίου σύνθεσης είναι 7.5 kg/s, η μέση ειδική θερμότητα αερίου σύνθεσης 36.265 (kJ/kmol/K) και 1.782 (kJ/kg/K), το μοριακό βάρος του αερίου σύνθεσης είναι 20.356.

Για τον υπολογισμό της επιφάνειας του εναλλάκτη χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του συντελεστή απόδοσης. Υπολογίστηκε η μέγιστη τιμή μεταφερόμενης ενέργειας η οποία διορθώθηκε με το συντελεστή απόδοσης. Ο συντελεστής απόδοσης εξαρτάται από τις θερμοκρασίες στα άκρα του εναλλάκτη και υπολογίζεται ως εξής:

E = (T2 - T3)/(T2 - To) για m_air · Cp_air < m_syngas · Cp_syngas E = (T4 - T3)/(T2 - To) για m_air · Cp_air > m_syngas · Cp_syngas

Με γνωστές όλες τις θερμοκρασίες στα άκρα του εναλλάκτη υπολογίζεται η μέση λογαριθμική θερμοκρασιακή διαφορά και έπειτα η απαιτούμενη επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας. Ύστερα από υπολογισμούς προκύπτει επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας 102 m².

4.1.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ

Τα μεγέθη του αντιδραστήρα που απαιτούν διαστασιολόγηση είναι ο όγκος του και η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας στους πυρσούς.

Η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας έχει ήδη υπολογιστεί από την ενεργειακή βελτιστοποίηση με την παραδοχή ότι οι πυρσοί έχουν απόδοση 85%. Αυτό που μένει να οριστεί είναι η εισερχόμενη ηλεκτρική ενέργεια ανά πυρσό και άρα ο αριθμός των πυρσών που απαιτούνται για τη διεργασία. Η εταιρία Phoenix Solutions Co, η οποία είναι κατασκευαστής πυρσών στην Αμερική, ορίζει ότι ο κάθε πυρσός θα έχει τιμή εισερχόμενης ηλεκτρικής ισχύος ίση με 1.2 MW. Ο απαιτούμενος αριθμός πυρσών είναι 3, για κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας 3.3 MW.

Η διαστασιολόγηση του δοχείου αντίδρασης θα γίνει μέσω του όγκου του αερίου σύνθεσης. Ο συνολικός όγκος παραγόμενου αερίου σύνθεσης υπολογίζεται από το θερμοδυναμικό μοντέλο μέσω της καταστατικής εξίσωσης των τέλειων αερίων (πίεση 1 atm, θερμοκρασία 1273 K). Λαμβάνοντας υπόψη ότι για την επίτευξη ισορροπίας στον αντιδραστήρα απαιτείται χρόνος παραμονής του αερίου μεταξύ 2 και 4 δευτερόλεπτα θεωρήθηκε ότι ο χρόνος παραμονής είναι η μέση τιμή του εύρους (3 sec). Άρα ο απαιτούμενος όγκος για την επεξεργασία του αερίου είναι 3 φορές μεγαλύτερος από την ποσότητα αερίου σύνθεσης που παράγεται ανά δευτερόλεπτο. Ο όγκος αυτός αυξάνεται κατά 50% για να προσομοιώσει και το χώρο που χρειάζεται για την τήξη και υαλοποίηση του ανόργανου υλικού. Παρόλο που το ανόργανο τηγμένο υλικό καταλαμβάνει πολύ μικρότερο όγκο σε σχέση με το αέριο σύνθεσης, η αύξηση αυτή θεωρήθηκε επειδή απαιτεί μεγάλο χρόνος παραμονής.

Ο Όγκος του αερίου σύνθεσης στη θερμοκρασία αεριοποίησης είναι 38.7m³. Ο Όγκος του αντιδραστήρα υπολογίζεται σύμφωνα με τα παραπάνω 233m³, με διάμετρο 5m και ύψος 12m.

4.1.3 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ

Τα συστήματα καθαρισμού δεν χρειάζονται διαστασιολόγηση επειδή τα οικονομικά δεδομένα, τα οποία αντλήθηκαν από το βιβλίο «Gasification technologies, a primer for engineers and scientists» του Nicholas P. Cheremisinoff και του A. John Rezaiyan, δίνονται ανά κανονικό μέτρο αερίου σύνθεσης. Τα κανονικά κυβικά μέτρα αερίου σύνθεσης μπορούν να υπολογιστούν από το θερμοδυναμικό μοντέλο. Ο κανονικός όγκος του αερίου σύνθεσης είναι 8.2m³. Στον παρακάτω πίνακα είναι συγκεντρωμένα τα εύρη πάγιου κόστους εγκατάστασης και ετήσιου λειτουργικού κόστους για τα συστήματα καθαρισμού. Τα κόστη δίνονται σε δολάρια του 1995 άρα αυτά μετατρέπονται σε ευρώ και αναπροσαρμόζονται χρονικά στο 2018.

Από τα εύρη τιμών που δίνονται για τα κόστη επιλέχθηκαν τα άνω όρια. Αυτό έγινε καταρχήν για να μελετηθεί το χειρότερο σενάριο (σύμφωνα με τα δοσμένα δεδομένα). Επιπλέον, αναφέρεται ότι σε διεργασίες υψηλών παροχών και υψηλών συγκεντρώσεων σε ακαθαρσίες το κόστος είναι χαμηλότερο σε σχέση με διεργασίες χαμηλών συγκεντρώσεων και χαμηλών παροχών.

Σύστημα καθαρισμού	Πάγιο κόστος εγκατάστασης (\$1995/Nm3)	Ετήσιο λειτουργικό κόστος (\$1995/Nm3)
Κυκλώνας	4200-5100	1600-27000
Venturi scrubber	6700 - 59000	8700 – 250000
Water quench	6700 - 59000	8700 – 250000
Wet electrostatic precipitator	65000 - 400000	15000 – 25000
Packed bed scrubber	22500 - 120000	33500 - 153000
Impingement- Plate/Tray Tower Scrubbers	4500 - 25000	5200 - 148000

4.1.4 ΜΗΧΑΝΕΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΚΑΥΣΗΣ

Η διαστασιολόγηση των μηχανών εσωτερικής καύσης έχει ήδη γίνει αφού έχει υπολογιστεί η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια από την εκμετάλλευση του αερίου σύνθεσης με μηχανές αερίου οι οποίες έχουν ηλεκτρική απόδοση 40%. Αυτό που μένει να αποφασιστεί είναι η δυναμικότητα κάθε μηχανής και άρα ο αριθμός των μηχανών για να καλύψουν την συνολικά παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια. Τυπικό εύρος δυναμικότητας τέτοιων μηχανών είναι από 100 KW ως 3 MW και δίνεται από την εταιρία Jenbacher.

4.1.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΑΣΤΑΣΙΟΛΟΓΗΣΗΣ

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα αποτελέσματα της διαστασιολόγησης του εξοπλισμού:

Εξοπλισμός	Διαστασιολόγηση	Μονάδα Μέτρησης
Ξηραντήρας	4 x 507	m²
Εναλλάκτης Θερμότητας	102	m²
Δοχείο Αντίδρασης	233	m³
Πυρσοί	3 x 1.2	MW
Συστήματα καθαρισμού	8.2 syngas	m ³
MEK	10 x 3	MW

4.2. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΠΑΓΙΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Οι δαπάνες για την ανέγερση μιας μονάδας περιλαμβάνουν την αγορά και διαμόρφωση του χώρου (οικοπέδου), την αγορά και εγκατάσταση του εξοπλισμού, την κατασκευή βοηθητικών εγκαταστάσεων και εγκαταστάσεων παραγωγής βοηθητικών παροχών, την κατασκευή του συστήματος σωληνώσεων, εγκατάστασης συστημάτων ρύθμισης και του λοιπού ηλεκτρολογικού εξοπλισμού. Τα παραπάνω στοιχεία συνθέτουν το *άμεσο κόστος* του πάγιου κεφαλαίου. Το *έμμεσο κόστος* του πάγιου κεφαλαίου αποτελείται από το κόστος που σχετίζεται με τη μελέτη και με την επίβλεψη κατασκευής της παραγωγικής μονάδας, το κόστος που σχετίζεται με την καθαυτό κατασκευή της μονάδας και τη δέσμευση κεφαλαίων για την αντιμετώπιση απρόβλεπτων αναγκών.

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν μερικές προσεγγιστικές μέθοδοι για τον υπολογισμό του κόστους του πάγιου κεφαλαίου, οι οποίες είναι κατάλληλες για τα προκαταρκτικά στάδια σχεδιασμού της μονάδας ή την αποτίμηση και σύγκριση εναλλακτικών επενδυτικών σχεδίων διότι εμπεριέχουν σημαντική αβεβαιότητα ως προς την εκτίμηση του πάγιου κόστους, η οποία μπορεί να είναι της τάξης του 30-40%. Η βελτίωση της ακρίβειας απαιτεί την λήψη στοιχείων κόστους από τους προμηθευτές του σχετικού εξοπλισμού και τις κατασκευαστικές εταιρείες.

Το κόστος του εξοπλισμού εκτιμάται στηριζόμενο στο μεθοδολογικό διάγραμμα ροής της παραγωγικής μονάδας. Από το διάγραμμα αντλούνται οι πληροφορίες για τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας έτσι ώστε να είναι γνωστές οι συνθήκες και οι συστάσεις σε όλα τα σημεία του διαγράμματος ροής. Σε αυτή την περίπτωση είναι δυνατή η διαστασιολόγηση του εξοπλισμού και η επιλογή των καταλληλότερων υλικών κατασκευής.

4.2.1 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΚΟΣΤΟΥΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ

Η αξία του εξοπλισμού δίνεται σε διαφορετική χρονική περίοδο. Προκειμένου να εκφραστούν οι διαφορετικές χρηματικές αξίες σε διαφορετική χρονική περίοδο χρησιμοποιούμε δείκτες οι οποίοι εκφράζουν το σχετικό μέσο κόστος του εξοπλισμού ως προς κάποια δεδομένη χρονική στιγμή αναφοράς. Ο δείκτης Chemical Engineering Plant cost Index (CE ή CEPCI) χρησιμοποιείται σήμερα σχεδόν καθολικά και η εξέλιξη της τιμής του παρουσιάζεται στον παρακάτω Πίνακα. Περισσότερο πρόσφατες τιμές δημοσιεύονται στο μηνιαίο περιοδικό Chemical Engineering. Παρατηρούμε τις σημαντικές μεταβολές που εμφάνισε το δείκτης CEPCI τις περιόδους 1973-1982 και 2003-2008 ενώ ήταν μικρή και προβλεπόμενη η μεταβολή του τις περιόδους 1965-1972 και 1983-2002. Πρόσφατα (2008-2018) παρουσιάζει σημαντικές αυξομειώσεις.

Έτος	CE														
1965	104.2	1972	137.2	1979	238.7	1986	318.5	1993	359.2	2000	394.1	2007	525.4	2014	576.1
1966	107.2	1973	144.1	1980	261.2	1987	323.8	1994	368.1	2001	394.3	2008	575.4	2015	576.7
1967	109.7	1974	165.4	1981	297.0	1988	342.5	1995	381.1	2002	395.6	2009	521.9	2016	541.7
1968	113.6	1975	182.4	1982	314.0	1989	355	1996	381.7	2003	402.0	2010	550.8	2017	567.5
1969	119.0	1976	192.1	1983	316.9	1990	357.6	1997	386.5	2004	444.2	2011	585.7	2018	591.3
1970	125.7	1977	204.1	1984	322.7	1991	361.3	1998	389.5	2005	468.2	2012	584.6		
1971	132.2	1978	218.8	1985	325.3	1992	358.2	1999	390.6	2006	499.6	2013	567.3		

4.2.1.1 ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΞΗΡΑΝΤΗΡΑ

Ανοιγμένο κόστος ξηραντήρα ($/m^2$): 5000

Οικονομία κλίμα
κας:
 $\mathbf{n}_{\mathrm{e}_{\mathrm{dryer}}} = \! 0.85$

Κόστος ξηραντήρα:

 C_{P} (\$@2003) = 5000 \cdot 507^{0.85} = 9.96 \cdot 10⁵

Συνολικά θα χρειαστούν τέσσερις ξηραντήρες οπότε το συνολικό κόστος είναι:

 $C_{P}(\$@2003) = 3.98 \cdot 10^{6}$ $C_{P}(\$@2018) = \frac{CEPCI_{2018}}{CEPCI_{2003}} \cdot C_{P}(\$@2003) = \frac{591.3}{402.0} \cdot 3.98 \cdot 10^{6} = 5.86M \$@2018$

4.2.1.2 ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΕΝΑΛΛΑΚΤΗ

Ανοιγμένο κόστος εναλλάκτη (\$/m²): 10000 Οικονομία κλίμακας: n_{edyer} =0.60 Συντελεστής υλικού: f_{HE} =0.60 · 20=12 Κόστος εναλλάκτη: C_{p} (\$@2003) = 12 · 10000 · 102^{0.60} =1.92 · 10⁶ C_{p} (\$@2018) = $\frac{CEPCI_{2018}}{CEPCI_{2003}} \cdot C_{p}$ (\$@2003) = $\frac{591.3}{402.0} \cdot 1.92 \cdot 10^{6}$ = 2.83M\$@2018

4.2.1.3 ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ-ΠΥΡΣΩΝ

Μοναδιαίο κόστος δοχείου αντίδρασης (\$/m³): 50000 Οικονομία κλίμακας: n_{vessel}=0.70 Συντελεστής υλικού: f_{material}=0.60 · 20=12 Κόστος δοχείου αντίδρασης: C_p (\$@2018) = 12 · 50000 · 233^{0.70} = 2.72 · 10⁷ = 27.2M\$@2018

Μοναδιαίο κόστος πυρσού πλάσματος ισχύος 1.2MW: 1275000 Συνολικό κόστος: C_p (\$@ 2018) = 1275000 · 3 = 3.83M\$@2018

4.2.1.4 ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ

Α. ΚΥΚΛΩΝΑΣ

Μοναδιαίο κόστος κυκλώνα ($/m^3$): 5100

Οικονομία κλίμακας: n=0.70

Συντελεστής υλικού: f_material= $0.60 \cdot 20=12$

Κόστος κυκλώνα:

 C_{P} (\$@1995) = 12.5100.8.2^{0.70} = 2.67.10⁵

$$C_{P}(\$@2018) = \frac{CEPCI_{2018}}{CEPCI_{1995}} \cdot C_{P}(\$@1995) = \frac{591.3}{381.1} \cdot 2.67 \cdot 10^{5} = 0.41M \$@2018$$

B. Water quench

Μοναδιαίο κόστος (\$/m³): 59000

Κόστος:

 C_{P} (\$@1995) = 59000 · 8.2 = 4.84 · 10⁵

$$C_{P}(\$@2018) = \frac{CEPCI_{2018}}{CEPCI_{1995}} \cdot C_{P}(\$@1995) = \frac{591.3}{381.1} \cdot 4.84 \cdot 10^{5} = 0.75M\$@2018$$

Γ. Venturi Scrubber

Μοναδιαίο κόστος (\$/m³): 59000

Κόστος:

 C_{P} (\$@1995) = 59000 · 8.2 = 4.84 · 10⁵

$$C_{P}(\$@2018) = \frac{CEPCI_{2018}}{CEPCI_{1995}} \cdot C_{P}(\$@1995) = \frac{591.3}{381.1} \cdot 4.84 \cdot 10^{5} = 0.75\text{M}\$@2018$$

 Δ . Wet electrostatic precipitators

Μοναδιαίο κόστος ($/m^3$): 600000

Κόστος:

$$C_P(\$@1995) = 600000 \cdot 8.2 = 4.92 \cdot 10^6$$

$$C_{P}(\$@2018) = \frac{CEPCI_{2018}}{CEPCI_{1995}} \cdot C_{P}(\$@1995) = \frac{591.3}{381.1} \cdot 4.92 \cdot 10^{6} = 7.63 \text{M} \$@2018$$

E. Acid gas removal (HCl) - Packed bed scrubber:

Μοναδιαίο κόστος (\$/m³): 120000

Κόστος:

 C_{P} (\$@1995) = 120000 · 8.2 = 9.84 · 10⁵

$$C_{P}(\$@2018) = \frac{CEPCI_{2018}}{CEPCI_{1995}} \cdot C_{P}(\$@1995) = \frac{591.3}{381.1} \cdot 9.84 \cdot 10^{5} = 1.53M \$@2018$$

 $\Sigma T. H_2 S$ absorbtion

Μοναδιαίο κόστος κλίνης ($/m^3$): 25000

Κόστος:

$$C_{P}(\$@1995) = 25000 \cdot 8.2 = 2.05 \cdot 10^{5}$$

$$C_{P}(\$@2018) = \frac{CEPCI_{2018}}{CEPCI_{1995}} \cdot C_{P}(\$@1995) = \frac{591.3}{381.1} \cdot 2.05 \cdot 10^{5} = 0.32M \$@2018$$

Το συνολικό κόστος του συστήματος καθαρισμού ανέρχεται σε 11.4M\$@2018.

4.2.1.5 ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Ανηγμένο κόστος συστήματος ηλεκτροπαραγωγής (\$/335kW): 1000000 Κόστος για μια ΜΕΚ:

 C_{P} (\$@ 2018) = $\left(\frac{3000}{335}\right)^{0.7} \cdot 10^{6}$ = 4.64M\$@2018 Συνολικό κόστος για 10 MEK: C_{P} (\$@ 2018) = 46.40M\$@2018

4.2.1.6 ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΕΓΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ

Το συνολικό κόστος εγκατεστημένου εξοπλισμού που προκύπτει εκτιμάται σε:

 C_{BM} (\$@2018) = 97.52M\$@2018

Παρακάτω ακολουθεί μια διαγραμματική απεικόνιση της κατανομής του κόστους του βασικού εξοπλισμού της μονάδας αεριοποίησης πλάσματος.



Διάγραμμα 31 Κατανομή του κόστους του βασικού εξοπλισμού της μονάδας αεριοποίησης πλάσματος.

4.2.2 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΚΟΣΤΟΥΣ ΠΑΓΙΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

Τα στοιχεία που παρουσιάστηκαν παραπάνω μπορούν να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να εκτιμηθεί το κόστος του εγκατεστημένου εξοπλισμού, το οποίο αποτελεί μέρος του κόστους πάγιου κεφαλαίου FCI (fixed capital investment).

Το κόστος παγίου κεφαλαίου μπορεί να αναλυθεί στα επιμέρους κόστη όπως φαίνεται στον παρακάτω Πίνακα. Στο πίνακα αυτό δίνονται επίσης τα ποσοστά του κάθε στοιχείου κόστους σε σχέση τόσο με το κόστος πάγιου κεφαλαίου (FCI) όσο και με το κόστος αγοράς του εξοπλισμού (C_p).

Αξίζει να σημειωθεί στο σημείο αυτό ότι το κόστος του εγκατεστημένου εξοπλισμού αποτελεί σημαντικό μέρος του FCI. Εάν το κόστος του εγκατεστημένου εξοπλισμού είναι γνωστό τότε αρκεί να προστεθεί το άμεσο κόστος των offsite εγκαταστάσεων (Α.2), το κόστος αμοιβής του εργολάβου (Β.1,Β.2) και τα απρόβλεπτα (Β.3) για να υπολογιστεί το FCI.

tov kepadatov (FCI)	A) Αμεσο κόστος (DC) 2) Offsite 1) Onsite		 Α.1.α. Προμήθεια εξοπλισμού Α.1.β. Εγκατάσταση Εξοπλ. Α.1.γ. Αυτόματος έλεγχος & όργανα Α.1.δ. Σωληνώσεις Α.1.ε. Ηλεκτρολογικός εξοπλισμός Α.2.α. Κτίρια Α.2.β. Βελτίωση οικοπέδου & Εγκατ. Βοηθητικών παροχών 	70-85 % FCI	Cp 25-55% Cp 6-30% Cp 10-80% Cp 10-40% Cp 10-70% Cp 40-100% Cp
Κόστος Πάγ	Β) Έμμεσο	кóσтоς 2 (IC)	 Α.2.γ. Οικόπεδο Β.1 Μελέτη και επίβλεψη Β.2 Έξοδα ανεγέρσεως & αμοιβή εργολάβου Β.3 Απρόβλεπτα 	15-30 % FCI	4-8% C _p 5-15% DC 6-30% DC 5-15% FCI

Το κόστος πάγιου κεφαλαίου για τη διεργασία λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω εκτιμάται:

 $FCI = 1.2C_{BM} + 0.15FCI$ FCI = 137.68M\$

4.3. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Η βιωσιμότητα του επενδυτικού σχεδίου που αφορά στην κατασκευή της παραγωγικής μονάδας εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το συνολικό κόστος παραγωγής. Έτσι, η αξιόπιστη εκτίμηση του κόστους αυτού είναι καθοριστικής σημασίας για την έγκριση ή απόρριψη του επενδυτικού σχεδίου και στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται μια προσεγγιστική μέθοδος για την εκτίμησή του.

4.3.1 ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Τα συστατικά στοιχεία του συνολικού κόστους παραγωγής ή συνολικού κόστους προϊόντος (total product cost ή TPC) παρουσιάζονται συνοπτικά στον παρακάτω Πίνακα.

<u> </u>						
			Πρώτες Υλες	C_{RM}		
			Βοηθητικές Παροχές	C_{UT}		
		- 6	Άμεση Εργασία	COL		
		ğĂ	Επεζεργασία Αποβλήτων	C_{WT}		
	ر. در	and k	Επίβλεψη Άμεσης Εργασίας	0.15 Col		
	6	ý, ľ	Συντήρηση & Επισκευές	0.06 FCI		
E C	oín	Ϋ́ Ϋ́	Προμήθειες Λειτουργίας	0.01 FCI		
E	10 10		Κόστος Εργαστηρίου	0.15 Col		
S	X G		Δικαιώματα Ευρεσιτεγνίας	0.03 TPC		
ÓV1	- En					
poï	Bto		$DC = C_{RM} + C_{UT} + C_{WT} + 1.3C_{OL} + 0.07FCI + 0.03TPC$			
β	. S	4 2	Απόσβεση	0.10 FCI		
210	6	Σταθ Ρά Κόσ	pá cog	Φόροι	0.03 FCI	
Ķ,	Ň.		Ασφάλιση	0.01 FCI		
,	÷		· · ·			
γn				FC=0.14 FCI		
DV0			Επιβαρύνσεις	0.10 TPC		
				ή 0.7 <i>C_{OL}</i> +0.04 <i>FCI</i>		
			Διοικητικά έξοδα	0.04 TPC		
		ν. οδα		ή 0.18C _{OL} +0.01FCI		
		1 v v	Πωλήσεις και διανομή	0.10 TPC		
		цĘ	Έρευνα & Ανάπτυζη	0.05 TPC		

Το συνολικό κόστος παραγωγής μπορεί να αναλυθεί στις ακόλουθες κατηγορίες:

- άμεσα κόστη (direct cost ή DC)
- πάγιες δαπάνες ή σταθερά κόστη (fixed charges ή FC)
- γενικά έξοδα (general expenses ή GE)

Τα άμεσα κόστη είναι τα κόστη τα οποία εξαρτώνται άμεσα από το ύψος παραγωγής (δυναμικότητα, production rate) με χαρακτηριστικότερο το κόστος των πρώτων υλών. Οι πάγιες δαπάνες σχετίζονται με τα κόστη τα οποία είναι σχεδόν ανεξάρτητα από το ύψος παραγωγής. Τα άμεσα κόστη και οι πάγιες δαπάνες συχνά αναφέρονται ως κόστος βιομηχανοποίησης (manufacturing cost) ή κόστος λειτουργίας/παραγωγής (operating ή production cost). Το κόστος βιομηχανοποίησης μπορεί να διαιρεθεί και σε μεταβλητό ή σταθερό κόστος. Επιπρόσθετα, έξοδα που προέρχονται από τα τμήματα πωλήσεων και έρευνας και ανάπτυξης καθώς και τα διοικητικά έξοδα αποτελούν τα γενικά έξοδα της παραγωγικής διεργασίας. Χαρακτηριστικά έξοδα της τελευταίας κατηγορίας είναι αυτό των εγκαταστάσεων ψυχαγωγίας των εργαζομένων (εστιατόρια, αναψυκτήρια) καθώς και τω ιατρικών υπηρεσιών. Ο ακριβής υπολογισμός του TPC είναι ιδιαίτερα δυσχερής και τα μεγαλύτερα σφάλματα συνήθως προκύπτουν από την παράβλεψη κάποιων στοιχείων.

Προσεγγιστικές μέθοδοι υπολογισμού βασίζονται στο κόστος πάγιου κεφαλαίου (FCI), στο κόστος πρώτων υλών (CRM), στο κόστος των βοηθητικών παροχών (CUT) και στο κόστος επεξεργασίας των αποβλήτων (CWT) με τη χρησιμοποίηση κατάλληλων συντελεστών. Τα τέσσερα αυτά στοιχεία αποτελούν την βάση του προσεγγιστικού υπολογισμού του TPC.

Το κόστος των πρώτων υλών αποτελεί, συνήθως, το σημαντικότερο μέρος του συνολικού κόστους παραγωγής. Η ποσότητα των πρώτων υλών η οποία απαιτείται για την επίτευξη συγκεκριμένου ύψους παραγωγής μπορεί να εκτιμηθεί με ακρίβεια από τα ισοζύγια μάζας της διεργασίας. Στη συνέχεια προκειμένου να εκτιμηθεί το κόστος των πρώτων υλών απαιτείται η γνώση της τιμής αγοράς ανά μονάδα των πρώτων υλών.

Η κατανάλωση βοηθητικών παροχών (ηλεκτρική ενέργεια, αέρας κλπ) μπορεί επίσης να εκτιμηθεί με βάση τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας της διεργασίας με ικανοποιητική ακρίβεια. Το κόστος ανά μονάδα βοηθητικής παροχής, ωστόσο, μπορεί να είναι δύσκολο να εκτιμηθεί αξιόπιστα. Για προκαταρκτικές εκτιμήσεις χρησιμοποιούνται αντιπροσωπευτικές τιμές κόστους για κάθε τύπο παροχής. Παρόμοια σχόλια μπορούν να γίνουν και για τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων.

Η άμεση εργασία μπορεί να είναι ειδικευμένη ή ανειδίκευτη εργασία. Η εκτίμηση των αναγκών σε προσωπικό είναι εξαιρετικά δύσκολη και θα πρέπει να βασίζεται στην εμπειρία και σε ιστορικά στοιχεία παρόμοιων εταιρειών. Η χρήση εξισώσεων έχει αποδειχτεί αρκετά ανακριβής στο παρελθόν μια και η εκτίμηση των απαιτήσεων σε προσωπικό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από παράγοντες οι οποίοι είναι δύσκολο να ποσοτικοποιηθούν (φιλοσοφία εταιρείας, τεχνογνωσία, βαθμό αυτοματισμού και τεχνολογικές εξελίξεις, πολυπλοκότητα, προδιαγραφές ποιότητας τελικού προϊόντος), τον τύπο (ασυνεχής, συνεχής ή συνδυασμός) της διεργασίας και την υιοθέτηση κλασσικής ή νέας τεχνολογίας. Για την προκαταρκτική εκτίμηση των απαιτήσεων σε άμεση εργασία έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι στη βιβλιογραφία.

4.3.2 ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Με βάση τα παραπάνω στοιχεία μπορεί να προταθεί ένα απλό μοντέλο για την εκτίμηση του συνολικού κόστους παραγωγής. Τα άμεσα κόστη μπορούν να υπολογιστούν από τη σχέση, $DC = C_{RM} + C_{UT} + C_{WT} + 1.3C_{OL} + 0.07FCI + 0.03TPC$

ενώ οι σταθερές δαπάνες και οι επιβαρύνσεις από τη σχέση,

FC=0.14FCI+0.10TPC=0.14FCI+0.07C₀₁+0.04FCI

Τέλος, για τα γενικά έξοδα ισχύει προσεγγιστικά,

 $GE = 0.19TPC = 0.15TPC + 0.18C_{OL} + 0.01FCI$

Έτσι, το συνολικό κόστος παραγωγής μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση, $TPC = DC + FC + GE = C_{RM} + C_{UT} + C_{WT} + 2.18C_{OL} + 0.26FCI + 0.18TPC$ $\dot{\eta}$ $TPC = 1.22(C_{RM} + C_{UT} + C_{WT}) + 2.66C_{OL} + 0.295FCI$

Εάν δεν ληφθούν υπόψη οι αποσβέσεις τότε:

 $TPC = 1.22(C_{RM} + C_{UT} + C_{WT}) + 2.66C_{OL} + 0.195FCI$

4.3.2.1 ΚΟΣΤΟΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

Η διαθέσιμη πρώτη ύλη είναι 750 tn/day Αστικών Στερεών Αποβλήτων. Θεωρείται πως το κόστος ανά μονάδα πρώτης ύλης είναι μηδενικό. Επομένως το συνολικό κόστος της πρώτης ύλης θα είναι C_{RM}=0\$.

4.3.2.2 ΚΟΣΤΟΣ ΒΟΗΘΗΤΙΚΩΝ ΠΑΡΟΧΩΝ

Μέρος της παραγόμενης θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας θα χρησιμοποιηθεί στη μονάδα για ιδιοκατανάλωση στις λειτουργικές κατεργασίες. Επόμενος το κόστος των βοηθητικών παροχών είναι μηδενικό Cut=0\$.

4.3.2.3 ΚΟΣΤΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Περιλαμβάνονται τα κόστη των συστημάτων καθαρισμού όπως δίνονται από το βιβλίο Gasification Technologies, A Primer for Engineers and Scientists. Και στη περίπτωση του κόστους λειτουργίας του εκάστοτε συστήματος καθαρισμού χρησιμοποιήθηκε το άνω όριο εύρους τιμών που δίνεται από το προαναφερθέν βιβλίο. Τα λειτουργικά κόστη δίνονται ανά έτος και ανά κανονικό κυβικό μέτρο αερίου σύνθεσης.

Σύστημα καθαρισμού	Ετήσιο λειτουργικό κόστος (\$1995/Nm3)
Κυκλώνας	1600-27000
Venturi scrubber	8700 – 250000
Water quench	8700 – 250000
Wet electrostatic precipitator	15000 – 25000
Packed bed scrubber	33500 - 153000
Impingement- Plate/Tray Tower Scrubbers	5200 - 148000

Α. ΚΥΚΛΩΝΑΣ C_{wr} (\$@1995) = 27000 · 8.2 = 2.21 · 10⁵ $C_{WT}(\$@2018) = \frac{CEPCI_{2018}}{CEPCI_{1005}} \cdot C_{WT}(\$@1995) = \frac{591.3}{381.1} \cdot 2.21 \cdot 10^5 = 0.34 \text{M} \$@2018$ B. Water quench C_{WT} (\$@1995) = 250000 · 8.2 = 2.05 · 10⁶ $C_{WT}(\$@2018) = \frac{CEPCI_{2018}}{CEPCI_{2018}} \cdot C_{WT}(\$@1995) = \frac{591.3}{381.1} \cdot 2.05 \cdot 10^6 = 3.18M\$@2018$ Γ. Venturi Scrubber C_{WT} (\$@1995) = 250000 · 8.2 = 2.05 · 10⁶ $C_{WT}(\$@2018) = \frac{CEPCI_{2018}}{CEPCI_{1005}} \cdot C_{WT}(\$@1995) = \frac{591.3}{381.1} \cdot 2.05 \cdot 10^{6} = 3.18M\$@2018$ Δ . Wet electrostatic precipitators C_{WT} (\$@1995) = 25000 · 8.2=2.05 · 10⁵ $C_{WT}(\$@2018) = \frac{CEPCI_{2018}}{CEPCI_{1005}} \cdot C_{WT}(\$@1995) = \frac{591.3}{381.1} \cdot 2.05 \cdot 10^5 = 0.32 \text{M} \$@2018$ E. Acid gas removal (HCl) - Packed bed scrubber: C_{wr} (\$@1995) = 153000 · 8.2 = 1.25 · 10⁶ $C_{WT}(\$@2018) = \frac{CEPCI_{2018}}{CEPCI_{1995}} \cdot C_{WT}(\$@1995) = \frac{591.3}{381.1} \cdot 1.25 \cdot 10^{6} = 1.95M\$@2018$ ΣT. H₂S absorbtion C_{WT} (\$@1995) = 148000 \cdot 8.2 = 1.21 \cdot 10⁶ $C_{WT}(\$@2018) = \frac{CEPCI_{2018}}{CEPCI_{1005}} \cdot C_{WT}(\$@1995) = \frac{591.3}{381.1} \cdot 1.21 \cdot 10^6 = 1.88M \$@2018$

Το συνολικό κόστος λειτουργίας του συστήματος καθαρισμού ανέρχεται σε 10.85 Μ\$@2018.

4.3.2.4 ΚΟΣΤΟΣ ΑΜΕΣΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Κάθε εργαζόμενος εργάζεται 40 ώρες ανά εβδομάδα και κατά συνέπεια χρειάζονται 4.2 (=7·24/40) εργαζόμενοι για την πλήρη κάλυψη των αναγκών. Ωστόσο, εάν ληφθεί υπόψη η απουσία των εργαζομένων (κανονική άδεια ή ασθένεια) τότε χρειάζονται 4.5 εργαζόμενοι ανά θέση εργασίας. Ο συνολικός αριθμός των εργαζομένων θα πρέπει τότε να πολλαπλασιαστεί με το μέσο (ωριαίο, μηνιαίο ή ετήσιο) κόστος ανά εργαζόμενο έτσι ώστε να ληφθεί υπόψη η επιβάρυνση της άμεσης εργασία στο συνολικό κόστος παραγωγής.

Σύμφωνα με την απαιτούμενη άμεση εργασία ανά μονάδα εξοπλισμού για τα αντιπροσωπευτικά στοιχεία του εξοπλισμού, κατά το βιβλίο του Ulrich (2004), οι εργαζόμενοι ανά βάρδια είναι: N=1 εργαζόμενος / βάρδια.

Σύμφωνα με τα παραπάνω στοιχεία, απαιτείται η πρόσληψη 5 (=στρογγύλευση του 4.5) εργαζόμενοι για να καλύψουν και τις 3 βάρδιες. Ως ετήσια μικτή αμοιβή ενός εργαζομένου θεωρείται η ενδεικτική τιμή των 20,000\$/y.

Το κόστος άμεσης εργασίας είναι Col=0.1M\$@2018.

4.3.3 ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΚΟΣΤΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Το συνολικό κόστος παραγωγής υπολογίζεται τελικά από την εξίσωση,

$$\begin{split} TPC &= 1.22(C_{_{RM}} + C_{_{UT}} + C_{_{WT}}) + 2.66C_{_{OL}} + 0.195FCI \\ TPC &= 1.22 \cdot 10.85 + 2.66 \cdot 0.1 + 0.195 \cdot 137.68 = 40.35M \$ @ 2018 \end{split}$$

Η παραπάνω τιμή αντιστοιχεί σε ανοιγμένο ετήσιο λειτουργικό κόστος ίσο με 147\$ ανά τόνο.

4.4. ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΕΝΔΥΣΗΣ

Σκοπός κάθε επενδυτικού σχεδίου είναι η επίτευξη μέγιστων κερδών από τη δέσμευση των κεφαλαίων της εταιρείας. Κάθε επένδυση συνεπάγεται μια αρχική δαπάνη η οποία επιφέρει στη συνέχεια μια συνεχή (στην ιδανική περίπτωση) ροή εσόδων για ένα πεπερασμένο χρονικό διάστημα.

Προκειμένου να υπολογιστεί κατά πόσο η συγκεκριμένη επένδυση επιφέρει κέρδη ή ζημιές θα πρέπει όλες οι χρηματικές ροές να αναχθούν στο ίδιο χρονικό σημείο για να είναι δυνατή η άθροισή τους. Συνήθης πρακτική είναι η αναγωγή όλων των χρηματικών ροών στην αρχή του επενδυτικού σχεδίου. Το αποτέλεσμα καλείται καθαρή παρούσα αξία (net present value ή NPV) και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\begin{split} NPV &= \sum_{k=0}^{N} \frac{CF_{k}}{(1+i)^{k}} \\ CF_{k} &= \begin{pmatrix} \kappa \alpha \theta \alpha \rho \dot{\alpha} \\ \kappa \dot{\epsilon} \rho \delta \eta \end{pmatrix} + (\alpha \pi \sigma \sigma \beta \dot{\epsilon} \sigma \epsilon i \varsigma) + \begin{pmatrix} \epsilon i \sigma \rho \rho \dot{\epsilon} \varsigma \\ \kappa \epsilon \phi \alpha \lambda \alpha \dot{i} \omega \nu \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \epsilon \kappa \rho \rho \dot{\epsilon} \varsigma \\ \kappa \epsilon \phi \alpha \lambda \alpha \dot{i} \omega \nu \end{pmatrix} - (\chi \rho \epsilon \rho \lambda \dot{\omega} \sigma \alpha \dot{\omega} \nu) \end{split}$$

όπου CF_k είναι η χρηματική ροή που λαμβάνει χώρα στην περίοδο k, N είναι ο συνολικός αριθμός περιόδων και i συμβολίζει τον απαιτούμενο ρυθμό επιστροφής (required rate of return) ή τον ελάχιστο αποδεκτό ρυθμό επιστροφής (minimum attractive rate of return ή MARR). Κάθε σχέδιο το οποίο έχει θετική NPV θα πρέπει να χρηματοδοτηθεί επειδή θα επιφέρει περισσότερα κέρδη από τα αναμενόμενα από την εταιρεία. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ωστόσο, απαιτείται περαιτέρω ανάλυση. Εάν NPV=0 τότε η επένδυση αποδίδει την ελάχιστη αποδεκτή απαιτούμενη απόδοση και θα πρέπει να γίνεται αποδεκτή περιθωριακά. Στην περίπτωση όπου NPV<0, αν και δεν συνεπάγεται αυτόματη απώλεια χρημάτων, η επένδυση μπορεί να επιφέρει κέρδη, τα οποία θα είναι σε κάθε περίπτωση λιγότερα από τα αναμενόμενα αποδεκτά και συνήθως απορρίπτεται.

 $CF_k = [(R-E) - (D+I)] \cdot (1-\Phi) + D \pm ($ ροές κεφαλαίων)

Όπου,

- R: έσοδα
- Ε: έξοδα
- D: αποσβέσεις
- Ι: τόκοι
- Φ : ποσοστό φορολογητέου εισοδηματος

Χρόνος ζωής της εγκατάστασης θεωρούνται τα 20 χρόνια. Ο φορολογικός συντελεστής είναι Φ=30%. Το επιτόκιο δανεισμού i=8%. Επίσης δίνεται ότι D=0.1 FCI. Επιπλέον από οικονομικά εγχειρίδια γνωρίζουμε ότι τα έξοδα είναι το άθροισμα των άμεσων κοστών (DC), των σταθερών κοστών (FC), γενικά έξοδα και διάφορες επιβαρύνσεις.

		Πρώτες Ύλες	C _{RM}				
		Βοηθητικές Παροχές	CUT				
	5	Άμεση Εργασία	COL				
	όα	Επεξεργασία Αποβλήτων	C _{WT}				
	х С Д Х	Επίβλεψη Άμεσης Εργασίας	0.15C _{OL}				
×	D3T	Συντήρηση και Επισκευές	0.06FCI				
то	'n,	Προμήθειες Λειτουργίας	0.01FCI				
NO.		Κόστος Εργαστηρίου	0.15C _{OL}				
POÏ I\$		Δικαιώματα Ευρεσιτεχνίας	0.03TPC				
ETOΣ ΠΙ 10.35 Μ	DC= C _{RM} + C _{UT} + C _{WT} +1.3C _{OL} + 0.07FCI+0.03TPC =21.83 M\$/y						
PC=	ρά	Απόσβεση D	0.1FCI				
IKC T	χθε όστ FC	Φόροι	0.03FCI				
NON	Σti K	Ασφάλιση	0.01FCI				
ΣYN	FC=0.14FCI						
		=19.27 M\$/y					
	δα	Επιβαρύνσεις	0.1TPC				
	έξo	Διοικητικά Έξοδα	0.04TPC				
	лкά	Πωλήσεις και Διανομή	0.1TPC				
	١зJ	Έρευνα και Ανάπτυξη	0.05TPC				
Σύνολο Εξόδων		E=DC+FC+0.29TPC =52.80 M\$/y					

Η ετήσια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας προς πώληση στο δίκτυο είναι,

 $Energy_{sell} = P_{net} \cdot 24 \cdot 365 = 254040 MWh$

Σύμφωνα με το σχέδιο νόμου (2010) σχετικά με τις ΑΠΕ, το 50% της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας από μονάδες θερμικής επεξεργασίας απορριμμάτων θα πωλείται προς 0.08785€/kWh, δηλαδή 101.70 \$/MWh και 0.05€/kWh, δηλαδή 57.88 \$/MWh η υπόλοιπη παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια.

Τα συνολικά έσοδα ετησίως από τις πωλήσεις ηλεκτρικού ρεύματος ανέρχονται σε,

$$R_E = \frac{254040}{2} MWh \cdot 101.70 \frac{\$}{MWh} + \frac{254040}{2} MWh \cdot 57.88 \frac{\$}{MWh} = 20.27 M\$ / y$$

Επιπλέον έσοδα προκύπτουν από τέλη διάθεσης απορριμμάτων. Η τιμή διάθεσης απορριμμάτων είναι 50€/tn, δηλαδή 57,88\$/tn.

$$R_{W} = 750 \frac{tn}{d} \cdot 365 \frac{d}{y} \cdot 57.88 \frac{\$}{tn} = 15.84 M \$ / y$$

Τελικά τα συνολικά ετήσια έσοδα υπολογίζονται σε,

$$R = R_E + R_W = 20.27 + 15.84 = 36.11M$$
 / y

Εξετάζεται το σενάριο χρηματοδότησης της μονάδας κατά 40% και δανεισμού με περίοδο αποπληρωμής δανείου 10 χρόνια και ποσοστό δανειοδότησης ίσο με 40% του κόστους επένδυσης.

- Κόστος Επένδυσης: 178.03 Μ\$ και περιλαμβάνει το κόστος πάγιου κεφαλαίου και το ετήσιο λειτουργικό κόστος για τον πρώτο χρόνο.
- Ύψος Δανεισμού: 71.21 Μ\$, χρεολύσιο 7.12 Μ\$
- Ύψος Επιχορήγησης: 71.21 Μ\$
- Ίδια κεφάλαια: 35.61 M\$

$$NPV = -I \delta i \alpha \, \text{keq} \dot{\alpha} \lambda \alpha i \alpha + \sum_{i=1}^{10} \frac{KTP(i)}{(1+ir)^i} + \sum_{i=11}^{20} \frac{KTP(i)}{(1+ir)^i} \\ = -35.61 - 91.77 - 10.05 = -137.424 \text{M} \$ < 0 \text{ MH BI} \Omega \Sigma \text{IMH E} \Pi \text{E} \Pi \text{E} \Pi \Delta Y \Sigma \text{H}$$

Εξετάζεται το σενάριο όπου το τέλος διάθεσης απορριμμάτων είναι 100€/tn, δηλαδή 115.80\$/tn. Πραγματοποιείται χρηματοδότηση της μονάδας κατά 40% και δανεισμού με περίοδο αποπληρωμής δανείου 10 χρόνια και ποσοστό δανειοδότησης ίσο με 40% του κόστους επένδυσης.

Τότε τα έσοδα από τα τέλη διάθεσης των απορριμμάτων διαμορφώνονται στα,

$$R_{W} = 750 \frac{tn}{d} \cdot 365 \frac{d}{y} \cdot 115.80 \frac{\$}{tn} = 31.70M \$ / y$$

Τελικά τα συνολικά ετήσια έσοδα υπολογίζονται σε,

 $R = R_E + R_W = 20.27 + 31.70 = 52M$ / y

 $NPV = -15ια κεφάλαια + \sum_{i=1}^{10} \frac{KTP(i)}{(1+ir)^i} + \sum_{i=11}^{20} \frac{KTP(i)}{(1+ir)^i} = -35.61 + 8.01 + 27.60 = 0 BIΩΣΙΜΗ ΕΠΕΝΔΥΣΗ$

Στην περίπτωση χρηματοδότησης της μονάδας κατά 50% τότε,

- Ύψος Δανεισμού: 71.21 M\$, χρεολύσιο 7.12 M\$
- Υψος Επιχορήγησης: 89.02 M\$
- Ίδια κεφάλαια: 17.80 M\$

$$\begin{split} NPV &= -\text{Tdia keqálaia} + \ \sum_{i=1}^{10} \frac{KTP(i)}{(1+ir)^i} + \ \sum_{i=11}^{20} \frac{KTP(i)}{(1+ir)^i} \\ &= -17.80 + 8.01 + 27.60 = 17.81 > 0 \ \text{BIWSIMH EPENDAYSH} \end{split}$$

Στο διάγραμμα που ακολουθεί δίνονται οι χρονικά αναπροσαρμοσμένες καθαρές ταμειακές ροές για το τελευταίο σενάριο:



Διάγραμμα 32 Χρονικά αναπροσαρμοσμένες καθαρές ταμειακές ροές για το επενδυτικό σχέδιο που αναπτύχθηκε

4.5. ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Για την κατανόηση των οικονομικών μεγεθών που εμπλέκονται στην διεργασία της αεριοποίησης πλάσματος, ακολουθεί διαγραμματική απεικόνιση οικονομικής παραμετρικής ανάλυσης. Τα μεγέθη που επιλέχθηκαν ως ανεξάρτητες μεταβλητές είναι η τιμή της ηλεκτρικής ενέργειας (για το 50% των παραγόμενων KWh), η τιμή διάθεσης απορριμμάτων ανά τόνο και το ποσοστό επιχορήγησης της επένδυσης. Μελετάται η συμπεριφορά της καθαρής παρούσας αξίας ως προς τη μεταβολή των ανεξάρτητων μεταβλητών.

4.5.1 ΤΙΜΗ ΠΩΛΗΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Η τιμή διάθεσης απορριμμάτων είναι 50€/tn, ενώ εξετάζεται το σενάριο επιχορήγησης 40% ή μη επιχορήγησης.



Διάγραμμα 33 Καθαρή παρούσα αξία συναρτήσει της τιμής πώλησης ηλεκτρικής ενέργειας

4.5.2 TIMH $\Delta IA\Theta E\Sigma H\Sigma$ Apoppimmat ΩN and tono

Η τιμολόγηση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας θα είναι 0.08785€/kWh για το 50% και 0.05€/kWh για το υπόλοιπο 50%, ενώ εξετάζεται το σενάριο επιχορήγησης 40% ή μη επιχορήγησης.



Διάγραμμα 34 Μεταβολή της καθαρής παρούσας αξίας συναρτήσει της τιμής του τέλους διάθεσης απορριμμάτων

4.5.3 ΠΟΣΟΣΤΟ ΕΠΙΧΟΡΗΓΗΣΗΣ ΤΗΣ ΕΠΕΝΔΥΣΗΣ

Η τιμολόγηση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας θα είναι 0.08785€/kWh για το 50% και 0.05€/kWh για το υπόλοιπο 50%, ενώ η τιμή διάθεσης απορριμμάτων είναι 50€/tn.



Διάγραμμα 35 Μεταβολή της καθαρής παρούσας αξίας της επένδυσης συναρτήσει του ποσοστού επιχορήγησης

4.5.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτουν τα εξής χρήσιμα συμπεράσματα:

- Η αποδοτικότητα της επένδυσης επηρεάζεται άμεσα από την τιμή πώλησης της ηλεκτρικής ενέργειας.
- Επίσης σημαντική είναι και η ύπαρξη τέλους διάθεσης απορριμμάτων. Είναι κεντρικής σημασίας καθώς η ύπαρξή του καθιστά την εξεταζόμενη διεργασία εμπορικά βιώσιμη.

Το πρώτο συμπέρασμα που εξάγεται από την οικονομική παραμετρική ανάλυση είναι ότι η τιμή πώλησης της ηλεκτρικής ενέργειας και το τέλος διάθεσης απορριμμάτων είναι αυτά που μπορούν να κάνουν την επένδυση οικονομικά βιώσιμη. Η ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να επιχορηγηθεί αφού η παραγωγή ενέργειας με εκμετάλλευση απορριμμάτων εντάσσεται στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Το τέλος διάθεσης απορριμμάτων είναι σημαντικό να ενσωματωθεί στα έσοδα της μονάδας αεριοποίησης πλάσματος. Από τη μεριά του κράτους το τέλος διάθεσης μπορεί να αντικαταστήσει τα δημοτικά τέλη που πληρώνονται αυτή τη στιγμή σε ΧΥΤΑ. Ένας καλός συνδυασμός επιχορήγησης, τέλους διάθεσης απορριμμάτων και τιμή πώλησης ηλεκτρικής ενέργειας μπορεί να κάνει την επένδυση στην αεριοποίηση πλάσματος ελκυστική, δεν πρέπει όμως να αμελείται το υψηλό κόστος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (1400 \$/kW). Η τιμή αυτή είναι ιδιαίτερα υψηλή συγκρινόμενη τόσο με τις ακριβότερες ανανεώσιμες πηγές ηλεκτρικής ενέργειας (φωτοβολταϊκά – αιολικά) όσο και με τις συμβατικές πηγές (πετρέλαιο – φυσικό αέριο). Αν ενσωματωθεί επιτυχώς το σύστημα συνδυασμένου κύκλου, το οποίο εκτινάσει τη συνολικά παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια, τότε μπορεί η αεριοποίηση πλάσματος να γίνει ανταγωνιστικότερη ως τεχνολογία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το μοντέλο που αναπτύχθηκε στο πλαίσιο της μεταπτυχιακής εργασίας αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την προσομοίωση θερμικής επεξεργασίας και ενεργειακής αξιοποίησης αποβλήτων. Για την εφαρμογή του απαιτείται μια σειρά από δεδομένα εισόδου που χαρακτηρίζουν το τροφοδοτούμενο απόβλητο υλικό. Αυτά είναι η στοιχειακή του ανάλυση, η τιμή της θερμογόνου δύναμης και η συνολική ποσότητα τροφοδοσίας, συμπεριλαμβανομένου και του αρχικού ποσοστού της υγρασίας. Με την είσοδο των παραπάνω δεδομένων του αποβλήτου υλικό και μεταβάλλοντας μία από τις βασικές λειτουργικές παραμέτρους (θερμοκρασία, οξυγόνο, υγρασία, ενέργεια) κρατώντας τις υπόλοιπες τρεις σταθερές, ο χρήστης του μοντέλου μπορεί να λάβει ποσοτικούς υπολογισμούς για: α) τη σύσταση του παραγόμενου αερίου σύνθεσης β) τα ποσά μάζας των συστατικών στην είσοδο και έξοδο του συστήματος γ) τα παραγόμενα ποσά θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας. Επίσης δίνεται η δυνατότητα υπολογισμού της απαιτούμενης θερμικής ενέργειας για την προ-ξήρανση του αποβλήτου υλικού και μεταράλητου της απαιτούμενης και ηλεκτρικής ενέργειας για την προ-ξήρανση του αποβλήτου υλικού κρευμάτων (αέριο σύνθεσης, καυσαέρια) της διεργασίας για το σκοπό αυτό.

Το μοντέλο έχει κάποιους περιορισμούς εφαρμογής που αφορούν κυρίως στη σύσταση του αποβλήτου και τις συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας. Στην περίπτωση που το ανόργανο κλάσμα του αποβλήτου ξεπερνά σε ποσοστό το οργανικό κλάσμα, το μοντέλο δεν δίνει ακριβή αποτελέσματα οπότε σε αυτή τη περίπτωση θα πρέπει να μελετηθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η συμπεριφορά, περιβαλλοντική και κυρίως ενεργειακή του ανόργανου κλάσματος του αποβλήτου κάτω από τις συνθήκες αεριοποίησης πλάσματος. Όσον αφορά τις συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας, αυτές αναφέρονται κυρίως στη θερμοκρασία ισορροπίας και εξόδου του αερίου σύνθεσης από τον αντιδραστήρα πλάσματος. Στην περίπτωση που η θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα πλάσματος αυξηθεί πολύ, τότε θα αυξηθεί πολύ και η θερμοκρασία ισορροπίας της συνολικής αντίδρασης αεριοποίησης οπότε θα υπάρχει μεγαλύτερη ανασφάλεια στον υπολογισμό των θερμοκρασιακά εξαρτώμενων μεγεθών. Επίσης το μοντέλο δεν προβλέπει την παρουσία στερεού άνθρακα στην ισορροπία. Τα υπολείμματα στερεού άνθρακα εμφανίζονται στη σύσταση του αερίου σύνθεσης με τη μορφή σωματιδίων μικρής διαμέτρου και αποτελούν ανεπιθύμητο παραπροϊόν της διεργασίας της αεριοποίησης. Η χρήση του πλάσματος μειώνει σημαντικά την εμφάνιση τέτοιων σωματιδίων χωρίς όμως να μπορεί να την εξαλείψει ολοκληρωτικά αφού τοπικά στον αντιδραστήρα δημιουργούνται συνθήκες πυρόλυσης λόγω της περιορισμένης ποσότητας οξυγόνου που φθάνει στην κορυφή του αντιδραστήρα. Στη πραγματικότητα, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 800 °C ο σχηματισμός στερεών υπολειμμάτων άνθρακα βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία με την οξείδωση τους οδηγώντας έτσι σε απόδοση μετατροπής άνθρακα κοντά στο 99%.

Σχετικά με την επίλυση του συστήματος εξισώσεων που προκύπτει με χρήση του προγράμματος MATLAB, στο συγκεκριμένο πρόβλημα παίζουν ιδιαίτερο ρόλο οι ρυθμίσεις των κριτηρίων τερματισμού για να επιτευχθεί σύγκλιση. Επίσης, η καλή εκλογή του αρχικού σημείου παίζει τον πιο σημαντικό ρόλο. Παρατηρήθηκε ότι για κάποια δοθέντα αρχικά σημεία ο αλγόριθμος δεν εμφάνισε αποτελέσματα και υπήρχαν προβλήματα πρόωρου

τερματισμού του αλγορίθμου λόγω κακής επιλογής του αρχικού σημείου. Αυτό συνέβη διότι το πρόβλημά είναι ιδιαίτερα ευαίσθητο σε μικρές αλλαγές των ανεξάρτητων μεταβλητών. Ιδιαίτερο ρόλο παίζουν και οι ρυθμίσεις των κριτηρίων τερματισμού TolX και TolCon. Από τις επιλογές του αλγορίθμου βελτιστοποίησης, το DiffMinChange επηρεάζει περισσότερο τη σύγκλιση. Σωστή χρήση του είναι σε θέση να αναιρέσει τυχόν ασυνέχειες. Όταν το βήμα επιλεγεί πολύ μικρό, η μείωση της f θα είναι ασήμαντη και ο αλγόριθμος θα πλησιάζει την ελάχιστη τιμή πολύ αργά, ενώ σε περίπτωση που το βήμα είναι πολύ μεγάλο υπάρχει το ενδεχόμενο να επιφέρει την ανάγκη αλλαγής της κατεύθυνσης. Γίνεται αντιληπτό ότι η τιμή του βήματος που θα επιλεγεί θα πρέπει να συνδυάζει ικανοποιητικά την ακρίβεια, την ομαλότητα και την ταχύτητα σύγκλισης της αναζήτησης. Τέλος, όταν τα κριτήρια τερματισμού είναι πολύ αυστηρά, δημιουργούνται αρκετά προβλήματα στη σύγκλιση. Μια καλή λύση προκύπτει από την αξιολόγηση των παραπάνω κριτηρίων.

Από την παραμετρική ανάλυση των βασικών λειτουργικών παραμέτρων, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η επιλογή τιμών για την θερμοκρασία λειτουργίας αλλά τόσο για το οξυγόνο όσο και για την υγρασία είναι καίριας σημασίας και γίνεται με κριτήριο τον τρόπο εκμετάλλευσης του αερίου σύνθεσης.

Από την ενεργειακή αριστοποίηση προσδιορίστηκαν οι τιμές υγρασίας και οξυγόνου, για την περίπτωση της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση μηχανών αερίου. Στην περίπτωση όπου η εισερχόμενη μάζα αποβλήτων ξηραίνεται πριν την είσοδο της στην κάμινο πλάσματος μέχρι ποσοστού υγρασίας 10 %κ.β. και με παροχή καθαρού οξυγόνου ίση με 0,40 kmol ανά kmol ξηρού χωρίς υγρασία απορρίμματος, παράγονται 929,4 KWh καθαρής ενέργεια και καταναλώνονται 104,6 kWh ηλεκτρικής ενέργειας ανά τόνο απορρίμματος.

6. ПАРАРТНМА

6.1. ΠΛΑΙΣΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Οδηγία πλαίσιο 2008/98/ΕΚ για τα απόβλητα:

- Περιορισμό της παραγωγής αποβλήτων & την οργάνωση της διαχείρισής τους (συλλογή, επεξεργασία και διάθεση)
- Μέχρι 2015: Διαλογή τουλάχιστον σε χαρτί γυαλί πλαστικό & μέταλλο
- Μέχρι 2020: Ανάκτηση ΑΣΑ 50% κ.β. & ΑΕΚΚ 70% κ.β.

6.2. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΑΝΑΦΟΡΙΚΑ ΜΕ ΤΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΩΝ ΑΣΑ

Οδηγία 1999/31/ΕΚ για τη ταφή των αποβλήτων

- Μέχρι 2010 μείωση διάθεσης βιοαποδομήσιμων στο 75% (1995)
- Μέχρι 2013 μείωση διάθεσης βιοαποδομήσιμων στο 50% (1995)
- Μέχρι 2020 μείωση διάθεσης βιοαποδομήσιμων στο 35% (1995)

Οδηγία **2009/28/ΕΚ** για προώθηση της χρήσης ΑΠΕ από απόβλητα. Οδηγία **2000/76/ΕΚ** σχετικά με την αποτέφρωση των αποβλήτων.

Αναπτυξιακά, περιβαλλοντικά, κοινωνικά και άλλα κριτήρια τα οποία συνηγορούν στην υλοποίηση του έργου

Το έργο θα οδηγήσει στα ακόλουθα οφέλη,

• Αύξηση του δυναμικού παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και ενίσχυση τοπικών δικτύων.

• Εκμετάλλευση μιας ανανεώσιμης πηγής ενέργειας. Τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από συμβατικά καύσιμα (πετρέλαιο κ.λπ.) θα κάψουν λιγότερους τόνους ισοδύναμου πετρελαίου προς όφελος της εθνικής οικονομίας.

• Μείωση εκπομπών αερίων ρύπων στην ατμόσφαιρα CO2, SO2, SO4, NOX και αιωρούμενων σωματιδίων (τέφρας). Η μείωση συμβάλει στην καταπολέμηση του φαινομένου του θερμοκηπίου, που επιδρά στις κλιματολογικές συνθήκες του πλανήτη.

- Αποκεντρωμένη περιφερειακή ανάπτυξη.
- Απεξάρτηση από εισαγόμενες συμβατικές πηγές ενέργειας.
- Συμμόρφωση με τις επιταγές της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

• Συνεισφορά στην επίτευξη των εθνικών δεσμεύσεων σχετικά με την περαιτέρω διείσδυση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο ενεργειακό ισοζύγιο της χώρας.

• Εξοικονόμηση εθνικών πόρων λόγω της αποφυγής αγοράς δικαιωμάτων ρύπων, μέσω της αποφυγής εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, ή καταβολής των σχετικών προστίμων που προβλέπονται από την Οδηγία 2003/67.

6.3. ΕΠΙΛΥΣΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ, ΣΕ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ MATLAB.

clear all % INPUT PARAMETERS % Solid waste feed rate 750 tn/day % Fsec, Solid waste feed rate (kg/s) % Treactor, Gasification temperature (K) % Tambient, Ambient temperature (K) % P, Gasification pressure (bar) % R, Gas constant (J/mol K)

Fsec=8.681;

Treactor=1273.15; Tambient=298.15; P=1.013; R=8.3145;

% Waste Composition

C_prop=0.27; H_prop=0.037; O_prop=0.162; N_prop=0.007; ASH_prop=0.162; W_prop=0.352; S_prop=0.002; Cl_prop=0.008; Check_Sum= C_prop+ H_prop+ O_prop+ N_prop+ ASH_prop+ W_prop+ S_prop+ Cl_prop ;

% Waste Composition (kg/s)

C= C_prop* Fsec; H =H_prop* Fsec; O= O_prop* Fsec; N= N_prop* Fsec; ASH= ASH_prop* Fsec; water= W_prop* Fsec; S= S_prop* Fsec; Cl= Cl_prop* Fsec;

% DRY WASTE COMPOSITION (kg/s)

DRY=C+H+O+N+ASH+S+Cl; C_dry_prop=C/DRY; H_dry_prop=H/DRY; O_dry_prop=O/DRY; N_dry_prop=N/DRY; ASH_dry_prop=ASH/DRY; S_dry_prop=S/DRY; Cl_dry_prop=Cl/DRY;

% DRY ASH FREE WASTE COMPOSITION (kg/s) DAF=C+H+O+N+S+Cl; C_daf_prop=C/DAF; H_daf_prop=H/DAF; O_daf_prop=O/DAF; N_daf_prop=O/DAF; N_daf_prop=N/DAF; S_daf_prop=S/DAF; Cl_daf_prop=Cl/DAF; Cl_daf_prop+Cl_DAF; Check_Sum= C_daf_prop+ H_daf_prop+ O_daf_prop+ N_daf_prop+ S_daf_prop+ Cl_daf_prop

% Molar Mass of components

C_Mr=12.; H_Mr=1.; O_Mr=16.; N_Mr=14.; S_Mr=32.; Cl_Mr=35.;

% Chemical Formula of waste CxHyOzNwSkClm

x=(C_daf_prop/C_Mr)*(C_Mr/C_daf_prop); y=(H_daf_prop/H_Mr)*(C_Mr/C_daf_prop); z=(O_daf_prop/O_Mr)*(C_Mr/C_daf_prop); w=(N_daf_prop/N_Mr)*(C_Mr/C_daf_prop); k=(S_daf_prop/S_Mr)*(C_Mr/C_daf_prop); m=(Cl_daf_prop/Cl_Mr)*(C_Mr/C_daf_prop); MW_waste=x*C_Mr+y*H_Mr+z*O_Mr+w*N_Mr+k*S_Mr+m*Cl_Mr % DAF_mol, Dry Ash Free waste feed rate (kmol/s) DAF_mol=DAF/MW_waste;

```
% MOISTURE
% DEFINE the use of dryer
% x==1 as received & P= (0 %)
% x==0 after drying & P= (_%) after drying moisture
% Moisture, (kmol/kmol DAF)
x=1; P=0;
moist(x,P,water,DAF_mol,DRY)
```

```
% OXIDIZER
% y==1 air
% y==0 pure oxygen
% oxygen & nitrogen, (kmol/kmol DAF)
y=1;
oxygen=0.439;
oxidizer(y,oxygen)
```

% STEAM % (kmol/kmol DAF) steam=0 ; % (Kmol/s) Steam_kmol=steam*DAF_mol; % (Kg/s) Steam_kg=Steam_kmol*18. ;

% Thermodynamic Properties % Specific Heat Capacity, (J/mol K)

Cp_CO=inline('28.16+0.1675e-02*T+0.5372e-05*T^2-2.222e-09*T^3','T'); Cp_H2=inline('29.11-0.1916e-02*T+0.4003e-05*T^2-0.8704e-09*T^3','T'); Cp_CH4=inline('19.89+5.024e-02*T+1.269e-05*T^2-11.01e-09*T^3','T'); Cp_H2O=inline('32.24+0.1923e-02*T+1.055e-05*T^2-3.595e-09*T^3','T'); Cp_CO2=inline('22.26+5.981e-02*T-3.501e-05*T^2+7.469e-09*T^3','T'); Cp_N2=inline('28.90-0.1571e-02*T+0.8081e-05*T^2-2.873e-09*T^3','T'); Cp_Cl2=inline('26.935+3.384e-02*T-3.870e-05*T^2+1.547e-08*T^3','T'); Cp_S=inline('24.624-5.0402e-03*T+2.4244e-06*T^2-4.2197e-10*T^3','T'); Cp_HCl=inline('30.33-0.7620e-02*T+1.327e-05*T^2-4.338e-09*T^3','T'); Cp_H2S=inline('31.947+1.437e-03*T+2.433e-05*T^2-1.177e-08*T^3','T');

syms T

int(Cp_CO(T),T,298.15,1273.15) int(Cp_H2(T),T,298.15,1273.15) int(Cp_CH4(T),T,298.15,1273.15) int(Cp_CO2(T),T,298.15,1273.15) int(Cp_CO2(T),T,298.15,1273.15) int(Cp_N2(T),T,298.15,1273.15) int(Cp_Cl2(T),T,298.15,1273.15) int(Cp_S(T),T,298.15,1273.15) int(Cp_HCl(T),T,298.15,1273.15) int(Cp_H2S(T),T,298.15,1273.15)

pretty(ans)

options=optimoptions('fsolve','Display','iter','Algorithm','levenberg-marquardt', 'PlotFcn',@optimplotfirstorderopt); x0=[0.5,0.5,0,0.3,0.2,0,0,0,0.01,0.01,1.52,-1.4e+04]; [n,fval,exitflag,output]=fsolve(@system_solver,x0,options)

n1=n(1); n2=n(2); n3=n(3); n4=n(4); n5=n(5); n6=n(6); n7=n(7); n8=n(8); n9=n(9); n10=n(10); ntot=n(11); Eelectricity= n(12);

% Mole fractions of synthesis gas components %Molar fractions are volume fractions for gasification conditions X mol 1=n1/ntot; % Carbon monoxide X mol 2=n2/ntot; % Hydrogen X mol 3=n3/ntot; % Methane X mol 4=n4/ntot; % Water X_mol_5=n5/ntot ; % Carbon dioxide X mol 6=n6/ntot; % Nitrogen X mol 7=n7/ntot; % Chlorine X_mol_8=n8/ntot ; % Sulfur X mol 9=n9/ntot; % Hydrochloric acid X mol 10=n10/ntot; % Sulfuric acid X_mol=[X_mol_1,X_mol_2,X_mol_3,X_mol_4,X_mol_5,X_mol_6,X_mol_7,X_mol_8,X_mol_9,X_mol_10]; %Molecular weights of the compounds MB CO=C Mr+O Mr; MB H2=2*H Mr; MB CH4=C Mr+4*H Mr; MB H2O=2*H Mr+O Mr; MB CO2=C Mr+2*O Mr; MB N2=2*N Mr; MB_S=S_Mr; MB_Cl2=2*Cl_Mr; MB_H2S=2*H_Mr+S_Mr; MB_HCl=H_Mr+Cl_Mr;

%Syngas total mass

 $\label{eq:masses} M_syngas = n1*MB_CO+n2*MB_H2+n3*MB_CH4+n4*MB_H2O+n5*MB_CO2+n6*MB_N2+n7*MB_Cl2+n8*MB_S+n9*MB_HCl+n10*MB_H2S;$

%Masses of synthesis gas components

M1=n1*MB_CO; % Carbon monoxide M2=n2*MB_H2; % Hydrogen M3=n3*MB_CH4; % Methane M4=n4*MB_H2O; % Water M5=n5*MB_CO2; % Carbon dioxide M6=n6*MB_N2; % Nitrogen M7=n7*MB_Cl2; % Chlorine M8=n8*MB_S; % Sulfur M9=n9*MB_HCl; % Hydrochloric acid M10=n10*MB_H2S; % Sulfuric acid % Mass fractions of synthesis gas components X Kg 1=M1/M syngas; % Carbon monoxide X_kg_2=M2/M_syngas; % Hydrogen X_kg_3=M3/M_syngas; % Methane X kg 4=M4/M syngas; % Water X kg 5=M5/M syngas; % Carbon dioxide X kg 6=M6/M syngas; % Nitrogen X_kg_7=M7/M_syngas; % Chlorine X kg 8=M8/M syngas; % Sulfur X_kg_9=M9/M_syngas; % Hydrochloric acid X_kg_10=M10/M_syngas; % Sulfuric acid X_kg=[X_Kg_1,X_kg_2,X_kg_3,X_kg_4,X_kg_5,X_kg_6,X_kg_7,X_kg_8,X_kg_9,X_kg_10]; %Energy values (kJ/kmol) %Carbon monoxide HV CO=283000.; %Hydrogen HV H2=241800.; %Methane HV CH4=802300.; %Molecular weight of syngas MB_syngas=M_syngas/ntot; %Synthesis gas %HV_syngas Kmol daf (kJ/kmol daf) : HV_syngas_kmol_daf=n1*HV_CO+n2*HV_H2+n3*HV_CH4; %HV_syngas kg syngas (kJ/kg syngas) : HV_syngas_kg_syngas=HV_syngas_kmol_daf/M_syngas; %HV syngas kg syngas (kWhr/kg syngas) : KWhr coof=0.0002777778; HV_syngas_kg_syngas_kWhr=HV_syngas_kg_syngas*KWhr_coof; %Volume of synthesis gas per kmol DAF (m3 / kmol DAF): V syngas kmol DAF=ntot* 22.4; V_syngas=V_syngas_kmol_DAF*DAF_mol;

%Density of syngas at 298 K: Density_syngas=M_syngas/V_syngas_kmol_DAF;

%Gas formation (kWhr/Nm3 syngas): HV_syngas_KWhr_Nm3=HV_syngas_kg_syngas_kWhr/Density_syngas;

%Gas formation (MJ/Nm3 syngas): HV_syngas_MJ_Nm3=HV_syngas_KWhr_Nm3*(3600/1000);

%Required Electricity (kJ/kmol):

Input_gasification_energy=Eelectricity; Input_virtification_energy=0.1*Input_gasification_energy;

Input_energy=Input_gasification_energy; n_torch=0.85;

Electricity_real=Input_energy/n_torch; % kJ/kmol

Pc=Electricity_real*(DAF_mol/1000.); %MW

if Pc<=0 Power_consumption=0 else Power_consumption=Pc end

%Net Power Production (MW):

n_engine=0.4; P_engine_in=(DAF_mol/1000.)*HV_syngas_kmol_daf; P_engine_out=P_engine_in*n_engine

%Heat exchanger

n_heat_exchanger=0.80; T_out=773.15 %K

```
oros1=n1*int(Cp_CO(T),T,Tambient,Treactor);
oros2=n2*int(Cp_H2(T),T,Tambient,Treactor);
oros3=n3*int(Cp_CH4(T),T,Tambient,Treactor);
oros4=n4*int(Cp_H2O(T),T,Tambient,Treactor);
oros5=n5*int(Cp_CO2(T),T,Tambient,Treactor);
oros6=n6*int(Cp_N2(T),T,Tambient,Treactor);
oros7=n7*int(Cp_Cl2(T),T,Tambient,Treactor);
oros8=n8*int(Cp_S(T),T,Tambient,Treactor);
oros9=n9*int(Cp_HCl(T),T,Tambient,Treactor);
oros10=n10*int(Cp_H2S(T),T,Tambient,Treactor);
Qsensible=(DAF_mol/1000)*(oros1+oros2+oros3+oros4+oros5+oros6+oros7+oros8+oros9+oros10); %MW
Q_heat_exchanger=Qsensible*n_heat_exchanger %MW
Qvap=1140; %KWh/tn
E_drying=Qvap*(3600/1000)*(Wvap/1000) %MW
```

%MEK

Pnet=P_engine_out-Power_consumption %MW

```
function F=system solver(n)
n1=n(1); % CO
n2=n(2); % H2
n3=n(3); % CH4
n4=n(4); % H2O
n5=n(5); % CO2
n6=n(6); % N2
n7=n(7); % Cl2
n8=n(8); % S
n9=n(9); % HCl
n10=n(10); % H2S
ntot=n(11);
Eelectricity=n(12); % Electricity, J/mol
% Heat of formation, (J/mol)
h H2Og=-241826.;h H2Ol=-285830.;
h CO=-110530.;
h H2=0; h N2=0; h Cl2=0; h S=0; h O2=0;
h CH4=-74600.;
h CO2=-393510.;
h HCl=-92310.;
h H2S=-20184.;
h waste=-1.192*10^5;
x=1.;y=1.644;z=0.45;w=0.022;k=0.0028;m=0.0102;
moisture=0.864;
oxygen=0.35;nitrogen=3.76*oxygen;
steam=0;
%T=1273.15K
K1=0.5820;
K2=8.7665e+03;
K3=1.6057e+04;
K4=396.7048;
F(1) = x - n1 - n3 - n5;
F(2) = (y/2.) + moisture + steam - n2 - (2.*n3) - n4 - (n9/2.) - n10;
F(3) = z+moisture+2.*oxygen+steam-n1-n4-2.*n5;
F(4) = (w/2.) + nitrogen - n6;
F(5) = k - n8 - n10;
F(6) = m - 2 \cdot m - n 9;
F(7) = ntot - n1 - n2 - n3 - n4 - n5 - n6 - n7 - n8 - n9 - n10;
F(8) = (K1*n1*n4) - (n5*n2);
F(9) = (n3*n4*(ntot^2)*K2) - (n1*(n2^3));
F(10) = (K3*sqrt(n7*n2)) - n9;
F(11) = (n2*n8*K4) - (n10*ntot);
F(12) =
h waste+moisture*h H2Ol+steam*h H2Oq+oxygen*h O2+nitrogen*h N2+Eelectr
icity-h CO*n1-h H2*n2-h CH4*n3-h H2Oq*n4-h CO2*n5-h N2*n6-h Cl2*n7-
h S*n8-h HCl*n9-h H2S*n10-(3.0932e+04)*n1-(2.9063e+04)*n2-
(5.9284e+04)*n3-(3.7717e+04)*n4-(4.8636e+04)*n5-(3.0580e+04)*n6-
(3.6035e+04)*n7-(2.1518e+04)*n8-(2.9905e+04)*n9-(4.1063e+04)*n10;
end
```

```
function[moisture]=moist(x,P,water,DAF mol,DRY)
if x = = 1
disp('Υγρασία ίση με την αρχική του αποβλήτου, kmol/kmol DAF')
moisture=(water/18.)/DAF mol
elseif x==0
% water input, (kg/s)
Water input=(P/(1-P))*DRY;
% evaporated water, kg/s
disp('Η ποσότητα του νερού που εξατμίστηκε μετά την χρήση ξηραντήρα
είναι, kg/s')
Wvap=water-Water_input
% moisture, kmol/kmol DAF
disp('Υγρασία μετά την χρήση ξηραντήρα, kmol/kmol DAF')
moisture=(Water input/18.)/DAF_mol
else
disp('Όρισε σωστά τις μεταβλητές εισόδου')
end
```

```
function[nitrogen]=oxidizer(y,oxygen)
if y==1
disp('To οξειδωτικό μέσο είναι αέρας')
nitrogen=3.76*oxygen
elseif y==0
disp('To οξειδωτικό μέσο είναι καθαρό οξυγόνο')
nitrogen=0;
else
disp('Όρισε σωστά τις μεταβλητές εισόδου')
end
```

6.4. ASPEN GASIFICATION

Η διεργασία της αεριοποίησης αναλύθηκε στο Aspen Plus 11.1 καθώς αποτελεί ένα εξαιρετικά εύχρηστο και ισχυρό περιβάλλον για την ανάπτυξη και προσομοίωση διεργασιών. Το πρόγραμμα χρησιμοποιήθηκε για την αρχική εκτίμηση της συμπεριφοράς των κύριων αντιδράσεων αεριοποίησης με την θερμοκρασία.



Αρχικά επιλέχθηκε ο τύπος αντιδραστήρα: **RGibbs** Χρησιμοποιεί την αρχή ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs.

Το σύστημα αντιδράσεων που εξετάζεται είναι το εξής:

$$\begin{split} \text{MSR} \quad \text{CH}_4 + H_2 O \to CO + 3H_2 \qquad \Delta \text{H}_r^o = 206 \frac{kJ}{mol} \\ WGS \quad \text{CO} + H_2 O \to CO_2 + H_2 \qquad \Delta \text{H}_r^o = -41 \frac{kJ}{mol} \end{split}$$

Τα στοιχεία ισορροπίας θα είναι CH₄,H₂O, CO, H₂, CO₂.

Οι συνθήκες ισορροπίας που θα εξετασθούν είναι για θερμοκρασία T=500-1800 K, με πίεση P=1atm και Steam/Carbon=3.5

Εξετάζεται η σύσταση του μίγματος ισορροπίας με την μεταβολή της θερμοκρασίας, καθώς και η μετατροπή του CH₄ στον αντιδραστήρα (CH₄in-CH₄)/CH₄in.

ТЕМР	Βαθμός μετατροπής	CH4	H2O	со	H2	CO2
К	CH4	KMOL/SEC	KMOL/SEC	KMOL/SEC	KMOL/SEC	KMOL/SEC
500	0,025826	0,974174	3,448354	5,62E-06	0,103298	0,02582
600	0,104209	0,895791	3,292044	0,000462	0,416373	0,103747
700	0,280032	0,719968	2,950633	0,010696	1,109431	0,269335
800	0,571917	0,428083	2,455441	0,099274	2,188392	0,472642
900	0,889457	0,110543	2,07694	0,355854	3,201974	0,533603
1000	0,99039	0,00961	2,051101	0,531881	3,42968	0,458509
1100	0,999127	0,000873	2,118287	0,616542	3,379967	0,382586
1200	0,999887	0,000113	2,176532	0,676306	3,323242	0,323581
1300	0,99998	1,98E-05	2,221737	0,721697	3,278224	0,278283
1400	0,999996	4,42E-06	2,256728	0,756719	3,243264	0,243277
1500	0,999999	1,21E-06	2,284081	0,784079	3,215916	0,21592
1600	1	3,88E-07	2,305735	0,805734	3,194264	0,194266
1700	1	1,43E-07	2,323102	0,823101	3,176898	0,176899
1800	1	5,91E-08	2,337208	0,837208	3,162792	0,162792


Διάγραμμα 36 Σύσταση μίγματος ισορροπίας με την μεταβολή της θερμοκρασίας



Διάγραμμα 37 Μετατροπή του CH4 στον αντιδραστήρα συναρτήσει της θερμοκρασίας

Από το διάγραμμα σύστασης θερμοκρασίας προκύπτουν τα εξής αρχικά συμπεράσματα, για τα κύρια συστατικά του μίγματος ισορροπίας:

- Υπάρχει διαφοροποίηση ως προς τη σύσταση του αερίου σύνθεσης, στις θερμοκρασιακές περιοχές (500-1000K) και (1000-1800K).
- Στην πρώτη θερμοκρασιακή ζώνη, παρατηρείται αύξηση της σύστασης σε H2 και CO.
 Ειδικότερα στην θερμοκρασία των 1000K το H2 αποκτά μέγιστη τιμή και το CH4 μετατρέπεται πλήρως.
- Στην δεύτερη θερμοκρασιακή ζώνη, το μίγμα ισορροπίας αποκτά μια πιο ομαλή σύσταση. Συγκεκριμένα, παρατηρείται μείωση της σύστασης του αερίου σε H2 πλησιάζοντας μια οριακή τιμή. Το CO αυξάνεται, με μικρότερο ρυθμό. Αύξηση στην σύσταση εντοπίζεται επίσης στο H2O ενώ μειώνεται το CO2.