

Σχεδιασμός και μοντελοποίηση συστήματος
ενεργειακής αξιοποίησης απορριμμάτων με
δέσμευση CO₂ με την τεχνολογία Chemical
Looping Combustion



Τομέας: Θερμότητας

Επιβλέπων: Σωτήριος Καρέλλας, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα Σεπτέμβριος 2022

Ευχαριστίες

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Σωτήρη Καρέλλα, καθηγητή στο ΕΜΠ και επιβλέπων της εργασίας μου, για την συνεργασία του. Επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ στον κύριο Κωνσταντίνο Ατσόνιο, επιστημονικό συνεργάτη στο ΕΚΕΤΑ, για την αδιάλειπτη βοήθεια και επικοινωνία μας κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τους φίλους μου και την οικογένεια μου για την στήριξη και βοήθεια τους όλο αυτό το χρονικό διάστημα, καθώς δεν θα είχα φτάσει εδώ χωρίς αυτούς.

Υπεύθυνη δήλωση για λογοκλοπή και για κλοπή πνευματικής ιδιοκτησίας:

Έχω διαβάσει και κατανοήσει τους κανόνες για τη λογοκλοπή και τον τρόπο σωστής αναφοράς των πηγών που περιέχονται στον οδηγό συγγραφής Διπλωματικών Εργασιών. Δηλώνω ότι, από όσα γνωρίζω, το περιεχόμενο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι προϊόν δικής μου εργασίας και υπάρχουν αναφορές σε όλες τις πηγές που χρησιμοποίησα.

Ονοματεπώνυμο

Θεοδωράκη Στυλιανή

Περιεχόμενα

Σύνοψη.....	5
Abstract.....	6
Πίνακας Συντομεύσεων-Αρκτικόλεξων	7
Πίνακας Συμβόλων.....	9
1. Εισαγωγή.....	10
1.1 Αντικείμενο της Παρούσας Εργασίας.....	10
1.2 Αστικά Στέρεα Απόβλητα και Διαχείρισή τους.....	10
1.3 Καύσιμα από Απορρίμματα (Waste-Derived Fuels).....	12
1.4 Ανάγκη για Δραστική Μείωση Εκπομπών CO ₂	14
1.5 Ταξινόμηση Συστημάτων Χημικού Βρόχου	23
1.6 Ιστορική Αναδρομή.....	24
1.7 Καύση Χημικού Βρόχου με στερεά καύσιμα	28
1.8 Επιλογή του Oxygen Carrier.....	36
1.9 Χημικός Βρόχος με Απελευθέρωση Οξυγόνου	38
2. Περιγραφή του υπό εξέταση συστήματος ενεργειακής αξιοποίησης απορριμμάτων με ταυτόχρονη δέσμευση CO ₂	44
2.1 Μονάδα CLC - Σύστημα Ατμοπαραγωγής	44
2.2 Σύστημα καθαρισμού και μετ-επεξεργασίας καυσαερίων.....	45
3. Περιγραφή μεθοδολογίας και μοντελοποίησης	46
3.1 Ανάκτηση θερμότητας μέσω κυκλώματος νερού-ατμού	55
3.2 Καθαρισμός του ρεύματος των καυσαερίων.....	57
3.3 Περιγραφή των υπό εξέταση σεναρίων.....	61
4. Αποτελέσματα.....	73
4.1 Αποτελέσματα από τη μονάδα CLC	73
4.2 Σύγκριση των υπό εξέταση σεναρίων	73
4.3 Ισοζύγιο μάζας και ενέργειας.....	75
4.4 Επίδραση σχεδιασμού του κυκλώματος νερού-ατμού.....	83
4.5 Επίδραση ποιότητας και σύστασης καυσίμου.....	84
4.6 Σύγκριση με συμβατική μονάδα WtE με δέσμευση με αμίνες	89
4.7 Μελέτη για χρήση του δεσμευμένου CO ₂ για παραγωγή μεθανόλης	90
5. Συμπεράσματα – προτεινόμενη μελλοντική δουλειά.....	93
6. Κατάλογος Εικόνων	97
7. Κατάλογος Πινάκων.....	99
8. Κατάλογος Αναφορών	101

Σύνοψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η τεχνολογία Chemical Looping Combustion (CLC), με σκοπό την ανάπτυξη ενός υπολογιστικού μοντέλου μίας μονάδας CLC όπου χρησιμοποιείται στερεό ανακτηθέν καύσιμο SRF. Η μοντελοποίηση του συστήματος πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό ASPEN PLUS. Η τεχνολογία Chemical Looping Combustion αποτελεί έναν πολλά υποσχόμενο τρόπο για παραγωγή θερμικής ενέργειας, καθώς περιλαμβάνει την ταυτόχρονη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται (CO_2), αποφεύγοντας έτσι τις οικονομικές και ενεργειακές καταναλώσεις που συνοδεύουν τις υπόλοιπες υπάρχουσες τεχνολογίες δέσμευσης του CO_2 .

Η αξία αυτής της διπλωματικής εργασίας έγκειται στον συνδυασμό της τεχνολογίας CLC με τη χρήση των αστικών απορριμμάτων ως καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω ενός κυκλώματος νερού-ατμού, καθώς και στη μελέτη του τρόπου αποθήκευσης ή χρήσης του CO_2 που παράγεται κατά την καύση. Τα στερεά απορρίμματα αποτελούν ένα ‘αναγκαίο κακό’ στην σύγχρονη υπερκαταναλωτική κοινωνία, αλλά και μία πηγή ενέργειας, η οποία μέχρι στιγμής έχει παραμείνει ουσιαστικά ανεκμετάλλευτη ιδιαίτερα στη χώρα μας, παρά τα κάποια εργοστάσια εκμετάλλευσης της στον Δυτικό Κόσμο. Για τον λόγο αυτό, στο πλαίσιο αυτής της εργασίας σχεδιάστηκε και μελετήθηκε μία μονάδα CLC ισχύος 50MWth, η οποία αξιοποιεί το ενεργειακό περιεχόμενο των στερεών αποβλήτων καίγοντας τα σε ειδικό αντιδραστήρα. Από την καύση αυτή, παράγονται θερμά αέρια ρεύματα, η θερμότητα των οποίων ανακτάται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε ένα κύκλωμα νερού-ατμού. Στη συνέχεια, το ένα από τα δύο ρεύματα καυσαερίων, αποτελούμενο κυρίως από διοξείδιο του άνθρακα, υφίσταται συνεχείς συμπίεσεις και συμπυκνώσεις ώστε να έρθει στις κατάλληλες συνθήκες για την αποθήκευση ή επαναχρησιμοποίησή του.

Η χρήση στερεών καυσίμων στην τεχνολογία CLC έχει αναπτυχθεί ευρέως τις τελευταίες δύο δεκαετίες, με τα κύρια καύσιμα που χρησιμοποιούνται να είναι ο άνθρακας και η βιομάζα σε μικρότερο βαθμό. Η χρήση απορριμμάτων σε εφαρμογές CLC δεν έχει μελετηθεί ακόμα ιδιαίτερα, με αποτέλεσμα να υπάρχουν κάποια κενά στη βιβλιογραφία, τα οποία όμως καλύφθηκαν θεωρώντας την παραδοχή ότι εξαιτίας του βιογενούς τους περιεχομένου, θα προσομοιάζουν τη βιομάζα σε κάποιες χημικές αντιδράσεις.

Από τις υπολογιστικές προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν, προέκυψε το συμπέρασμα ότι ένα τέτοιο σύστημα παραγωγής ενέργειας σε συνδυασμό με μετέπειτα δέσμευση του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα, μπορεί να σημειώσει αξιοσημείωτους βαθμούς απόδοσης, της τάξης του 25%. Το σημαντικό πλεονέκτημα αυτού του συστήματος είναι ότι εκμεταλλεύεται μία πηγή ενέργειας, άλλοτε θεωρούμενη ως περιβαλλοντικό πρόβλημα, ενώ ταυτόχρονα πετυχαίνει πολύ μικρές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, της τάξης του 0.5 kg/MWh_{el}.

Abstract

In the present diploma thesis, the technology Chemical Looping Combustion (CLC) was studied, in order to develop a computational model of a CLC unit, where a stream of solid recovered fuel (SRF) was used as fuel. The modelling of the system was executed on the ASPEN PLUS software. Chemical Looping Combustion is considered a very promising combustion technology for power plants to produce thermal energy, given that it includes an inherent CO₂ capture, avoiding in this way the economic or energy penalties that accompany the other existing CO₂ capture technologies.

The value of this work lies on the combination of the CLC technology with the use of municipal solid waste as fuel for electricity production, with an integrated water-steam cycle, but also on the study of the subsequent CO₂ capture, utilisation, or storage (CCUS). Solid waste constitute a ‘necessary evil’ in modern overconsuming societies, but apart from that they are also an energy source, one in fact that has remained essentially unexploited, despite the few Waste-to-Energy power plants found in the West. That is the reason why, in the context of this work, a CLC unit of 50MW_{th} power was studied that takes advantage of the energy content of solid waste, by burning them in a special reactor. This combustion produces hot exhaust gases, the thermal energy of whom is used to produce electricity in an adjoining water-steam cycle. Afterwards, the stream of the exhaust gas that consists mainly of carbon dioxide, is compressed and condensed many times, in order to reach the right conditions for it to be stored or utilized further.

The use of solid fuels in CLC technology has been highly developed in the past two decades, with the most-used solid fuels being coal and biomass, to a lesser extent. The use of waste in CLC applications has not been studied as much, leading to a significant absence of literature sources, which was overridden by considering waste similar to biomass in some chemical reactions, because of their biogenic content.

From the computational simulations that were carried out, a conclusion was reached that such a system of power production combined with the capture of the produced carbon dioxide, currently can achieve remarkable efficiencies, around 25%. The advantage of this system, however, is that it exploits a source of energy, otherwise considered an environmental problem, while simultaneously achieving very low carbon dioxide emissions in the atmosphere, around 0.5 kg/MWh_{el}.

Πίνακας Συντομεύσεων-Αρκτικόλεξων

ΑΣΑ	Αστικά Στέρεα Απόβλητα
ΟΣΔ	Όξινο Σημείο Δρόσου
ΧΥΤΑ	Χώρος Υγειονομικής Ταφής Υλικών
AR	Air Reactor
ASU	Air Separation Unit
CCUS	Carbon Capture Utilisation & Storage
CLaOU	Chemical Looping assisted by Oxygen Uncoupling
CLC	Chemical Looping Combustion
CLOU	Chemical Looping with Oxygen Uncoupling
CLR	Chemical Looping Reforming
CO ₂	Carbon Dioxide
CS	Carbon Stripper
FGD	Flue-Gas Desulphurization
FR	Fuel Reactor
HHV	Higher Heating Value
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
iG-CLC	in-situ Gasification Chemical Looping Combustion
LHV	Lower Heating Value
MeO	Metal Oxide
NO _x	Nitrogen Oxides
OC	Oxygen Carrier
PM	Particulate Matter
POC	Post Oxidation Chamber
RDF	Refuse-Derived Fuel

SCR	Selective Catalytic Reaction
SRF	Solid Recovered Fuel
Syngas	Synthetic Gas
WDF	Waste-Derived Fuel
WtE	Waste-to-Energy

Πίνακας Συμβόλων

γ_w	Κατά Μάζα Συγκέντρωση της Υγρασίας του Καυσίμου (-)
$\gamma_{H,wf}$	Κατά Μάζα Συγκέντρωση του Υδρογόνου του Καυσίμου επί ξηρού (-)
η_{CC}	Βαθμός Δέσμευσης CO ₂ (-)
λ	Λόγος αέρα-καυσίμου (-)
φ	Λόγος Oxygen Carrier-καυσίμου (-)
m_{CO_2}	Παροχή μάζας CO ₂ (kg/sec)
m_{CO}	Παροχή μάζας CO (kg/sec)
m_{H_2}	Παροχή μάζας H ₂ (kg/sec)
m_{CH_4}	Παροχή μάζας CH ₄ (kg/sec)
m_{OC}	Παροχή μάζας του υλικού του Oxygen Carrier (kg/sec)
m_{air}	Παροχή μάζας του αέρα (kg/sec)
m_{makeup}	Παροχή μάζας της αναπλήρωσης του υλικού Oxygen Carrier (kg/sec)
m_{steam}	Παροχή μάζας του ατμού (kg/sec)

1. Εισαγωγή

1.1 Αντικείμενο της Παρούσας Εργασίας

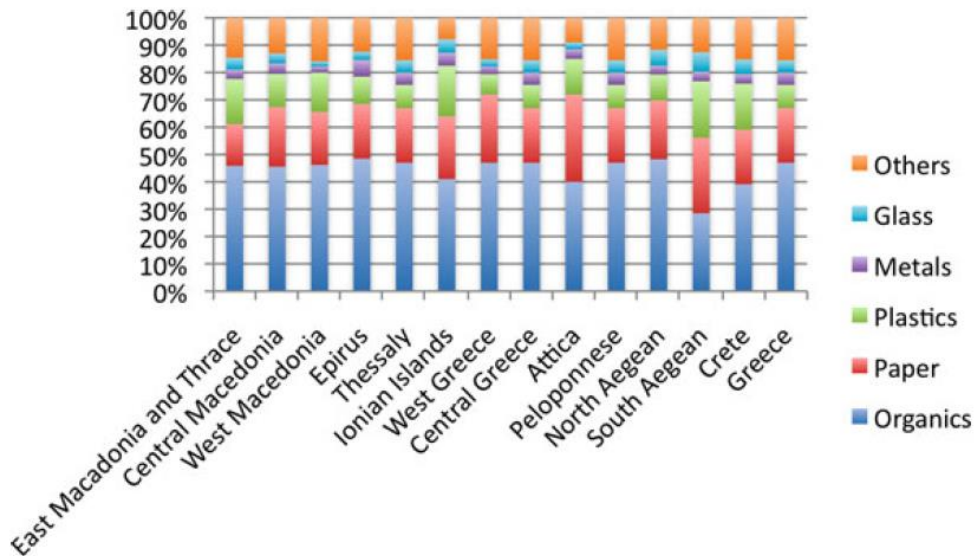
Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτελεί ο ολοκληρωμένος σχεδιασμός και η μοντελοποίηση ενός συστήματος αξιοποίησης της χημικής ενέργειας των απορριμμάτων με ταυτόχρονη δέσμευση και αποθήκευση του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα. Το σύστημα ενεργειακής αξιοποίησης των απορριμμάτων βασίζεται στην τεχνολογία Chemical Looping Combustion (Καύση Χημικού Βρόχου), ενώ η θερμική ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την οξείδωση των απορριμμάτων ανακτάται και μετατρέπεται σε ηλεκτρική μέσω ενός συστήματος νερού-ατμού.

1.2 Αστικά Στέρεα Απόβλητα και Διαχείρισή τους

Η διαχείριση των Αστικών Στερεών Αποβλήτων (ΑΣΑ) είναι γεγονός ότι αποτελεί μία σημαντική πρόκληση του σήμερα, ιδιαίτερα στις οικονομικά αναπτυγμένες χώρες, όπου ο ρυθμός παραγωγής αποβλήτων συνεχώς και αυξάνεται (Kalogirou et al., 2012). Βασική αιτία για αυτό αποτελεί ο σύγχρονος τρόπος ζωής και το μοντέλο κατανάλωσης που έχει επιβάλλει.

Ο όρος «απόβλητα» χαρακτηρίζει όλα εκείνα τα προϊόντα που έχουν εκπληρώσει τον κύκλο ζωής τους και δεν επιδέχονται καμία περαιτέρω χρήση. Όσον αφορά στα αστικά απόβλητα, αυτά αποτελούν ένα άκρως ετερογενές μείγμα υλικών, το οποίο εξαρτάται και διαφοροποιείται ανάλογα το βιοτικό επίπεδο, τα κοινωνικά πρότυπα (καταναλωτικά ή και διατροφολογικά), την εποχή και τις αξίες που επικρατούν σε κάθε περιοχή.

Στην Ελλάδα η παραγωγή ΑΣΑ το 2001 έφτασε τους 4.529.585 τόνους, ενώ το 2025 προβλέπεται να ξεπεράσει τους 7.5 εκατομμύρια τόνους. Το 2010 η μέση παραγωγή ΑΣΑ ήταν περίπου 15.000 τόνοι, το οποίο αντιστοιχεί σε ετήσια παραγωγή 5.4 εκατομμυρίων τόνων (Kalogirou et al., 2012).



Εικόνα 1: Ποιοτική σύσταση των ΑΣΑ ανά περιφέρεια της Ελλάδας (Kalogirou et al., 2012)

Οι αρμόδιες αρχές στις περισσότερες χώρες παγκοσμίως (και δη στη χώρα μας) συνήθως απλώς αρκούνται στην απόθεση των απορριμμάτων σε γεωγραφικές περιοχές μακριά από την ανθρώπινη δραστηριότητα (ή άλλοτε και όχι), αδιαφορώντας πλήρως για την δυνητική τους ενεργειακή αξία. Προβαίνουν λοιπόν συχνά στη συγκέντρωση τους σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Υλικών (ΧΥΤΑ), οδηγώντας σε μία συνεχή συσσώρευση τους (Τερζής, 2009). Οι ΧΥΤΑ αποτελούν χώρους ειδικά διαμορφωμένους όπου πραγματοποιείται η ταφή των απορριμμάτων των πόλεων, τα οποία στη συνέχεια στεγανοποιούνται με τη χρήση τσιμέντου, χρώματος ή πλαστικών μεμβρανών για την αποφυγή διαφυγής τοξικών ή επιβλαβών ουσιών στο γύρω περιβάλλον ή στον υδροφόρο ορίζοντα. Αυτή η πρακτική διαχείρισης των αποβλήτων, συχνά προκαλεί σωρεία προβλημάτων (Athanasios Valavanidis & Thomais Vlachogianni, 2015; Τερζής, 2009), όπως:

- Περιβαλλοντικά προβλήματα (κίνδυνος πυρκαγιάς, ρύπανση υπεδάφους και υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα από βαρέα μέταλλα και διοξίνες, μόλυνση του αέρα, κίνδυνος διαφυγής μέρος του παραγόμενου μεθανίου εφόσον δεν καίγεται το βιοαέριο)
- Κοινωνικά προβλήματα (εξάπλωση ασθενειών μέσω πτηνών, εντόμων ή τρωκτικών και άρα προβλήματα υγείας στους κατοίκους κοντινών περιοχών)

Ταυτόχρονα, χαρακτηρίζονται και από κάποιες πρακτικές δυσκολίες, όπως η μεγάλη απαιτούμενη έκταση της εγκατάστασης και το αυξημένο κόστος μελλοντικής αποκατάστασης της εκάστοτε περιοχής προβλημάτων (Athanasios Valavanidis & Thomais Vlachogianni, 2015; Τερζής, 2009).

Όλοι αυτοί οι κίνδυνοι λοιπόν που ελλοχεύουν κατά την απόθεση των σκουπιδιών σε ΧΥΤΑ έχουν οδηγήσει τα τελευταία χρόνια σε μια αύξηση του ενδιαφέροντος από την επιστημονική κοινότητα για την εύρεση εναλλακτικών τρόπων διαχείρισης των απορριμμάτων, που θα είναι πιο φιλικό προς το περιβάλλον. Ένας από αυτούς είναι και η θερμική μέθοδος επεξεργασίας τους (πχ καύση των σκουπιδιών), η οποία και μελετήθηκε στη διάρκεια αυτής της εργασίας. Ο όρος «θερμική επεξεργασία» απορριμμάτων αναφέρεται στη διαδικασία μετατροπής αυτών σε στέρεη, υγρή ή αέρια μορφή σε συνδυασμό με την έκλυση θερμικής ενέργειας και ταυτόχρονη ελάττωση του όγκου τους (Waste-to-energy, WtE). Ένα τρανταχτό παράδειγμα τέτοιας μονάδας αποτελεί το εργοστάσιο της εταιρείας AVR στο Duiven της Ολλανδίας. Πιο συγκεκριμένα, το 2019 κατασκευάστηκε μία μονάδα Waste-to-energy, η οποία διαχειρίζεται τα αστικά απόβλητα της γύρω περιοχής, καίγοντας τα και δεσμεύοντας στη συνέχεια το CO₂ που παράγεται για να τροφοδοτήσει γειτονικά θερμοκήπια με αυτό. Έτσι, εκμεταλλεύεται το ενεργειακό περιεχόμενο των αποβλήτων ενώ παράλληλα βοηθά σημαντικά και στη μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα. Η εταιρεία διαθέτει την δυνατότητα για δέσμευση έως και 100,000 τόνους CO₂ /χρόνο (<https://www.avr.nl/en/co2-installation/first-tons-of-co2-captured-from-residual-waste-supplied-to-greenhouse-horticulture/>, n.d.).

Πάντως, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η χρήση των απορριμμάτων ως καύσιμη ύλη εμπεριέχει αρκετές προκλήσεις, καθώς η μάζα τους χαρακτηρίζεται από μεγάλη ανομοιογένεια και διακύμανση της αναλογίας των συστατικών τους, δυσχεραίνοντας έτσι τη λειτουργία μιας μονάδας θερμικής επεξεργασίας τους (πχ μεγάλο εύρος τιμών κατώτερης θερμογόνου δύναμης ή περιεκτικότητας σε υγρασία). Από την Εικόνα 1 όμως μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι σε γενικές γραμμές η μέση αναλογία των ΑΣΑ στην Ελλάδα χαρακτηρίζεται από ≈50% οργανικά υλικά και ≈20% χαρτί, δηλαδή ≈70% βιομάζα. Αυτό το γεγονός, παρά τη γενική τους ανομοιογένεια, προσφέρει στα ΑΣΑ τη δυνατότητα θεώρησης και διαχείρισης τους στους υπολογισμούς ως μορφή βιομάζας, λογική που εφαρμόστηκε και στην παρούσα εργασία.

1.3 Καύσιμα από Απορρίματα (Waste-Derived Fuels)

Μία μονάδα WtE μπορεί να χρησιμοποιήσει τα απορρίματα είτε στην αρχική τους μορφή, όπως δηλαδή λαμβάνονται από τα σημεία συγκέντρωσης τους (σύμμεικτα ΑΣΑ), είτε σε μια προεπεξεργασμένη μορφή τους, όπου και αποτελούν τα λεγόμενα 'Καύσιμα από Απορρίματα' (Waste - Derived Fuels, WDFs). Οι πρώτες μονάδες WtE αποκαλούνται MSW-fired, ενώ οι δεύτερες WDF-fired.

Οι μονάδες MSW-fired, φέρουν το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτείται καμία προεργασία στην επεξεργασία της πρώτης ύλης για την λειτουργία τους. Το γεγονός όμως αυτό εγκυμονεί και πολλούς κινδύνους, καθώς μπορεί να εισαχθούν και επικίνδυνα απόβλητα, η καύση των οποίων μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία. Επιπλέον, λόγω της

αυξημένης ετερογένειας τους αλλά και άλλων παραγόντων, όπως το κλίμα ή η δεδομένη χρονική περίοδος συλλογής των απορριμμάτων, υπάρχει μια μεγάλη διακύμανση στο ενεργειακό περιεχόμενο αυτών.

Τα WDFs παράγονται σε μονάδες που ονομάζονται ‘Μονάδες Μηχανικής και Βιολογικής Επεξεργασίας’ (MBE), οι οποίες επεξεργάζονται τα σύμμεικτα ΑΣΑ και άλλα απόβλητα επιλεγμένα για την παραγωγή ανακυκλώσιμων προϊόντων και έχουν τη δυνατότητα παραγωγής Refuse-Derived Fuel (RDF), εδαφοβελτιωτικού (compost) ή Solid-Recovered Fuel (SRF). Στην Ελλάδα υπάρχουν εγκατεστημένες 5 τέτοιες μονάδες, οι οποίες βρίσκονται στην Αθήνα, Καλαμάτα, Ηράκλειο, Χανιά και Κεφαλονιά. Τα προϊόντα τους όμως, καθώς δεν υπάρχει ιδιαίτερη αγορά στην Ελλάδα για αυτά, συχνά καταλήγουν πάλι σε ΧΥΤΑ.

Τα RDFs αποτελούν ένα είδος εναλλακτικού στερεού καυσίμου, που προκύπτει από την μηχανική κατεργασία και διαχωρισμό των ΑΣΑ, το οποίο προορίζεται για καύση σε ειδικά εργοστάσια. Από τα σύμμεικτα απορρίμματα αφαιρούνται ορισμένα συστατικά τους, και πιο συγκεκριμένα τα αδρανή ή ανόργανα (π.χ. γυαλί, πέτρες, κεραμικά, σιδηρούχα και μη μέταλλα) τα οποία δεν καίγονται, καθώς και τα οργανικά συστατικά με υψηλή υγρασία/χαμηλή θερμογόνο δύναμη (όπως τρόφιμα ή απορρίμματα κήπου). Εν τέλει, τα RDFs αποτελούν λοιπόν ένα ετερογενές μείγμα με ανώτερα ποιοτικά χαρακτηριστικά, με κύρια συστατικά το χαρτί, πλαστικό, υφάσματα, ξύλο και οργανικές ενώσεις με χαμηλή υγρασία (<30%). Χαρακτηρίζονται από υψηλότερη θερμογόνο δύναμη σε σχέση με τα σύμμεικτα ΑΣΑ από τα οποία προέρχονται, ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε αυτούσια ως καύσιμο, είτε ως υποκατάστατα καυσίμου σε κλίβανους τσιμεντοβιομηχανίας (cement kilns) και εργοστάσια με καύσιμη ύλη τον άνθρακα (Kalogirou et al., 2012). Επιπλέον, εξαιτίας αυτής της διαλογής των υλικών που υφίστανται, η καύση των RDF συνεπάγεται και χαμηλότερες εκπομπές τοξικών ρύπων.

Παρά την ικανοποιητική θερμογόνο ικανότητα του RDF και το χαμηλό περιεχόμενο του σε χλώριο, εξαιτίας της έλλειψης δοκιμών πάνω στη σύσταση του, ήταν δύσκολο να απολάβει την αποδοχή ως προς την καταλληλότητα και ασφάλεια του. Έτσι, το 2011, αναπτύχθηκε το πρότυπο EN 15359 το οποίο εισήγαγε την ιδέα του SRF, του οποίου η σύσταση έπρεπε να πληροί συγκεκριμένα κριτήρια. Το SRF διαφέρει επομένως από το RDF, εξαιτίας της συμμόρφωσης του με το προαναφερθέν πρότυπο, χαρακτηριζόμενο έτσι από συγκεκριμένη σύσταση χλωρίου και υδραργύρου, συγκεκριμένο εύρος θερμογόνου δύναμης καθώς και άλλες προδιαγραφές, όπως η σύσταση του σε βαρέα μέταλλα (Chavando et al., 2022). Τα SRFs χαρακτηρίζονται συνήθως από υψηλό βιογενές περιεχόμενο (50%-70%), καθώς αποτελούνται κυρίως από συστατικά, όπως το χαρτί, το χαρτόνι, το ξύλο και το πλαστικό. Επίσης, το SRF έχει συχνά υψηλή υγρασία και χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, παρόλα αυτά η θερμογόνο δύναμη του δεν είναι πολύ χαμηλή εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητας του σε πλαστικό (Agraniotis et al., 2010). Τέλος, το SRF εμφανίζεται είτε με την μορφή πέλετ (τεμαχισμένη και καλουπωμένη μορφή), είτε με την μορφή χνουδιού (“fluff”) (Yang et al., 2020).

Αντίθετα με τις μονάδες MSW-fired, οι μονάδες WDF-fired πετυχαίνουν καλύτερα ποσοστά ανάκτησης θερμότητας, καθώς το καύσιμο αυτών φέρει μικρότερες διακυμάνσεις στο ενεργειακό του περιεχόμενο και υψηλότερη θερμογόνο δύναμη. Εξαιτίας της προ-επεξεργασίας του ρεύματος εισόδου και της μετέπειτα απομάκρυνσης τυχόντων βλαβερών ουσιών, το πρόβλημα ελέγχου των ρύπων παρουσιάζει μικρότερο βαθμό δυσκολίας και εστιάζεται κυρίως στον έλεγχο των εκπομπών διοξινών, φουρανίων και βαρέων μετάλλων. Ωστόσο, οι μονάδες αυτές δεν είναι τόσο συχνές, διότι απαιτούν την ύπαρξη μονάδων παραγωγής του WDF.

1.4 Ανάγκη για Δραστική Μείωση Εκπομπών CO₂

Είναι ευρύτερα γνωστό ότι το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) προερχόμενο από την καύση ορυκτών καυσίμων αποτελεί το αέριο με την σημαντικότερη συμβολή στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και άρα και στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Οι αυξημένες εκπομπές του στην ατμόσφαιρα τα τελευταία χρόνια, εξαιτίας ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, συμπεριλαμβανομένης και της βιομηχανίας παραγωγής ενέργειας, έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον και προβληματίσει την επιστημονική κοινότητα, κρούοντας τον κώδωνα του κινδύνου. Έτσι, για την μετρίαση της υπερθέρμανσης του πλανήτη, το 2015 συγκαλέστηκε παγκόσμια συνάντηση από τα Ηνωμένα Έθνη για να συζητηθεί το φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής, από την οποία προέκυψε η Συμφωνία του Παρισιού. Σύμφωνα με αυτήν, για να αποφευχθεί η αύξηση της παγκόσμιας μέσης θερμοκρασίας κατά 2°C σε σχέση με τα προ-βιομηχανικά επίπεδα, απαιτείται η άμεση μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου (Zhou et al., 2020).

Για την επίτευξη αυτού του στόχου, η επιστημονική κοινότητα αναπτύσσει τεχνολογίες που αποσκοπούν στην δέσμευση του CO₂ καθώς και στη μετέπειτα χρήση ή αποθήκευση του (Carbon Capture Utilisation & Storage, CCUS), προσφέροντας έτσι τη δυνατότητα για δραστική μείωση των εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα. Οι κύριες τεχνολογίες CCUS που έχουν αναπτυχθεί μέχρι στιγμής χαρακτηρίζονται όλες από την ανάγκη για διαχωρισμό του CO₂ από τα υπόλοιπα αέρια στην έξοδο των αντιδραστήρων και κατηγοριοποιούνται ως εξής:

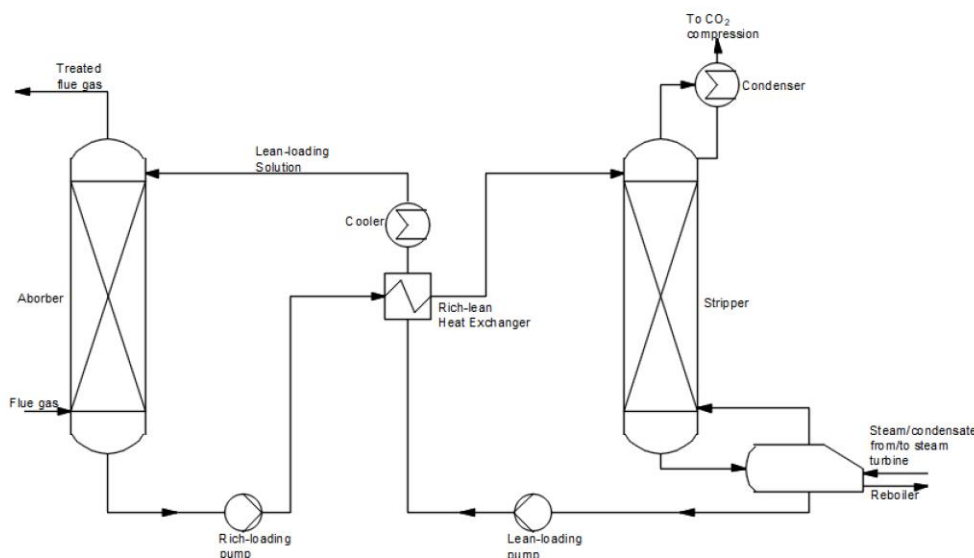
- **Δέσμευση προ της καύσης (Pre-combustion CO₂ capture):** η περίπτωση αυτή αφορά αποκλειστικά σε εγκαταστάσεις αεριοποίησης συνδυασμένου κύκλου (Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC). Κατά τη μέθοδο αυτή, το εισερχόμενο καύσιμο στο σύστημα υφίσταται αεριοποίηση μετατρέπόμενο σε αέριο σύνθεσης (syngas), αποτελούμενο κυρίως από CO και H₂. Στη συνέχεια με την χρήση νερού, πραγματοποιείται η αντίδραση Water-Gas Shift Reaction, οπότε και παράγεται CO₂ και H₂, με το πρώτο να αφαιρείται με διάφορα φυσικά και χημικά μέσα. Χημικά απορροφητικά υλικά, όπως τα ανθρακικά άλατα και φυσικά διαλυτικά μέσα (π.χ. γλυκόλη πολυπροπυλενίου (polypropylene glycol) και μεθανόλη) έχουν βρει εμπορική χρήση σε

βιομηχανίες για την δέσμευση του CO₂. Ένα αποτελεσματικό διαλυτικό μέσο (solvent) ή απορροφητικό υλικό (absorbent) μπορεί να πετύχει δέσμευση του CO₂ σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90%, αλλά ταυτόχρονα μειώνει και την συνολική απόδοση της μονάδας. Μία άλλη μέθοδος για την δέσμευση CO₂ πριν την καύση είναι ο Βρόχος Ασβεστίου (Calcium Looping), ο οποίος χαρακτηρίζεται από πολύ καλή δέσμευση του CO₂ και σε χαμηλό κόστος. Η μέθοδος αυτή στην ουσία περιλαμβάνει τη ρόφηση (sorption) του CaO με το CO₂ και την εκρόφηση (desorption) του CaCO₃ για την απελευθέρωση CO₂ (Madejski et al., 2022).

- **Καύση με καθαρό οξυγόνο (Oxy-combustion CO₂ capture):** η περίπτωση αυτή αποτελεί μια ειδική υποκατηγορία της δέσμευσης μετά την καύση, καθώς βασίζεται στο γεγονός ότι αν για την καύση του εκάστοτε καυσίμου χρησιμοποιηθεί μόνο αέριο οξυγόνο, τα προϊόντα της καύσης θα αποτελούνται σχεδόν εξ'ολοκλήρου από CO₂ και H₂O. Με την ψύξη του ρεύματος των καυσαερίων, το H₂O συμπυκνώνεται, παράγοντας έτσι ένα σχεδόν καθαρό ρεύμα CO₂. Για την παραγωγή του αέριου οξυγόνου είναι απαραίτητη όμως μία μονάδα διαχωρισμού του αέρα (ASU), η οποία αποτελεί και το πιο ενεργοβόρο κομμάτι της τεχνολογίας αυτής, καθώς έχει βρεθεί ότι για την παραγωγή ενός τόνου αέριου O₂ απαιτούνται περίπου 220kWh_{el} (Atsonios et al., 2015). Η κρυογενική μέθοδος είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη διεργασία για τον διαχωρισμό του οξυγόνου από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Κατά τη διεργασία αυτή, ο αέρας υφίσταται διαδοχικές συμπίεσεις και ψύξεις, ενώ η υγρασία απομακρύνεται με την μέθοδο της προσρόφησης και το άζωτο με στήλη απόσταξης. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου έγκεινται στην αποφυγή της δημιουργίας αέριων ρύπων NO_x και στην απλοποιημένη διαδικασία δέσμευσης του διοξειδίου, σε σχέση με τις υπόλοιπες τεχνολογίες, ενώ στα μειονεκτήματα της περιλαμβάνονται το υψηλό κόστος της μονάδας ASU και η μειωμένη απόδοση του συστήματος (Madejski et al., 2022).
 - **Δέσμευση μετά την καύση (Post-combustion CO₂ capture):** όπου η δέσμευση του CO₂ γίνεται από τα καυσαέρια, μετά την αντίδραση της καύσης, χρησιμοποιώντας μέσα όπως η χημική απορρόφηση (chemical absorption), η φυσική προσρόφηση (physical adsorption), ή ο διαχωρισμός μέσω μεμβράνης. Η μονάδα της δέσμευσης βρίσκεται μετά τις μονάδες καθαρισμού των καυσαερίων, όπως η μονάδα αποθείωσης (desulphurization) και απονίτρωσης (denitrogenation). Οι τεχνολογίες δέσμευσης μετά την καύση αποτελούν τις κύριες μεθόδους για δέσμευση του CO₂ που χρησιμοποιούνται στις μονάδες παραγωγής ενέργειας. Βέβαια, φέρουν το μειονέκτημα ότι η ύπαρξη ακαθαρσιών ή ρύπων στο ρεύμα καυσαερίων μπορεί να δυσχεράνει το έργο των ουσιών που χρησιμοποιούνται για την δέσμευση και να μειώσουν αισθητά την αποτελεσματικότητά τους.
1. Χρήση απορροφητικών διαλυτών (absorption solvents)
Η μέθοδος της χημικής απορρόφησης αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνολογίες, η οποία βασίζεται στην αντίδραση του διοξειδίου του άνθρακα με έναν χημικό διαλύτη.

Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι διαλύτες είναι υδατικά διαλύματα αλκανολαμίνων (alkanolamines), όπως η μονοαιθανολαμίνη (monoethanolamine, MEA), διαιθανολαμίνη (diethanolamine, DEA) ή η μεθυλική διαιθανολαμίνη (methyl diethanolamine, MDEA), αλλά και η πιπεραζίνη (PZ) και η αμμωνία. Η χημική απορρόφηση περιλαμβάνει στην ουσία 2 στάδια. Αρχικά, το καυσαέριο αντιδρά με τον διαλύτη στον απορροφητή για την δέσμευση του CO₂, ενώ στην συνέχεια το πλούσιο σε CO₂ διάλυμα εισέρχεται σε έναν διαχωριστή (stripper) για την αναγέννηση του CO₂. Το φτωχό σε CO₂ διάλυμα μεταφέρεται και πάλι στον απορροφητήρα. Η μέθοδος χημικής απορρόφησης χρησιμοποιείται ιδιαίτερα σε μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με στέρεα καύσιμα, έχει ευρεία εμπορική χρήση, πετυχαίνει βαθμούς δέσμευσης κοντά στο 85-95% αλλά συνοδεύεται από μεγάλες ενεργειακές καταναλώσεις. Για την αντιμετώπιση του παραπάνω προβλήματος, έχει προταθεί η χρήση νέων διαλυτών, όπως οι διαλύτες χωρίς νερό (π.χ. μεθανόλη ή αιθυλενογλυκόλη) και οι διφασικοί (Vega et al., 2018).

Η μέθοδος της φυσικής απορρόφησης βασίζεται στη χρήση ενός φυσικά αδρανούς διαλύτη, ο οποίος απορροφά το CO₂. Η απορρόφηση αυτή λαμβάνει χώρα σε υδατικούς ή οργανικούς απορροφητήρες, ενώ κάποιοι τυπικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι οι Selexol, Rectisol, Ifrexol και Fluor (Madejski et al., 2022; Sifat & Haseli, 2019).



Εικόνα 2: Περιγραφή της μεθόδου δέσμευσης CO₂ μέσω χημικής απορρόφησης (Madejski et al., 2022)

2. Προσρόφηση – Φυσικός Διαχωρισμός (Adsorption)

Η προσρόφηση είναι μια διαδικασία η οποία χρησιμοποιεί μια στέρεη επιφάνεια για την αφαίρεση του διοξειδίου του άνθρακα από ένα μείγμα. Ο φυσικός διαχωρισμός βασίζεται στις μεθόδους προσρόφησης, απορρόφησης και κρυογενικού διαχωρισμού. Για την

φυσική προσρόφηση χρησιμοποιούνται διάφορα πορώδη υλικά, όπως ο ενεργός άνθρακας, η αλουμίνα, οξειδία του μετάλλου ή ζεόλιθοι για την απορρόφηση του CO₂.

3. Διαχωρισμός μέσω μεμβράνης

Ο διαχωρισμός μέσω μεμβρανών εκμεταλλεύεται την δυνατότητα διαπερατών ή ημι-διαπερατών υλικών να επιτρέπουν την επιλεκτική μεταφορά του διοξειδίου του άνθρακα μέσω αυτών, και άρα τον διαχωρισμό του από το ρεύμα καυσαερίων. Υπάρχουν τρία είδη μεμβρανών που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη διεργασία : οι πολυμερείς μεμβράνες, οι κεραμικές και οι υβριδικές (Y. Wang et al., 2017).

4. Κρυογενικός Διαχωρισμός

Η διεργασία του κρυογενικού διαχωρισμού χρησιμοποιείται τόσο στην δέσμευση μετά την καύση όσο και στην καύση με καθαρό οξυγόνο. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει συνεχείς συμπίεσεις και ψύξεις των καυσαερίων, έτσι ώστε να διαχωριστεί το CO₂ από το υπόλοιπο ρεύμα καυσαερίων. Δεν εφαρμόζεται ιδιαίτερα συχνά, εξαιτίας του υψηλού λειτουργικού του κόστους, όμως έχει την δυνατότητα να παράξει καθαρό ρεύμα CO₂ σε ποσοστό έως και 99.17% (Knapik et al., 2018).

Καμία όμως από τις παραπάνω μεθόδους δεν πετυχαίνει τέλειο καθαρισμό των καυσαερίων, ώστε να μείνει μόνο καθαρό CO₂. Έτσι, για την ασφαλή αποθήκευση ή εύκολη επαναχρησιμοποίηση του δεσμευμένου ρεύματος CO₂, είναι σημαντικό να τηρούνται ορισμένες προδιαγραφές ως προς τις συγκεντρώσεις των ενώσεων που περιέχονται σε αυτό. Πιο συγκεκριμένα, για την διευκόλυνση της αποθήκευσης του δεσμευμένου CO₂, το 2009 η Ευρωπαϊκή Κομισιόν δημιούργησε ένα κοινό πλαίσιο το οποίο ορίζει κάποιες παραμέτρους που πρέπει να τηρούνται κατά τη διεργασία αυτή (Sanchez Fernandez et al., 2009).

Πίνακας 1: Υιοθετημένα όρια συγκέντρωσης ουσιών για την αποθήκευση δεσμευμένου ρεύματος CO₂.

Χημική Ένωση	Αποδεκτό όριο για την αποθήκευση του ρεύματος CO₂
CO₂	>90% κατ' όγκο
H₂O	<500ppm / <0.05% κατ' όγκο
H₂S	<200ppm / 0.02% κατ' όγκο
NO_x	<100ppm / 0.01% κατ' όγκο
SO_x	<100ppm / 0.01% κατ' όγκο
HCN	<5ppm / 0.0005% κατ' όγκο

COS	<50ppm / 0.005% κατ' όγκο
N₂	<4% κατ' όγκο
H₂	<4% κατ' όγκο

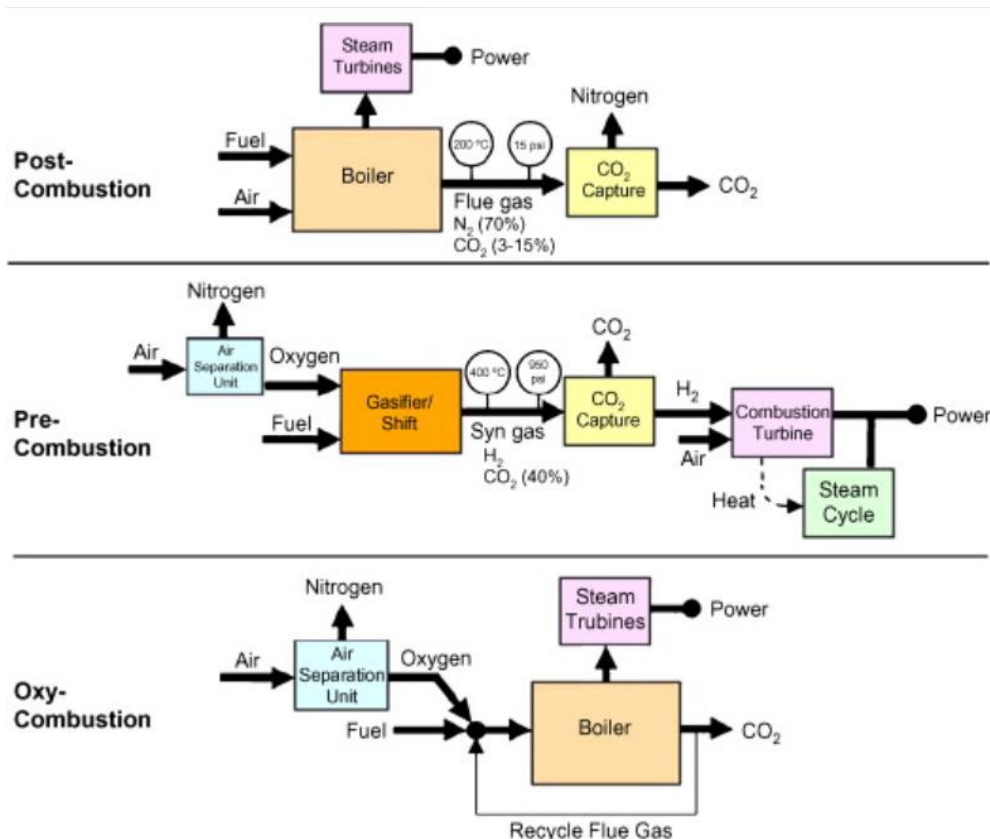
1% κατ' όγκο = 10000ppm

Πηγή: (Sanchez Fernandez et al., 2009)

Αξίζει να αναφερθεί ότι η Νορβηγία διαθέτει χρόνια εμπειρίας ως προς την αποθήκευση του CO₂, καθώς ήδη από το 1996 λειτουργεί τον πρώτο παγκοσμίως υποθαλάσσιο αποθηκευτικό χώρο για το CO₂. Αναλυτικότερα, στις δυτικές ακτές της Νορβηγίας, υπάρχει η μονάδα εξαγωγής φυσικού αερίου “Sleipner Vest (West)”, η οποία κατά την διαδικασία εξόρυξης του φυσικού αερίου, δέσμευε το CO₂ από το υψηλής πίεσης ρεύμα και αντί να το απελευθερώσει στην ατμόσφαιρα, το έγχυνέ στον αποθηκευτικό χώρο “Utsira”, 1000m κάτω από τον βυθό της θάλασσας. Κάθε χρόνο έχει μετρηθεί ότι περίπου 1000000 τόνοι CO₂ δεσμεύονται και αποθηκεύονται εκεί. (https://Web.Archive.Org/Web/20110721193257/Http://Www.Co2captureandstorage.Info/Project_specific.Php?Project_id=26, n.d.). Ένα άλλο σημαντικό παράδειγμα δέσμευσης και αποθήκευσης του CO₂ αποτελεί το “Northern Lights Project”, το οποίο σταδιακά ξεκινάει την λειτουργία του. Το “Northern Lights Project” έχει προταθεί και αναπτύσσεται σε συνεργασία των εταιρειών “Equinor”, “Shell” και “TotalEnergies” και ασχολείται με την υποθαλάσσια αποθήκευση του CO₂ στις δυτικές ακτές της Νορβηγίας. Το εγχείρημα αυτό περιλαμβάνει την δέσμευση και υδροποίηση του CO₂ από δύο βιομηχανίες στην ανατολική Νορβηγία (“Norcem” και “Fortum”) και την ακτοποϊκή μεταφορά αυτού σε έναν υποθαλάσσιο αποθηκευτικό χώρο 2600m κάτω από τον βυθό της Βόρειας Θάλασσας. Η λειτουργία του εγχειρήματος αναμένεται να ξεκινήσει το 2024 και 2026 για την εταιρεία “Norcem” και “Fortum” αντίστοιχα, ενώ προβλέπεται για κάθε εταιρεία η δέσμευση και αποθήκευση 400000 τόνων CO₂ κάθε χρόνο (<https://Www.Npd.No/En/Facts/News/General-News/2020/Historic-Northern-Lights-Has-Submitted-a-Plan-for-Development-and-Operation-Pdo-for-the-First-Co2-Storage-Project-on-the-Norwegian-Shelf/>, n.d.). Ένα ακόμα παράδειγμα δέσμευσης και αποθήκευσης του CO₂, αποτελεί η συνεργασία του “Northern Lights Project” πάλι, με την εταιρεία “Yara”, που παράγει αμμωνία και λιπάσματα. Πιο συγκεκριμένα, έχει αποφασιστεί το CO₂ που δεσμεύεται από το εργοστάσιο της στο Sluiskil, Ολλανδία να μεταφέρεται στις ακτές της δυτικής Νορβηγίας, όπου και θα αποθηκεύεται. Η συνεργασία αυτή αποτελεί την πρώτη προσπάθεια για διακρατική μεταφορά και αποθήκευση του CO₂. Από τις αρχές του 2025, όταν και θα ξεκινήσει επισήμως η λειτουργία αυτού του εγχειρήματος, 800000 τόνοι καθαρού CO₂ κάθε χρόνο, θα δεσμεύονται, συμπιέζονται και υδροποιούνται στην Ολλανδία και στη συνέχεια θα μεταφέρονται ακτοποϊκώς στις δυτικές ακτές της Νορβηγίας, όπου και θα αποθηκεύονται 2600m κάτω από τον βυθό της θάλασσας (<https://Www.Yara.Com/News-and-Media/News/Archive/News-2022/Major-Milestone-for->

Decarbonising-Europe/, n.d.). Σε όλες τις περιπτώσεις που αναφέρθηκαν προηγουμένως, η δέσμευση του CO₂ γινόταν με την τεχνολογία των αμινών.

Όσον αφορά στην δέσμευση και επαναξιοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα, αυτή προσανατολίζεται κυρίως προς την χρήση του CO₂ για την παραγωγή ουρίας, αλλά και προς άλλες εφαρμογές, όπως η χρήση του CO₂ σε ψυκτικά μέσα, σε πυροσβεστήρες αλλά και στη βιομηχανία πετρελαίου ή φυσικού αερίου για την Ενισχυμένη Ανάκτηση Πετρελαίου (Enhanced Oil Recovery) και την Ενισχυμένη Ανάκτηση Φυσικού Αερίου (Enhanced Gas Recovery) αντίστοιχα (Kuuskraa et al., 2013; Markewitz et al., 2012; Mikkelsen et al., 2010). Επιπλέον, υπάρχει και η δυνατότητα μετατροπής του δεσμευμένου CO₂ μέσω καταλυτικής υδρογόνωσης σε αλκοόλες, όπως η μεθανόλη ή αιθανόλη, αλλά και μεθάνιο. Η μετατροπή του CO₂ για την παραγωγή μεθανίου (κύριο συστατικό του φυσικού αερίου) φέρει το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτεί την αλλαγή της υποδομής του δικτύου μεταφοράς των καυσίμων και επίσης αξιοποιεί τους υπάρχοντες σταθμούς παραγωγής ενέργειας φυσικού αερίου. Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε σε ένα βαθμό η παραγωγή μεθανόλης από την δέσμευση του CO₂, καθώς αυτή χαρακτηρίζεται από πολλές εφαρμογές σε κλάδους όπως οι μεταφορές, η παραγωγή ενέργειας, η χημική βιομηχανία είτε ως καύσιμο είτε ως συστατικό για την παραγωγή άλλων χημικών ουσιών (π.χ. διμεθυλαιθέρας, οξικό οξύ, φορμαλδεΐδη).



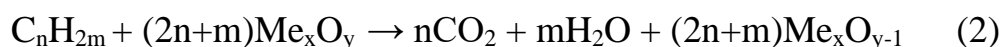
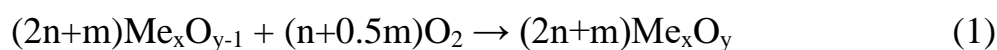
Εικόνα 3: Τεχνολογίες Δέσμευσης CO₂ (Figueroa et al., 2008)

Ο διαχωρισμός του CO₂ από τα υπόλοιπα αέρια οδηγεί σε σημαντική αύξηση του λειτουργικού κόστους της εγκατάστασης ενώ επίσης επιφέρει και ενεργειακές ‘ποινές’ με τη μορφή της πτώσης του ολικού βαθμού απόδοσης του συστήματος, αφού καταναλώνει και ένα μέρος της παραγόμενης ενέργειας.

Σε γενικές γραμμές, οι τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα είναι αρκετά ώριμες και δεν αναμένεται κάποια σημαντική πρόοδος ή νέα αποκάλυψη στον τομέα αυτόν. Αντιθέτως, η τεχνολογία CLC εκτός του ότι δεν απαιτεί κάποιο επιπλέον βήμα για τον διαχωρισμό των αερίων, αποτελεί και ίσως την μόνη γνωστή τεχνολογία στα πλαίσια της οποίας θα μπορούσε να σημειωθεί κάποια εξέλιξη, ώστε εφαρμόζοντας την να αποφευχθούν σε μεγάλο βαθμό οι επιπτώσεις στο κόστος παραγόμενης ενέργειας και στην ενεργειακή απόδοση από το διαχωρισμό των αερίων (Lyngfelt et al., 2021).

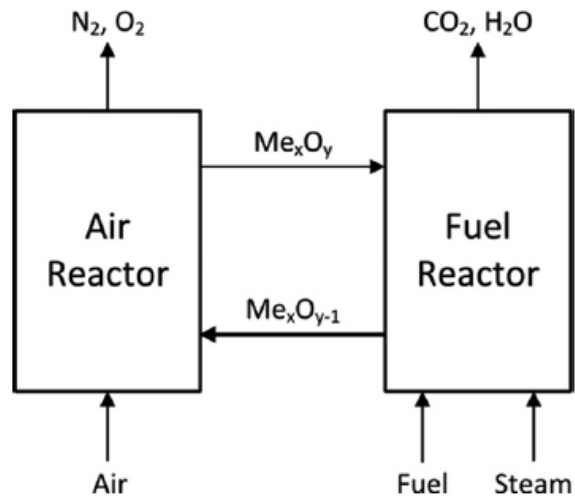
Η μέθοδος CLC χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη, συνήθως δυο επικοινωνούντων αντιδραστήρων ρευστοποιημένης κλίνης, τον Fuel Reactor (FR) και τον Air Reactor (AR). Η γενική ιδέα της τεχνολογίας CLC έγκειται στην εκμετάλλευση κάποιων υλικών, των λεγόμενων Oxygen Carriers (OCs), τα οποία στην ουσία έχουν τη δυνατότητα να μεταφέρουν οξυγόνο και θερμότητα από

τον αέρα καύσης προς την καύσιμη ύλη, κυκλοφορώντας μεταξύ των δύο αντιδραστήρων. Καθώς αέρας εισέρχεται στον AR, το οξυγόνο αντιδράει με το OC οξειδώνοντας το (αντίδραση 1). Στη συνέχεια το Oxygen Carrier μεταφέρεται στον FR, όπου μέσω μίας αντίδρασης αναγωγής παρέχει το οξυγόνο στο εισαγόμενο καύσιμο και έτσι πραγματοποιείται η αντίδραση καύσης (αντίδραση 2). Έτσι, τα Oxygen Carriers στην ουσία υφίστανται συνεχείς οξειδω-αναγωγικές αντιδράσεις καθώς κυκλοφορούν στη μονάδα CLC. Η συνολική ποσότητα θερμότητας που εκλύεται από τις αντιδράσεις και στους δύο αντιδραστήρες ισούται με την θερμότητα που θα εκλυόταν και σε κανονικές συνθήκες καύσης, όπου το οξυγόνο έρχεται απευθείας σε επαφή με το καύσιμο, και μπορεί να εκμεταλλευτεί, όπως για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (Abad et al., 2007).

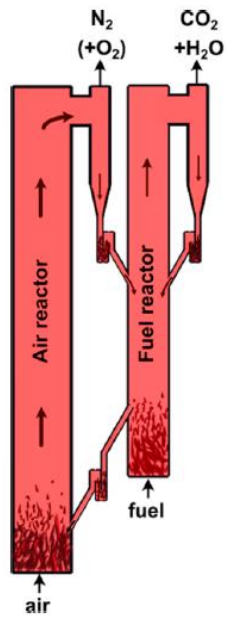


Τα OCs είναι οξείδια του μετάλλου (Metal Oxides, MeO) που κυκλοφορούν ενδεδειγμένα ανάμεσα στους δύο αντιδραστήρες, αποφεύγοντας έτσι την επαφή και ανάμειξη του καυσίμου με τον αέρα καύσης, άρα και την δημιουργία αερίων NOx. Επομένως, το αέριο στην έξοδο του FR θα αποτελείται ιδανικά μόνο από διοξείδιο του άνθρακα CO₂ και υδρατμό H₂O, όπου μετά τη συμπύκνωση του τελευταίου το ρεύμα εξόδου θα αποτελείται αποκλειστικά από CO₂, σχεδόν έτοιμο για αποθήκευση ή μετέπειτα χρήση. Όσον αφορά τον Air Reactor, το ρεύμα στην έξοδο αυτού χαρακτηρίζεται κυρίως από άζωτο N₂ και οξυγόνο O₂ που δεν αντέδρασε με το Oxygen Carrier.

Στον Fuel Reactor εκτός από το καύσιμο, εισέρχεται και κάποιο άλλο αέριο για την επίτευξη της ρευστοποίησης του αντιδραστήρα, το οποίο συνήθως είναι ατμός ή και διοξείδιο του άνθρακα, ως απομάστευση από τα αέρια στην έξοδο του αντιδραστήρα. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ατμός, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.



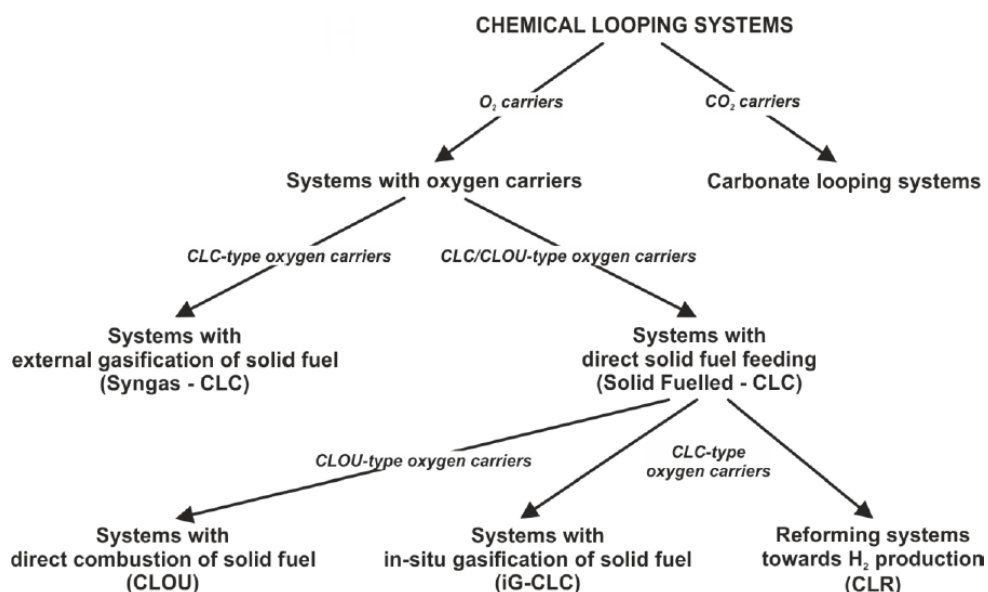
Εικόνα 4: Η ιδέα πίσω από την τεχνολογία CLC (Ströhle et al., 2014)



Εικόνα 5: Σχηματική αναπαράσταση τυπικού συστήματος CLC με 2 αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης (Lyngfelt et al., 2021)

1.5 Ταξινόμηση Συστημάτων Χημικού Βρόχου

Πέρα από την Καύση Χημικού Βρόχου, έχουν αναπτυχθεί και άλλες τεχνολογίες που εφαρμόζουν το χαρακτηριστικό του Χημικού Βρόχου στα συστήματα τους, με σκοπό να επιτυγχάνεται μια καθαρότερη και αποδοτικότερη καύση. Αρχικά, τα συστήματα Χημικού Βρόχου χωρίζονται με βάση το αν φέρουν Oxygen Carriers ή CO₂ Carriers, υλικά δηλαδή που κυκλοφορούν στο σύστημα και μεταφέρουν διοξείδιο του άνθρακα αντί για οξυγόνο (Carbonate Looping Systems). Στην συνέχεια, τα συστήματα που φέρουν Oxygen Carriers, χωρίζονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με το αν η αεριοποίηση του εισερχόμενου καυσίμου, αν αυτό είναι στερεό, γίνεται πριν ή μετά την είσοδο αυτού στο σύστημα. Τα συστήματα όπου το στερεό καύσιμο υφίσταται αεριοποίηση πριν την είσοδο του ονομάζονται Syngas-CLC, ενώ τα συστήματα που το καύσιμο εισέρχεται ως έχει, σε στέρεα μορφή, αποκαλούνται Solid Fuelled-CLC. Τέλος, τα συστήματα Solid Fuelled-CLC ανάλογα με τις ιδιότητες του Oxygen Carrier που χρησιμοποιούν ή τα τελικά προϊόντα της διαδικασίας, χωρίζονται σε συστήματα CLOU, iG-CLC και CLR. Η τεχνολογία iG-CLC αφορά στέρεα καύσιμα τα οποία υφίστανται αεριοποίηση κατά την είσοδο τους στον Fuel Reactor, μετατρέπόμενα σε συνθετικό αέριο το οποίο στη συνέχεια καίγεται από τα Oxygen Carriers. Τα συστήματα CLOU φέρουν το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό ότι τα Oxygen Carriers που χρησιμοποιούν, πέρα από την μεταφορά οξυγόνου μεταξύ των αντιδραστήρων, μπορούν και τα ίδια να εκλύουν αέριο οξυγόνο στον FR αποφεύγοντας έτσι την ενδιάμεση αεριοποίηση του καυσίμου. Η τεχνολογία CLR, σε αντίθεση και με τις δύο προαναφερθέντες τεχνολογίες, έχει ως σκοπό την παραγωγή H₂ και CO, και όχι CO₂. Όσον αφορά τα συστήματα Syngas-CLC, αυτά προϋποθέτουν την εξωτερική αεριοποίηση του καυσίμου πριν την είσοδο στον αντιδραστήρα, απαιτώντας έτσι μια ξεχωριστή μονάδα για τον διαχωρισμό του αέρα (Air Separation Unit, ASU), ο οποίος θα δώσει το απαραίτητο οξυγόνο για την αεριοποίηση (Czakiert et al., 2022).



Εικόνα 6: Ταξινόμηση των συστημάτων Χημικού Βρόχου (Czakiert et al., 2022)

1.6 Ιστορική Αναδρομή

Η τεχνολογία CLC εμφανίστηκε πρώτη φορά το 1954 από τους Lewis και Gilliland (Lewis & Gilliland, 1954) στην προσπάθεια να παραχθεί καθαρό διοξείδιο του άνθρακα ή syngas (μείγμα αερίων που αποτελείται κυρίως από H_2 και CO), αλλά ξεχάστηκε και παρουσιάστηκε ξανά το 1994 ως ένας τρόπος μείωσης των εκπομπών του CO_2 (Ishida & Jin, 1994; Lyngfelt et al., 2021). Στις αρχές του 21^{ου} αιώνα, όταν η τεχνολογία αυτή βρισκόταν ακόμα σε πρώιμο θεωρητικό επίπεδο, πραγματοποιήθηκε η πρώτη επίδειξη επιτυχημένης λειτουργίας στο πλαίσιο ενός ερευνητικού προγράμματος, όπου και κατασκευάστηκε ένα πρωτότυπο ισχύος 10kW. Το σύστημα αυτό λειτούργησε για περισσότερες από 100 ώρες με φυσικό αέριο ως καύσιμο, πετυχαίνοντας 99% ποσοστό μετατροπής του καυσίμου και 100% ποσοστό δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα (Lyngfelt et al., 2004; Lyngfelt & Thunman, 2005). Αξίζει να σημειωθεί, ότι οι περισσότερες εφαρμογές CLC είναι με αέριο καύσιμο, με την διεύθυνση των στερεών καυσίμων να αυξάνεται βέβαια όλο και περισσότερο στις μέρες μας. Η πρώτη εφαρμογή CLC με στερεό καύσιμο πραγματοποιήθηκε το 2008 σε ένα σύστημα ισχύος 10kW στο πανεπιστήμιο Chalmers της Σουηδίας όπου για καύσιμο χρησιμοποιήθηκε ο οπτάνθρακας πετρελαίου (petroleum coke) και ο ασφαλτούχος άνθρακας (bituminous coal) (Berguerand & Lyngfelt, 2008; Lyngfelt et al., 2019). Αποτελέσματα από διάφορες εφαρμογές με πληθώρα υλικών Oxygen Carriers (όπως ο ιλμενίτης και το σιδηρομετάλλευμα) έχουν αποδείξει την αξιοπιστία αυτής της τεχνολογίας. Μέχρι και το

2021, λειτουργία με στερεά καύσιμα είχε πραγματοποιηθεί σε 20 μονάδες, ξεπερνώντας τις 3700 ώρες λειτουργίας συνολικά, με την εισαγόμενη ισχύ αυτών να κυμαίνεται σε ένα εύρος από 0.5kWth έως 4MWth. Το κάρβουνο (coal) αποτελεί το πιο σύνηθες στερεό καύσιμο που χρησιμοποιείται στις CLC εφαρμογές, με τη βιομάζα όμως να κερδίζει σταδιακά έδαφος, ως ένα πολλά υποσχόμενο καύσιμο για την επίτευξη αρνητικών εκπομπών CO₂ (Adáñez et al., 2018).

Πλέον, η πρόκληση που έχει να αντιμετωπίσει η επιστημονική κοινότητα, βρίσκεται στην περαιτέρω κλιμάκωση (scale-up) της τεχνολογίας, δημιουργώντας μονάδες μεγαλύτερης ισχύος που να φτάνουν μέχρι και κάποιες δεκάδες MWth. Επιπροσθέτως, η καύση υγρών καυσίμων έχει τραβήξει αρκετό ενδιαφέρον, καθώς θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν βαριά καύσιμα ή ανανεώσιμα ‘πράσινα’ καύσιμα, όπως η βιο-αιθανόλη (de Diego et al., 2016; Hoteit et al., 2011).

Στον Πίνακα 2 παρατίθεται μία σύντομη περίληψη κάποιων μονάδων CLC που υπάρχουν ανά τον κόσμο και ασχολούνται με την καύση στερεών καυσίμων (Adáñez et al., 2018).

Πίνακας 2: Περιγραφή ορισμένων μονάδων CLC στερεού καυσίμου

	Πανεπιστήμιο/ Οργανισμός	Τοποθεσία	Χρονιά Λειτουργίας	Ισχύς (kWth)	Καύσιμο	Oxygen Carrier	Ώρες Λειτουργίας (h)
1	Chalmers University of Technology	Σουηδία	2008	10	Άνθρακας, Οπτάνθρακας πετρελαίου	Ιμμενίτης, μετάλλευμα Mn	253
2	Chalmers University of Technology	Σουηδία	2012	100	Άνθρακας, Οπτάνθρακας πετρελαίου	Ιμμενίτης, μετάλλευμα Fe	116
3	Southeast University	Κίνα	2009	10	Άνθρακας, Βιομάζα	NiO, Fe ₂ O ₃	130
4	Southeast University	Κίνα	2010	1	Άνθρακας, Βιομάζα, Λυματολάσπη	Αιματίτης	260
5	Instituto de Carboquímica (Consejo Superior de Investigaciones Científicas)	Ισπανία	2011	0.5	Άνθρακας, Βιομάζα	Ιμμενίτης, μετάλλευμα Fe, οξειδία Fe-Mn	450
6	Instituto de Carboquímica	Ισπανία	2014	50	Άνθρακας	Ιμμενίτης	50

	(Consejo Superior de Investigaciones Científicas)						
7	IFP Energies Nouvelles	Γαλλία	2012	10	Άνθρακας	Φυσικό μέταλλευμα (BMP)	52
8	Hamburg University of Technology	Γερμανία	2012	25	Άνθρακας	Ιλμενίτης, CuO	80
9	Western Kentucky University	Η.Π.Α	2012	10	Βιομάζα	CuO	240
10	Ohio State University	Η.Π.Α	2012	25	Άνθρακας, Βιομάζα	Fe ₂ O ₃	>680
11	CAS Key Laboratory of Renewable Energy (Guangzhou Institute of Energy Conversion)	Κίνα	2014	10	Βιομάζα	Fe ₂ O ₃ , οξειδία Fe-Ni	>60
12	State Key Laboratory of Coal Combustion (Huazhong University of Science and Technology)	Κίνα	2015	5	Άνθρακας	Αιματίτης	6
13	VTT Technical Research Centre	Φινλανδία	2016	10-50	Βιομάζα	Ιλμενίτης	16
14	Darmstadt University of Technology	Γερμανία	2012	1000	Άνθρακας, Βιομάζα	Ιλμενίτης, μέταλλευμα Fe	>100
15	Alstom Power	Η.Π.Α	2011	3000	Άνθρακας	Ασβεστόλιθος	>500
16	Chalmers University of Technology	Σουηδία	2016	4000	Βιομάζα	Ιλμενίτης, μέταλλευμα Mn	1000

Πηγή: (Adánez et al., 2018)

Δύο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την λειτουργία και απόδοση ενός συστήματος CLC θεωρούνται ο λόγος αέρα-καυσίμου και ο λόγος Oxygen Carrier-καυσίμου. Ο λόγος αέρα-καυσίμου, λ, ορίζεται ως η ποσότητα του εισερχόμενου οξυγόνου στον AR μέσω του

ατμοσφαιρικού αέρα, προς την ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την στοιχειομετρική καύση και περιγράφεται από την Εξίσωση 1. Στα συστήματα Chemical Looping Combustion ο λόγος αυτός είναι μεγαλύτερος της μονάδας, ενώ στα συστήματα Chemical Looping Reforming κατώτερος της (Bolh ar-Nordenkampf et al., 2009).

$$\lambda = \frac{m_{O_2,AR}}{m_{O_2,FR_{stoich}}} \quad (\text{Εξ. 1})$$

Παρόμοια με το λ, ο λόγος Oxygen Carrier-καυσίμου, φ, ορίζεται ως η ποσότητα του οξυγόνου που εισέρχεται στον Fuel Reactor μέσω του Oxygen Carrier, προς την ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την στοιχειομετρική καύση, και δίνεται από την Εξίσωση 2.

$$\varphi = \frac{m_{O_2,OC}}{m_{O_2,FR_{stoich}}} \quad (\text{Εξ. 2})$$

Ο Πίνακας 3 δείχνει τη διακύμανση των τιμών των λόγων λ και φ, που επικρατούν σε μία μονάδα CLC στερεών καυσίμων. Παρατηρείται  ρα,  τι ακ μα και σε εφαρμογές ίδιου καυσίμου και υλικού Oxygen Carrier, επικρατεί μία ποικιλία τιμών του λόγου φ.

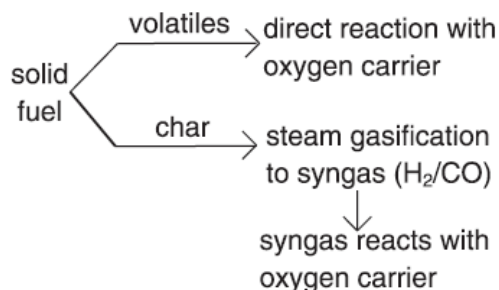
Πίνακας 3: Τιμές λόγου "φ" και "λ" σε εφαρμογές CLC με σ τερα καύσιμα

Είδος καυσίμου	Είδος Oxygen Carrier	Λόγος �ερα-καυσίμου, λ	Λόγος Oxygen Carrier-καυσίμου, φ	Ισχύς (kWth)	Αναφορά
Ξυλοκάρβουνο (Wood Char)	Ιλμενίτης	-	1 - 6	100	(Adánez et al., 2018)
Ασφαλτούχος Άνθρακας	Ιλμενίτης	-	1.1 - 1.5	50	(Adánez et al., 2018)
Ασφαλτούχος Άνθρακας	Ιλμενίτης	-	2 - 4	100	(Adánez et al., 2018)
Υποασφαλτούχος Άνθρακας (Sub-bituminous coal)	Ιλμενίτης	1.2	1.5-4	100000	(Abad et al., 2015)

Ανθρακας	Ιλμενίτης	2	-	100	(Ohlemüller et al., 2015)
Ανθρακας	Ιλμενίτης	-	1.2	1000	(Abad et al., 2013)
Λιγνίτης	Ιλμενίτης	-	3	0.5	(Mendiara et al., 2014)
Βιομάζα (Δασικά και αγροτικά απόβλητα)	Μετάλλευμα Fe	-	1-1.2	0.5	(Mendiara et al., 2018)
Ασφαλτούχος Ανθρακας	Ιλμενίτης	-	1	1000	(Adáñez et al., 2018)
Ανθρακίτης	Ιλμενίτης	-	1.6	1000	(Adáñez et al., 2018)

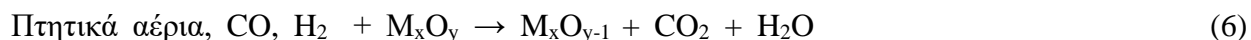
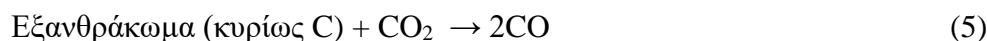
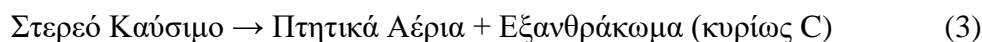
1.7 Καύση Χημικού Βρόχου με στερεά καύσιμα

Η Καύση Χημικού Βρόχου με στερεά καύσιμα παρουσιάζει κάποιες επιπλέον ιδιαιτερότητες σε σχέση με την γενική λειτουργία του CLC που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 1.4. Πιο αναλυτικά, το στερεό καύσιμο εισέρχεται στον Fuel Reactor όπου και απελευθερώνονται τα πτητικά του αέρια (devolatilization), ενώ επίσης παράγεται και εξανθράκωμα (char). Σε αυτή την περίπτωση, το Oxygen Carrier μπορεί να αντιδράσει απευθείας με τα πτητικά αέρια και να τα οξειδώσει, αλλά δεν ισχύει το ίδιο και με το εξανθράκωμα. Αντ' αυτού, το εξανθράκωμα υφίσταται αεριοποίηση μέσω ατμού ή/και CO₂ (gasification), μετατρέπόμενο σε συνθετικό αέριο (syngas), αποτελούμενο κυρίως από H₂ και CO, με το οποίο και αντιδράει το Oxygen Carrier. Η διαδικασία αυτή, εξαιτίας αυτής της ενδιάμεσης αεριοποίησης που λαμβάνει χώρα, ονομάζεται 'Επιτόπια Αεριοποίηση και Καύση Χημικού Βρόχου' (in-situ Gasification Chemical Looping Combustion, iG-CLC), και περιγράφεται και στην Εικόνα 7. Ύστερα από την οξείδωση των αερίων στον Fuel Reactor, το Oxygen Carrier επιστρέφει στον Air Reactor, όπου και θα αντιδράσει με τον αέρα σύμφωνα με την αντίδραση (1). Στην έξοδο και των δύο αντιδραστήρων υπάρχει από ένας κυκλώνας, ο οποίος διαχωρίζει τις αέριες ενώσεις από τις στερεές.



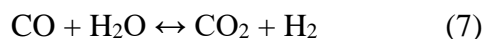
Εικόνα 7: Αντιδράσεις που υφίστανται τα στερεά καύσιμα στο CLC (Lyngfelt, 2014)

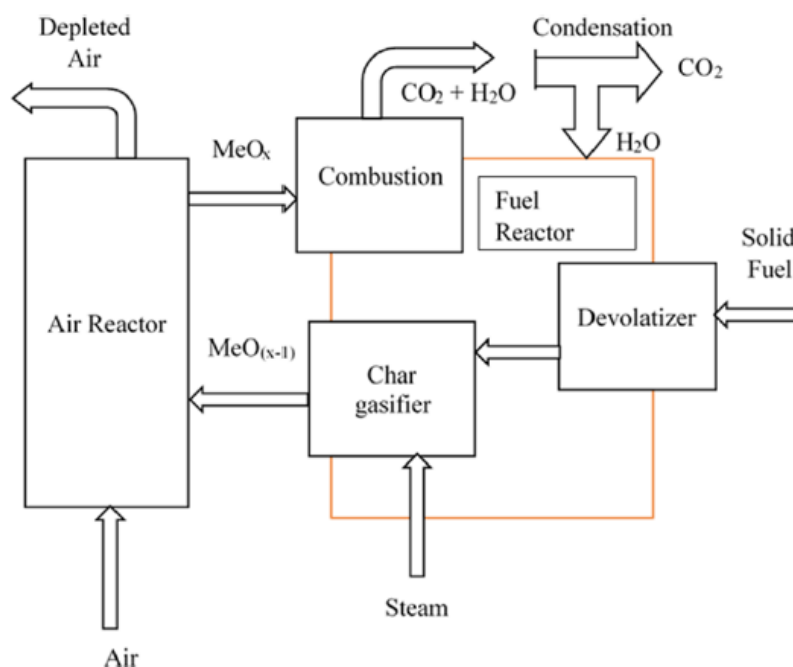
Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε αυτό το στάδιο είναι οι αντίστοιχες (3), (4), (5) και (6).



Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε η χρήση ατμού τόσο για την αεριοποίηση του εξανθρακώματος όσο και για την επίτευξη της ρευστοποίησης του Fuel Reactor, όπως και αναφέρθηκε προηγουμένως.

Επιπλέον, στον Fuel Reactor λαμβάνει χώρα και η αντίδραση ‘Μετατροπής Νερού-Αερίου’ (Water-Gas Shift Reaction, WGSR), η οποία με τη σειρά της επηρεάζει τις συγκεντρώσεις των αερίων στον Fuel Reactor και περιγράφεται από την αντίδραση (7).





Εικόνα 8: Σχεδιάγραμμα της CLC τεχνολογίας για στερεά καύσιμα-απεικόνιση των διεργασιών που πραγματοποιούνται στον FR (Yaqub & Oboirien, 2020)

Carbon Stripper

Για την αεριοποίηση του εξανθρακώματος έχει βρεθεί ότι η βέλτιστη θερμοκρασία για να πραγματοποιηθεί γρήγορα η αντίδραση είναι γύρω στους 1300°C. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη ότι τα περισσότερα Oxygen Carriers δεν μπορούν να αντέξουν τόσο υψηλές θερμοκρασίες (λόγω χαμηλότερου ή παρόμοιου σημείου τήξης) αλλά και την τάση των σωματιδίων να συσσωρεύονται (agglomeration) σε αυτές τις θερμοκρασίες, το θερμοκρασιακό εύρος που εφαρμόζεται στις περισσότερες μονάδες iG-CLC είναι μεταξύ 800-1000°C (Gong et al., 2021). Υπό αυτές τις θερμοκρασίες, η αεριοποίηση του εξανθρακώματος θεωρείται μια αρκετά αργή διαδικασία, η οποία μπορεί να επηρεάσει σημαντικά και την απόδοση του συστήματος, καθώς αυτή είναι αρκετά πιο αργή από την αντίδραση του Oxygen Carrier με το syngas (Lyngfelt, 2014; P. Wang et al., 2015). Αν δεν αντιδράσει πλήρως το εξανθράκωμα με τον ατμό στον Fuel Reactor, τότε υπάρχει κίνδυνος να εισρεύσει στον Air Reactor κάποια ποσότητα από το εξανθράκωμα που δεν έχει αντιδράσει μέσω των σωματιδίων του Oxygen Carrier. Εφόσον το εξανθράκωμα φτάσει όντως στον Air Reactor, τότε αυτό θα οξειδωθεί από το εισερχόμενο ρεύμα αέρα, θα μετατραπεί σε διοξείδιο του άνθρακα και θα απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα, μειώνοντας έτσι αισθητά την απόδοση του συστήματος ως προς την δέσμευση του CO₂. Για να αποφευχθεί επομένως αυτή η κατάσταση, έχει προταθεί η χρήση μίας μονάδας που ονομάζεται ‘Carbon Stripper’ (CS), η οποία στην ουσία διαχωρίζει το εξανθράκωμα από το Oxygen Carrier και μετά το ξαναστέλνει πίσω στον Fuel Reactor, ώστε να περιοριστεί η ποσότητα αυτού που θα μεταφερθεί στον Air Reactor.

Ο CS επίσης λειτουργεί και ως ένας ακόμα αντιδραστήρας όπου συνεχίζεται η αεριοποίηση του εξανθρακώματος. Επιπλέον, η αύξηση της θερμοκρασίας στον Fuel Reactor έχει αποδειχθεί ότι αυξάνει την μετατροπή του εξανθρακώματος σε ανθρακούχα αέρια, μειώνοντας επομένως έτσι την ποσότητα αυτού που μπορεί να φτάσει τον Air Reactor. Επομένως οι υψηλές θερμοκρασίες στον Fuel Reactor, αυξάνουν την παραγωγή των πτητικών αερίων και του syngas και επομένως και την απόδοση δέσμησης CO₂ της μονάδας (Zhou et al., 2020). Η αύξηση αυτή όμως, όπως προαναφέρθηκε, περιορίζεται από το σημείο τήξης των υλικών που συμμετέχουν στην διαδικασία. Ένας άλλος τρόπος που έχει προταθεί για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, είναι η αύξηση του χρόνου παραμονής των σωματιδίων του εξανθρακώματος στον FR, το οποίο μπορεί να επιτευχθεί με την αύξηση της ποσότητας του υλικού Oxygen Carrier στον FR. Έχει βρεθεί όμως, ότι στις περισσότερες περιπτώσεις, η προσθήκη μίας μονάδας CS είναι πιο ανταγωνιστική οικονομικά από την αύξηση της ποσότητας του OC (Sun et al., 2015, 2016).

Βαθμός Δέσμησης του CO₂

Η απόδοση δέσμησης του διοξειδίου του άνθρακα καθορίζει την ποσότητα του εισαγόμενου άνθρακα μέσω του καυσίμου που δεσμεύεται σε αέρια μορφή στην έξοδο του Fuel Reactor. Οι ανθρακούχες ενώσεις, προερχόμενες είτε από τα πτητικά αέρια είτε από το εξανθράκωμα, υπό συνθήκες πλήρους καύσης θα μετατραπούν σε διοξείδιο του άνθρακα. Πιο αναλυτικά, ο βαθμός δέσμησης του CO₂ ορίζεται ως εξής:

$$\eta_{CC} = \frac{F_{CO_2,FR} + F_{CO,FR} + F_{CH_4,FR}}{F_{CO_2,FR} + F_{CO,FR} + F_{CH_4,FR} + F_{CO_2,AR}} \quad (\text{Εξ. 3})$$

, όπου F_x είναι η ποσότητα του εκάστοτε αερίου στον FR ή στον AR. Τυπικές τιμές βαθμού δέσμησης του CO₂ σε εφαρμογές CLC με βιομάζα είναι γύρω στο 99% (Zhou et al., 2020).

Τέφρα

Κατά την καύση ενός στερεού καυσίμου είναι γεγονός ότι παράγεται και ποσότητα τέφρας, στην περίπτωση του CLC αυτή μαζεύεται στον Fuel Reactor, η οποία και πρέπει να αφαιρείται τακτικά ώστε να αποφεύγεται η συσσώρευση της και τυχόν λειτουργικά προβλήματα που αυτό θα επιφέρει. Αυτή η αφαίρεση της τέφρας αποτελεί όμως και πρόβλημα για τη λειτουργία του CLC, καθώς οδηγεί στην απώλεια υλικού Oxygen Carrier. Κατά τους πολλούς κύκλους λειτουργίας τους, τα OCs τείνουν να υφίστανται τριβή και να χάνουν την ικανότητα να συμμετέχουν στις αντιδράσεις οξειδω-αναγωγής. Εξαιτίας αυτού του γεγονότος, εύκολα καταλαβαίνει κανείς την ανάγκη για χαμηλό κόστος του Oxygen Carrier. Μέχρι στιγμής, για την αντιστάθμιση αυτής της απώλειας, χρησιμοποιείται ένα επιπλέον ρεύμα εισόδου Oxygen Carrier, το οποίο ισούται με την ποσότητα που χάνεται. Βέβαια, δοκιμάζονται και άλλες μέθοδοι για την αφαίρεση της τέφρας, οι οποίες θα μειώσουν την παράπλευρη απώλεια του υλικού Oxygen Carrier. Μία από αυτές είναι η χρήση περιστρεφόμενης ρευστοποιημένης κλίνης, η οποία έχει αποδειχθεί να βελτιώνει τον διαχωρισμό αερίων-στερεών καθώς και στερεών-στερεών, σε σχέση με την συμβατική

ρευστοποιημένη κλίνη (Weber et al., 2017). Επιπλέον, η χρήση υλικών Oxygen Carriers με μαγνητικές ιδιότητες μπορεί να αποτελέσει μία άλλη εναλλακτική (Abián et al., 2017). Με βάση τα παραπάνω στοιχεία, εύλογα συμπεραίνει λοιπόν κανείς ότι η τεχνολογία CLC αφήνει πίσω της στέρεα υπολείμματα (τέφρα και χαμένα υλικά Oxygen Carriers), η διαχείριση των οποίων πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τη λειτουργία μίας τέτοιας μονάδας. Για την ακρίβεια, ανάλογα με την φύση του υλικού του Oxygen Carrier που χρησιμοποιείται καθώς και της τέφρας που προκύπτει, υπάρχει η περίπτωση ύπαρξης διαλυτών τοξικών στοιχείων και ουσιών στα υπολείμματα, κάτι που πρέπει να μελετάται για να καθίσταται σαφές αν είναι ασφαλής η απόθεση των υπολειμμάτων αυτών σε ΧΥΤΑ. Από μελέτη που βρέθηκε στη βιβλιογραφία, είχε αποδειχθεί ότι υλικά όπως ο ιλμενίτης ή το μέταλλευμα σιδήρου μετά από χρήση σε CLC με άνθρακα ως καύσιμο, ήταν ασφαλή για απόθεση σε ΧΥΤΑ, χωρίς όμως να ισχύει το ίδιο και για τα απόβλητα βωξίτη (bauxite waste) (Mendiara et al., 2015).

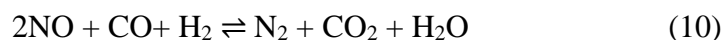
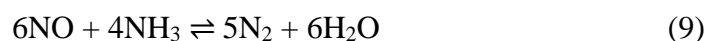
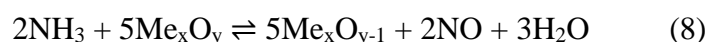
Μετ-επεξεργασία Καυσαερίων και Έκλυση Ρύπων στο CLC

Σε ιδανικές συνθήκες, το αέριο που θα εξέρχεται από τον Fuel Reactor, θα αποτελείται μόνο από ένα ρεύμα ατμού και διοξειδίου του άνθρακα, ενώ καθαρό ρεύμα CO₂ θα μπορεί να αποκτηθεί μετά την συμπύκνωση του πρώτου. Σε πραγματικές συνθήκες όμως, στην έξοδο του Fuel Reactor παρατηρούνται και άλλα αέρια, όπως CO, H₂ ή CH₄ τα οποία θα πρέπει να ‘καθαριστούν’, να οξειδωθούν δηλαδή περαιτέρω ώστε να αποκτήσουμε ένα εύκολα εκμεταλλεύσιμο ρεύμα CO₂. Γενικά, παρόλο που η μετατροπή των αερίων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την αντιδραστικότητα του Oxygen Carrier, ο πιο σημαντικός παράγοντας είναι η ανάμειξη των σωματιδίων του OC με τα αέρια καθώς και ο χρόνος παραμονής αυτών στον FR. Η επαφή των αερίων που παράγονται στο επάνω μέρος του Fuel Reactor με τα Oxygen Carriers μπορεί να μην είναι επαρκής για την πλήρη οξείδωση τους, σε σχέση με τα αέρια που εκλύονται στην βάση του αντιδραστήρα (Johansson, n.d.). Για αυτό τον λόγο, στην έξοδο των καυσαερίων του Fuel Reactor χρησιμοποιείται μία μονάδα ‘καθαρισμού’ των αερίων (Post Oxidation Chamber, POC), όπου στην ουσία εισέρχεται ένα ρεύμα αερίου οξυγόνου, ώστε να ολοκληρωθεί η καύση των αερίων προϊόντων. Η απόδοση της μονάδας POC καθορίζεται με βάση τη σύγκριση της συγκέντρωσης του CO πριν και μετά από αυτήν (Ströhle et al., 2014).

Πέρα από την μονάδα POC, η μετ-επεξεργασία των καυσαερίων απαιτεί και άλλες δράσεις, όπως ο διαχωρισμός σωματιδίων (particle separation), η συμπύκνωση του νερού, η αφαίρεση υπερβολικής ποσότητας οξυγόνου, η ξήρανση και η συμπίεση (Lyngfelt et al., 2021). Στην περίπτωση που το καύσιμο περιέχει άζωτο ή θείο, θα χρειαστεί να υπάρξει ειδική μέριμνα και για την αφαίρεση τους. Γενικά, η παραγωγή ρύπων και απελευθέρωση αυτών στην ατμόσφαιρα, μπορεί να επιφέρει όχι μόνο περιβαλλοντικά προβλήματα, αλλά και λειτουργικά. Οι ρύποι που θα σχηματιστούν στον AR θα βρουν διέξοδο στο εξωτερικό περιβάλλον και άρα πρέπει να υπακούν στους αντίστοιχους κανονισμούς για την ατμοσφαιρική ρύπανση. Αντίθετα, οι ρύποι που θα σχηματιστούν στον FR επηρεάζουν την ποιότητα του ρεύματος CO₂, και άρα την δυνατότητα του για μεταφορά ή αποθήκευση, με αποτέλεσμα η ύπαρξη τους να πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη κατά τον σχεδιασμό μίας μονάδας CLC.

Εκπομπές NO_x στο iG-CLC

Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, στις εφαρμογές CLC αποφεύγεται σε μεγάλο βαθμό η παραγωγή αερίων NO_x (δηλαδή NO₂ και NO). Καθώς η θερμοκρασία στον Air Reactor είναι σχετικά χαμηλή, κοντά στους 1000°C, δεν παρατηρείται η δημιουργία θερμικών (thermal) (απαιτείται θερμοκρασία ανώτερη των 1500°C (Pachler et al., 2020)) ή άμεσων (prompt) NO_x, σε αντίθεση με την κανονική καύση. Έτσι, ο μόνος μηχανισμός για την δημιουργία NO_x είναι μέσω του αζώτου που περιέχεται στο ίδιο το καύσιμο (NO_x καυσίμου). Το άζωτο αυτό εκφράζεται κυρίως με την απελευθέρωση ενώσεων όπως η αμμωνία (NH₃) ή το υδροκυάνιο (HCN) κατά την πυρόλυση του καυσίμου στον FR, οι οποίες ενώσεις στην συνέχεια θα οξειδωθούν σε NO_x κατά την επαφή με το Oxygen Carrier (βλέπε αντίδραση 8), ή μετατραπούν σε N₂. Το μονοξείδιο του αζώτου (NO) μπορεί να αναχθεί σε N₂ μέσω της αμμωνίας ή του συνθετικού αερίου (βλέπε αντίδραση 9 & 10). Μέσω της βιβλιογραφίας έγινε γνωστό ότι τα NO_x σε εφαρμογές CLC εμφανίζονται κυρίως με τη μορφή NO, και όχι NO₂ (Mayrhuber et al., 2021).



Επιπλέον, ορισμένα Oxygen Carriers (όπως το Fe₃O₄ ή ο ιλμενίτης (FeTiO₃)) αν αναχθούν επαρκώς μπορούν να αντιδράσουν με το NO σύμφωνα με την αντίδραση (11).



Το ρεύμα NO_x έτσι θα καταλήξει στην έξοδο του Fuel Reactor όπου για την αντιμετώπιση του θα χρειαστεί να εφαρμοστούν τεχνολογίες συστημάτων μετ-επεξεργασίας καυσαερίων, όπως η επιλεκτική καταλυτική αναγωγή SCR ή η παγίδα NO_x. Επιπλέον, το άζωτο που περιέχεται στο εξανθράκωμα του καυσίμου υπάρχει ο κίνδυνος, εάν η απόδοση του Carbon Stripper δεν είναι και τόσο υψηλή, να περάσει στον Air Reactor, να οξειδωθεί από τον ατμοσφαιρικό αέρα που εισέρχεται σε αυτόν και να σχηματιστούν ρύποι NO_x οι οποίοι στην συνέχεια θα εκλυθούν στην ατμόσφαιρα.

Εκπομπές SO_x στο iG-CLC

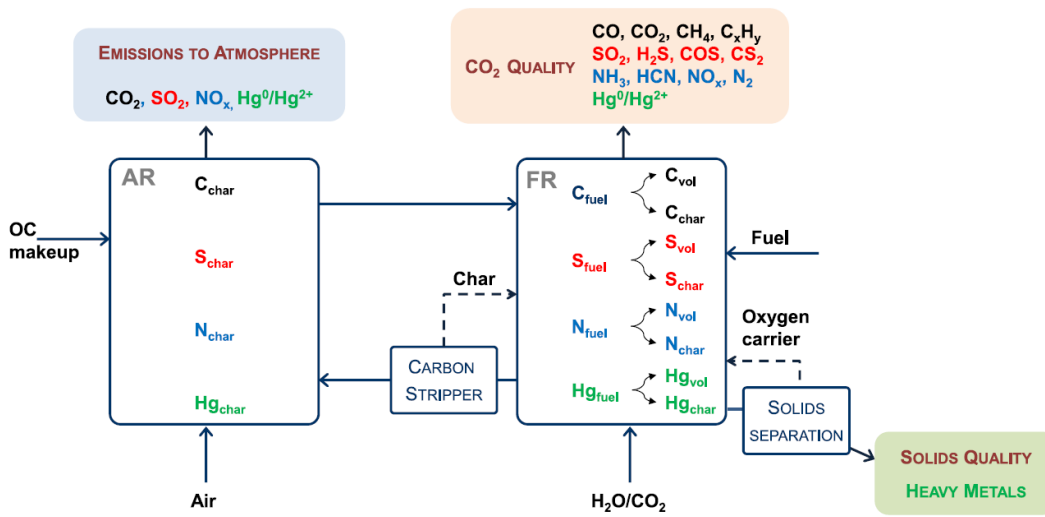
Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, εάν το καύσιμο περιέχει θείο στα συστατικά του, τότε θα σχηματιστούν ρύποι SO_x και άλλες θειούχες ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές, όχι μόνο απειλούν να ‘δηλητηριάσουν’ το υλικό του Oxygen Carrier μειώνοντας την αντιδραστική του ικανότητα, αλλά επίσης δύνανται να δυσχεράνουν την ρευστοποίηση της κλίνης (García-Labiano et al., 2009). Επιπλέον, οι θειούχες ενώσεις που θα εκλυθούν στον Fuel Reactor, θα έχουν επίπτωση και στη διαδικασία συμπίεσης, μεταφοράς και αποθήκευσης του CO₂ (Pipitone & Bolland, 2009). Από την άλλη, όπως και στην περίπτωση των NO_x, το θείο που θα περάσει στον AR μέσω του εξανθρακώματος, θα οξειδωθεί σε SO₂ και θα εκλυθεί στον ατμοσφαιρικό αέρα, δίχως μέτρα αποθείωσης (desulfurization), συνεισφέροντας σε προβλήματα όπως η όξινη βροχή ή η ρύπανση από σωματίδια (PM pollution). Η αύξηση της θερμοκρασίας στον FR έχει βρεθεί να μειώνει την ποσότητα του SO₂ που εκλύεται στο περιβάλλον από τον AR, καθώς αυξάνει το ποσοστό μετατροπής του εξανθρακώματος στον FR, περιορίζοντας την ποσότητα που εισέρχεται στον άλλο αντιδραστήρα (Mendiara et al., 2014).

Από τη βιβλιογραφία βρέθηκε ότι οι κύριες ενώσεις που δημιουργούνται στον FR σε εφαρμογές CLC με θειούχο καύσιμο, είναι το υδρόθειο (H₂S), το διοξείδιο του θείου (SO₂) καθώς και το καρβονυλοσουλφίδιο (COS) (B. Wang et al., 2014). Η αύξηση της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα αυτό έχει αποδειχθεί ότι μειώνει την ποσότητα του υδρόθειου σε αυτόν, αυξάνοντας την ποσότητα του διοξειδίου του θείου, καθώς ευνοείται η αντίδραση οξείδωσης του H₂S σε SO₂ (Adánez et al., 2018).

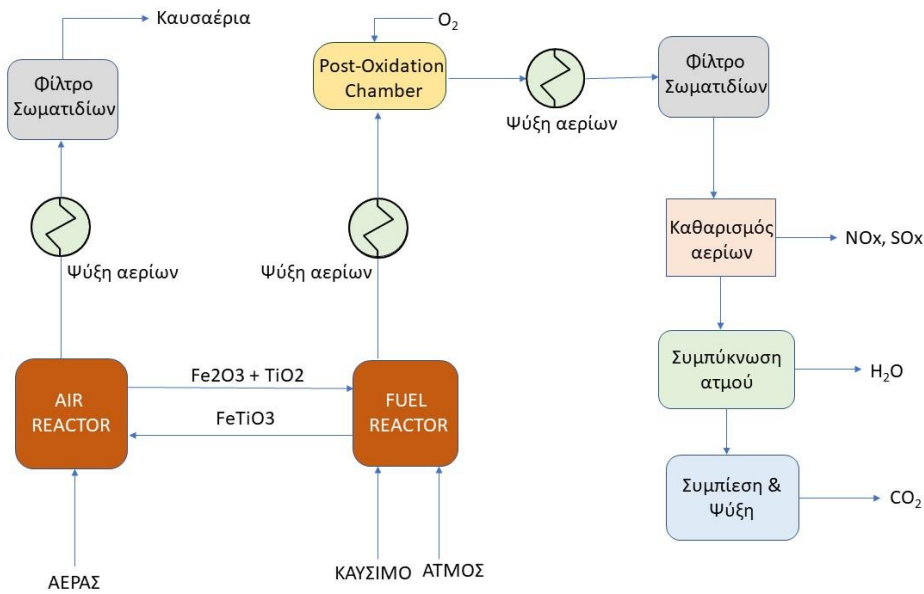
Στο σημείο αυτό, αξίζει να αναφερθεί η διαδικασία LCLTM από την Alstom Power, η οποία σε εφαρμογές CLC με άνθρακα, κατάφερε να εξαλείψει τυχόν ρύπους SO₂ που θα προκύπταν, μέσω της προσθήκης ασβεστόλιθου στο εισερχόμενο ρεύμα άνθρακα (Chiu et al., 2010).

Εκπομπές H₂ στο iG-CLC

Εκτός από τους ρύπους προερχόμενους από το θείο ή το άζωτο του καυσίμου, ορισμένα καύσιμα (όπως ο άνθρακας) περιέχουν και υδράργυρο, οι εκπομπές του οποίου μπορεί να προκαλέσουν σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα. Ο υδράργυρος αποτελεί ένα άκρως πτητικό αέριο, με τοξικές ιδιότητες, το οποίο έχει την τάση να συσσωρεύεται σε φυτικούς και ζωικούς ιστούς, καθιστώντας έτσι επιτακτική την ανάγκη για αντιμετώπιση του. Στην παρούσα εργασία, το SRF που μελετάται δεν περιέχει υδράργυρο.



Εικόνα 9: Αναπαράσταση του σχηματισμού των συνήθων ρύπων σε εφαρμογές CLC με στερεά καύσιμα (Adánez et al., 2018)



Εικόνα 10: Σύστημα μετ-επεξεργασίας καυσαερίων CLC

1.8 Επιλογή του Oxygen Carrier

Έναν από τους πιο σημαντικούς παράγοντες για την σωστή λειτουργικότητα και απόδοση του συστήματος CLC αποτελεί η κρίσιμη επιλογή του υλικού του Oxygen Carrier. Η επιλογή αυτή γίνεται με βάση το εκάστοτε καύσιμο, καθώς και την διαδικασία χημικού βρόχου που θα ακολουθηθεί (πχ. καύση, αεριοποίηση κ.λ.π.). Σε γενικές γραμμές όμως, τα OCs είναι σημαντικό να χαρακτηρίζονται από τις ακόλουθες ιδιότητες :

- Υψηλή ικανότητα οξειδοαναγωγής (redox reactivity) κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής του, δηλαδή αντίδρασης με το εκάστοτε καύσιμο και το οξυγόνο
- Αντίσταση στη φθορά (attrition) και τον θρυμματισμό (fragmentation)
- Ικανότητα για πλήρη μετατροπή του καυσίμου σε CO₂ και H₂O
- Αμελητέα μεταφορά άνθρακα στον Air Reactor, ώστε να αποφευχθεί η ύπαρξη CO₂ στα καυσαέρια στην έξοδο του
- Καλές ιδιότητες ρευστοποίησης των αντιδραστήρων (χαμηλή τάση εμφάνισης συσσώρευσης τους (agglomeration)) καθώς και αντίσταση στη θερμική πυροσυσσώματωση τους (thermal sintering)
- Υψηλή ικανότητα μεταφοράς οξυγόνου μεταξύ των δύο αντιδραστήρων, R_{OC}, ώστε να περιοριστεί η κυκλοφορία των OCs στο σύστημα
- Μεγάλο κύκλο ζωής
- Υψηλό σημείο τήξης για την αποφυγή συσσώρευσης τους (agglomeration) (κάποιες ενδεικτικές τιμές είναι: 1084°C Cu, 1244°C Mn, 1455°C Ni, 1495°C Co, 1538°C Fe (Czakiert et al., 2022))
- Φιλικά προς το περιβάλλον, ύπαρξη σε πληθώρα στη φύση ή εύκολα στην παρασκευή (Adáñez et al., n.d.; Lyngfelt, 2014)
- Χαμηλό κόστος εξόρυξης και επεξεργασίας πριν από τη χρήση τους

Εάν το Oxygen Carrier χαρακτηρίζεται από υψηλή αντιδραστικότητα απέναντι σε αέρια όπως τα H₂, CO και CH₄ που εκλύονται στον Fuel Reactor κατά τη διάρκεια της καύσης, τότε θα προκύψει μία μείωση στην ποσότητα των άκαυστων αερίων στην έξοδο αυτού, άρα και στην απαίτηση οξυγόνου για τον μετέπειτα ‘καθαρισμό’ αυτών (oxygen polishing). Επιπροσθέτως, η ικανότητα του Oxygen Carrier να μεταφέρει οξυγόνο μεταξύ των αντιδραστήρων, R_{OC}, μπορεί να επηρεάσει το ποσοστό δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα, καθώς ο απαιτούμενος ρυθμός ανακυκλοφορίας του Oxygen Carrier στο σύστημα (circulation rate) εξαρτάται από την τιμή του R_{OC}. Έτσι, αν επιλεγεί να χρησιμοποιηθεί ένα υλικό το οποίο χαρακτηρίζεται από υψηλή τιμή R_{OC}, το ποσοστό δέσμευσης CO₂ θα αυξανόταν εξαιτίας της μειωμένης απαιτούμενης ροής ανακυκλοφορίας του OC στο σύστημα (Adáñez et al., 2018).

Τα Oxygen Carriers συμπεριφέρονται σαν την αιμοσφαιρίνη στο αίμα, μεταφέροντας το οξυγόνο στο σύστημα CLC, με τον Air Reactor να δρα σαν τα πνευμόνια, ενώ ο Fuel Reactor σαν τον ιστό του σώματος όπου πραγματοποιείται η μετατροπή της οργανικής ύλης (Czakiert et al., 2022).

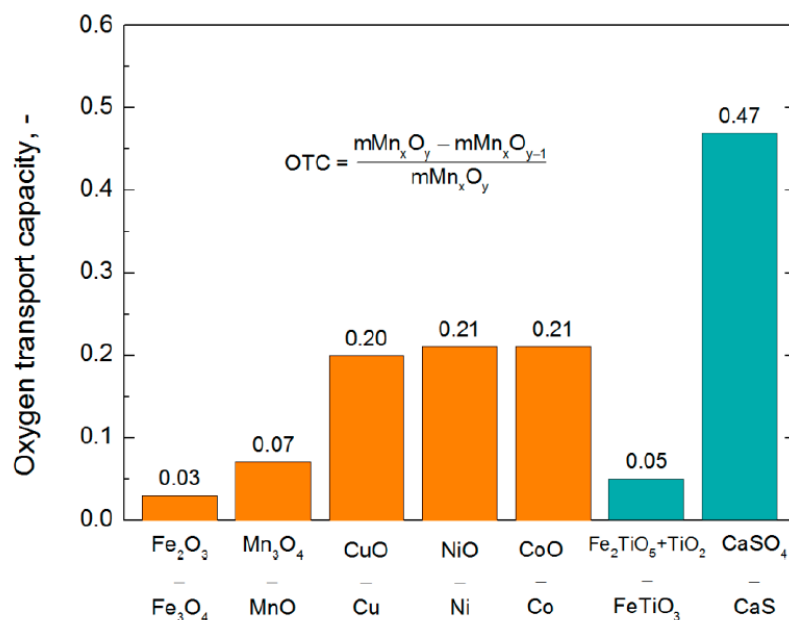
Χωρίζονται είτε σε φυσικά μεταλλεύματα (Natural minerals) (π.χ. ιλμενίτης) είτε σε συνθετικά υλικά (synthetic materials) (π.χ. $\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{1.05}\text{AlO}_4$), τα οποία σε γενικές γραμμές χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη αντιδραστικότητα σε σχέση με τα πρώτα (P. Wang et al., 2015). Βέβαια, τα φυσικά μεταλλεύματα χαρακτηρίζονται από χαμηλότερο κόστος και έτσι, μία διάρκεια ζωής κάποιων εκατοντάδων ωρών είναι επαρκής για να θεωρηθούν κατάλληλα για τη χρήση τους σε μονάδες CLC. Αντιθέτως, τα συνθετικά υλικά είναι σημαντικά πιο ακριβά, με αποτέλεσμα να χρειάζονται και μία αντίστοιχα μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, για να είναι οικονομικά ανταγωνιστικά με τα πρώτα (Lyngfelt et al., 2021).

Τα κύρια μέταλλα τα οποία χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές CLC είναι τα Fe (Σίδηρος), Ni (Νικέλιο), Cu (Χαλκός), Mn (Μαγγάνιο) και Co (Κοβάλτιο). Το NiO (Οξείδιο του Νικελίου) δεν είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για τη χρήση με στέρεα καύσιμα, καθώς αδρανοποιείται εύκολα από την παρουσία S (Θείου), ενώ είναι και αρκετά ακριβό στην παραγωγή. Σε αντίθεση με αυτό, τα οξείδια του Fe και του Mn έχουν χαμηλό κόστος και είναι διαθέσιμα με τη μορφή φυσικού μεταλλεύματος (natural ores) ή βιομηχανικών αποβλήτων (industrial waste). Το οξείδιο του Cu από την άλλη, χαρακτηρίζεται από μεγάλο κόστος παραγωγής, έχει όμως τη δυνατότητα να απελευθερώνει και το ίδιο οξυγόνο κατά την καύση (Chemical Looping with Oxygen Uncoupling – θα αναλυθεί εκτενέστερα στο Κεφάλαιο 1.9).

Επιπροσθέτως, πέρα από την χρήση μονομεταλλικών οξειδίων, όπως τα προαναφερόμενα, υπάρχει η δυνατότητα συνδυασμού μετάλλων ώστε να προκύψουν νέες ενώσεις με διαφορετικές ιδιότητες. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί ο ιλμενίτης (Ilmenite), FeTiO_3 , ένα φυσικό μέταλλευμα χαμηλού κόστους το οποίο χρησιμοποιείται συχνά σε μελέτες CLC με στέρεα καύσιμα. Πέρα από το χαμηλό του κόστος, ο ιλμενίτης χαρακτηρίζεται επίσης από υψηλή αντιδραστικότητα προς το syngas (κυρίως H_2 και CO), καλή συμπεριφορά ρευστοποίησης και υψηλό σημείο τήξης (Lyngfelt, 2014; Zhou et al., 2020). Επιπλέον, φέρει σχετικά υψηλή ικανότητα μεταφοράς οξυγόνου ($R_{OC} = 4\text{-}5\%$ wt. για καθαρό ιλμενίτη), όπου το R_{OC} ορίζεται ως εξής (P. Wang et al., 2015):

$$R_{OC} = \frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}}, \quad (\text{Εξ. 4})$$

με m_{ox} τη μάζα του πλήρως οξειδωμένου υλικού και m_{red} τη μάζα του υλικού που έχει αναχθεί. Μέχρι στιγμής, μεγάλο πλήθος μελετών έχει ασχοληθεί με την χρήση του ιλμενίτη ως Oxygen Carrier σε εφαρμογές CLC διαφορετικής κλίμακας, οι οποίες όλες επιβεβαιώνουν την καλή απόδοση του. Ο Νορβηγικός και ο Αυστραλιανός ιλμενίτης παρουσιάζουν υψηλότερη αντιδραστικότητα σε σύγκριση με αυτόν από τη Νότια Αφρική. Επιπλέον ο ιλμενίτης από τη Νότια Αφρική εμφάνισε μία τάση συσσώρευσης του (agglomeration) (Azis et al., 2010). Ο Νορβηγικός ιλμενίτης έχει βρει την ευρύτερη χρήση, καθώς είναι από τα υλικά με ιδιαίτερα υψηλή αντιδραστικότητα τόσο σε αέρια, όσο και στέρεα καύσιμα (Adanez et al., 2012).



Εικόνα 11: Ικανότητα Μεταφοράς Οξυγόνου, R_{OC} (Czakiert et al., 2022)

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι ο ιλμενίτης ($FeTiO_3$) εμφανίζεται σε δύο διαφορετικές οξειδωαναγωγικές αντιδράσεις.

1. $4FeTiO_3 + O_2 \rightarrow 2Fe_2TiO_5 + 2TiO_2$
2. $4FeTiO_3 + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4TiO_2$

Δεν είναι ακόμα ξεκάθαρο και μεταξύ των ερευνητών για το ποιο είναι το κύριο κράμα της αντίδρασης, κάποιιοι επιλέγουν να εξετάσουν την 1η αντίδραση, ενώ άλλοι την 2η. Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε η παραδοχή της 2ης αντίδρασης. Στην Εικόνα 11 για την περίπτωση του ιλμενίτη φαίνεται να χρησιμοποιείται το κράμα της 1^{ης} αντίδρασης.

1.9 Χημικός Βρόχος με Απελευθέρωση Οξυγόνου

Ο Χημικός Βρόχος με Απελευθέρωση Οξυγόνου (Chemical Looping with Oxygen Uncoupling, CLOU) αποτελεί μία ειδική περίπτωση της Καύσης Χημικού Βρόχου, με την μόνη διαφορά ότι παρατηρείται έκλυση οξυγόνου από το Oxygen Carrier στον Fuel Reactor. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο επιτυγχάνεται περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης του συστήματος, δηλαδή μεγαλύτερη ποσοστιαία μετατροπή του καυσίμου σε CO_2 και H_2O , καθώς χρησιμοποιούνται υλικά που έχουν την δυνατότητα να απελευθερώνουν τα ίδια αέριο οξυγόνο (oxygen uncoupling) (βλέπε αντίδραση 12). Το οξυγόνο αυτό στη συνέχεια αντιδρά με τα στερεά εξανθρακώματα (char) και

τα πτητικά αέρια που έχουν απελευθερωθεί από το καύσιμο, όπως στην συμβατική καύση, ακολουθώντας τις αντιδράσεις (13) και (14). Με αυτόν τον μηχανισμό, αποφεύγεται έτσι και η αεριοποίηση των εξανθρακωμάτων μέσω ατμού ή/και CO₂, μια αντίδραση που χαρακτηρίζεται από πολύ αργό ρυθμό εκτέλεσης (Lyngfelt, 2014).



Τα κύρια οξειδω-αναγωγικά ζευγάρια οξειδίων του μετάλλου που χρησιμοποιούνται στην μέθοδο CLOU είναι τα εξής: CuO/Cu₂O, Mn₂O₃/Mn₃O₄, καθώς και Co₃O₄/CoO. Πέρα από τις παραπάνω ομάδες μετάλλων που αναφέρθηκαν προηγουμένως, ο συνδυασμός του Mn με άλλα μέταλλα όπως Fe, Ca, Mg, Ni δημιουργεί νέες ενώσεις με μερικές CLOU ιδιότητες (P. Wang et al., 2015). Όμως, τα συνδυασμένα οξειδία δεν φαίνεται να παρουσιάζουν τόσο υψηλή ικανότητα έκλυσης οξυγόνου όσο το CuO. Όταν τα πρώτα βρίσκονται υπό συνεχή λειτουργία, τότε έχει παρατηρηθεί ότι θα δράσουν κυρίως ως Oxygen Carriers της μεθόδου iG-CLC, αλλά με το πλεονέκτημα μίας επιπλέον συνεισφοράς στο αέριο οξυγόνο, το οποίο εκλυόταν κυρίως σε αντιδράσεις αναγωγής με αέρια όπως το H₂, CO ή CH₄. Αυτή η διαδικασία έχει οριστεί ως ‘Χημικός Βρόχος υποβοηθούμενος από την Απελευθέρωση Οξυγόνου’ (Chemical Looping assisted by Oxygen Uncoupling, CLaOU) και βρίσκεται ακόμα σε πολύ πρώιμο στάδιο ανάπτυξης (Adánez et al., 2018).

Μέχρι προσφάτως, παρά τον συνεχώς αυξανόμενο αριθμό μελετών πάνω στην μέθοδο CLOU η εμπειρία χρήσης της μεθόδου αυτής με στερεά καύσιμα είναι ακόμα πολύ περιορισμένη. Επίσης, τα περισσότερα αποτελέσματα από τη μέθοδο CLOU έχουν παρθεί από μονάδες πολύ χαμηλής ισχύος (μέχρι κάποιες δεκάδες kWth), ενώ αντίθετα η μέθοδος iG-CLC έχει δοκιμαστεί και σε πολύ μεγαλύτερες ισχύες. Επομένως, είναι απαραίτητη η περαιτέρω κλιμάκωση της τεχνολογίας αυτής, ώστε να γίνει κατανοητό το πόσο βιώσιμη είναι όντως (Adánez et al., 2018).

Σύγκριση μεταξύ των μεθόδων iG-CLC και CLOU

Η έκλυση αερίου οξυγόνου στον Fuel Reactor στην μέθοδο CLOU πετυχαίνει πολύ υψηλή απόδοση καύσης έως και 100%, χαρακτηριζόμενη επίσης από μια αισθητά μικρότερη παροχή ανακυκλοφορίας των Oxygen Carriers σε σχέση με την iG-CLC. Επιπλέον, στην μέθοδο CLOU αποφεύγεται η ανάγκη για παροχή ατμού στον Fuel Reactor, με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ρεύμα απομάστευσης CO₂ για τις ανάγκες ρευστοποίησης του συστήματος (fluidization). Όλα τα παραπάνω δεδομένα καθιστούν την μέθοδο CLOU ιδιαίτερα ελκυστική,

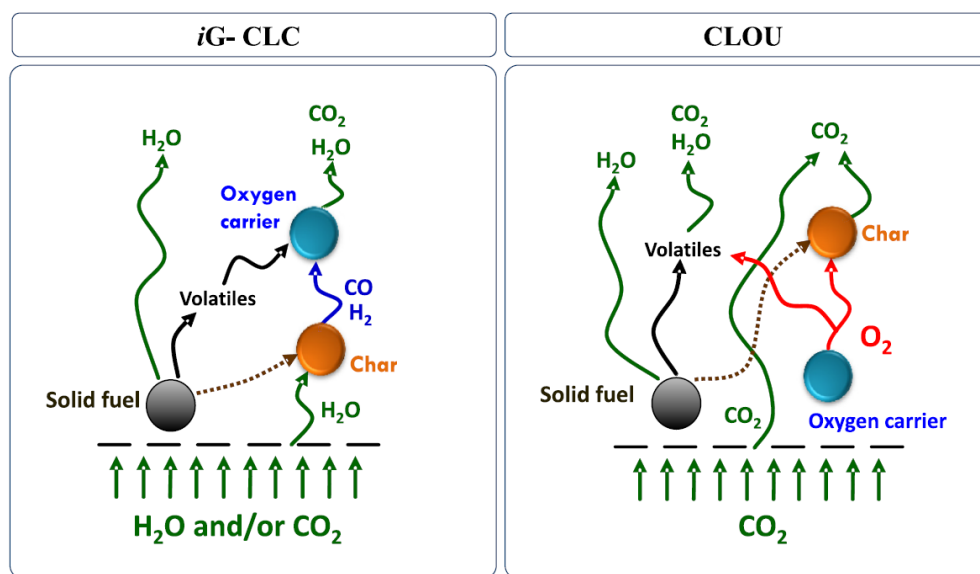
χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ότι είναι και πανάκεια. Απαιτείται πολύ προσεκτικός έλεγχος της θερμοκρασίας τόσο στον Air όσο και στον Fuel Reactor, για να επιτυγχάνεται η βέλτιστη έκλυση και πρόσληψη οξυγόνου. Ένα ακόμα μειονέκτημα αποτελεί η μικρή διάρκεια ζωής των υλικών των Oxygen Carriers που έχουν αναπτυχθεί μέχρι πρότινος, κάτι που αυξάνει την ανάγκη για ένα ρεύμα αναπλήρωσης τους (make-up flow) (Adánez et al., 2018). Επιπροσθέτως, παρά το ότι και στις δύο μεθόδους οι νιτρικές ενώσεις που παρατηρούνται είναι οι ίδιες (NO και N₂ στον FR, NO στον AR), το ποσοστό έκλυσης του NO στον FR κατά την CLOU μέθοδο είναι αρκετά μεγαλύτερο. Πιο συγκεκριμένα, στην CLOU περίπου το 20% κατά βάρος του αζώτου του καυσίμου μετατράπηκε σε NO, σε αντίθεση με την μέθοδο iG-CLC όπου αυτό το ποσοστό ήταν γύρω στο 1%. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην παρουσία αερίου οξυγόνου στον FR, το οποίο ευνοεί την μετατροπή του N σε NO, ενώ η αναγωγική ατμόσφαιρα στην iG-CLC εξυπηρετεί την μετατροπή του N σε N₂ (Mendiara et al., 2014; Pérez-Vega et al., 2016).

Πίνακας 4: Σύγκριση ορισμένων χαρακτηριστικών των μεθόδων iG-CLC και CLOU.

	iG-CLC	CLOU
Χαρακτηριστικά του Oxygen Carrier	Υψηλή αντιδραστικότητα με τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης (H ₂ , CO, CH ₄)	Ικανότητα να εκλύει αέριο οξυγόνο
Αντιδράσεις που υφίσταται το στέρεο καύσιμο	Αεριοποίηση και μετά καύση των αέριων προϊόντων	Απευθείας καύση
Θερμοκρασία στον FR	Όσο το δυνατόν υψηλότερη. Συνήθως κοντά στους 1000°C για την μεγιστοποίηση του ρυθμού αεριοποίησης του εξανθρακώματος	Καθορίζεται με βάση τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του οξειδίου του μετάλλου στο Oxygen Carrier
Carbon Stripper	Απαιτήση υψηλής απόδοσης CS για την αύξηση του χρόνου μετατροπής του εξανθρακώματος	Όχι τόσο μεγάλη απαίτηση για υψηλή απόδοση του CS σε σχέση με το iG-CLC

Ανάκτηση του OC από τέφρα	Μικρής σημασίας αν χρησιμοποιούνται υλικά OC χαμηλού κόστους	Υψηλής σημασίας για τα συνθετικά υλικά. Εύκολη ανάκτηση με τη χρήση μαγνητικών υλικών
Σύνηθες αέριο για επίτευξη ρευστοποίησης	Ατμός	Επανακυκλοφορούμενο ρεύμα CO ₂
Απόδοση δέσμευσης CO₂ (%)	20-98	75-100
Απαιτήση για μετέπειτα καθαρισμό των αερίων με αέριο οξυγόνο	Μη μηδενική. Ανάλογη της αντιδραστικότητας OC και καυσίμου	Μηδενική

Πηγή: (Adánez et al., 2018)



Εικόνα 12: Αναπαράσταση της καύσης στερεών καυσίμων για την περίπτωση του iG-CLC και του CLOU (Adánez et al., 2018)

Πίνακας 5: Ποιοτική σύγκριση ιδιοτήτων ορισμένων Oxygen Carriers.

	Fe₂O₃ /Fe₃O₄	Mn₃O₄ /MnO	CuO/Cu	NiO/Ni	CoO/Co
Αντιδραστικότητα με το CH₄	Χαμηλή	Μέση	Υψηλή	Πολύ υψηλή	Χαμηλή
Αντιδραστικότητα με το CO και H₂	Μέση	Υψηλή	Πολύ υψηλή	Μέση	Χαμηλή
Ικανότητα μεταφοράς οξυγόνου, R_{OC}	Χαμηλή	Μέση	Υψηλή	Υψηλή	Υψηλή
Δυνατότητα να λειτουργήσει και ως CLOU υλικό	Όχι	Όχι (Ναι μόνο για το Mn ₂ O ₃)	Ναι	Όχι	Όχι (Ναι μόνο για το Co ₃ O ₄)
Κόστος	Χαμηλό	Μέσο	Υψηλό	Πολύ υψηλό	Πολύ υψηλό
Θερμοκρασία Τήξης	Υψηλή	Μέση	Χαμηλή	Υψηλή	Υψηλή
Φιλικό προς την υγεία και το περιβάλλον	Ασφαλές	Ασφαλές	Επιβλαβές	Πολύ επιβλαβές	Πολύ επιβλαβές

Πηγή: (Czakiert et al., 2022)

Πίνακας 6: Σύνοψη των χημικών αντιδράσεων των Oxygen Carriers με χρήση στερεών καυσίμων.

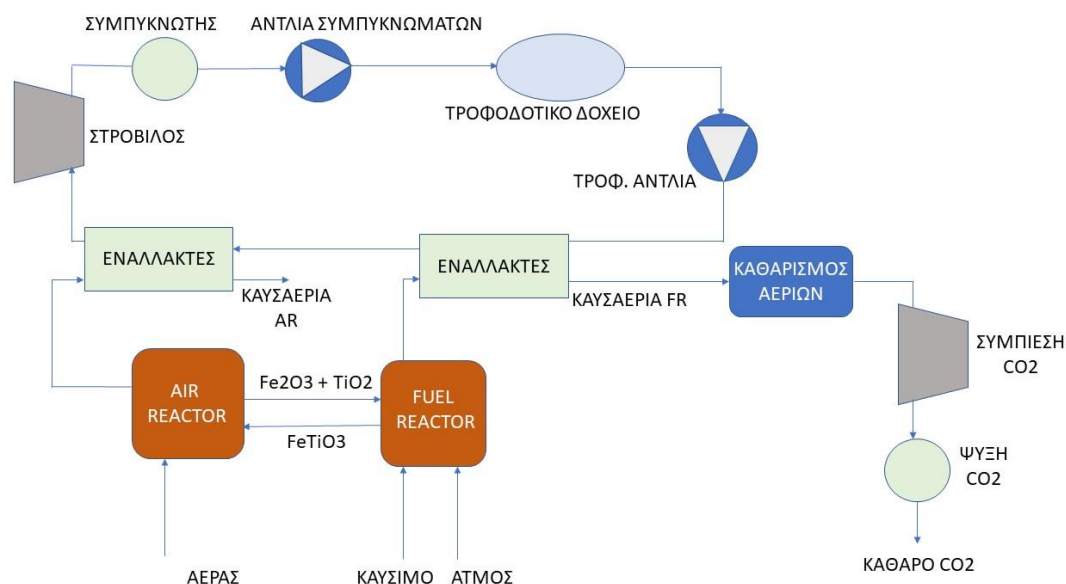
Μέθοδος	Oxygen Carrier	Οξειδωαναγωγικό Ζευγάρι	Αντιδράσεις στον FR	Αντιδράσεις στον AR
iG-CLC	Ιλμενίτης	Fe ₂ O ₃ - TiO ₂ / FeTiO ₃	Fe ₂ O ₃ + 2TiO ₂ + H ₂ → 2FeTiO ₃ + H ₂ O	4 FeTiO ₃ + O ₂ → 2Fe ₂ O ₃ + 4TiO ₂
			Fe ₂ O ₃ + 2TiO ₂ + CO → 2FeTiO ₃ + CO ₂	
			Fe ₂ O ₃ + 2TiO ₂ + CH ₄ → 2FeTiO ₃ + CO + 2H ₂	
	Μετάλλευμα Fe	Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄	3Fe ₂ O ₃ + H ₂ → 2Fe ₃ O ₄ + H ₂ O	4Fe ₃ O ₄ + O ₂ → 6Fe ₂ O ₃

			$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	
			$12\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow 8\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	
	Μετάλλευμα Mn	$\text{Mn}_3\text{O}_4 / \text{MnO}$	$3\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$	$6\text{MnO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4$
			$3\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow 2\text{MnO} + \text{CO}_2$	
			$4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{CH}_4 \rightarrow 12\text{MnO} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	
	CaSO_4	$\text{CaSO}_4 / \text{CaS}$	$\text{CaSO}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CaS} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaS} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$
			$\text{CaSO}_4 + 4\text{CO} \rightarrow \text{CaS} + 4\text{CO}_2$	
			$\text{CaSO}_4 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CaS} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	
CLOU	Οξείδιο του Cu	$\text{CuO} / \text{Cu}_2\text{O}$	$4 \text{CuO} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CuO}$
			$\text{Char} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	
			Αέρια καύσιμα($\text{H}_2, \text{CO}, \text{CH}_4$) + $\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	
	Οξείδιο του Mn	$\text{Mn}_2\text{O}_3 / \text{Mn}_3\text{O}_4$	$6\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$	$4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 6\text{Mn}_2\text{O}_3$
	Μικτό οξείδιο του Mn-Cu	$\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 / \text{CuMnO}_2$	$2 \text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 \rightarrow 3\text{CuMnO}_2 + \text{O}_2$	$3\text{CuMnO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

Πηγή: (Adánez et al., 2018)

2. Περιγραφή του υπό εξέταση συστήματος ενεργειακής αξιοποίησης απορριμμάτων με ταυτόχρονη δέσμευση CO₂

2.1 Μονάδα CLC - Σύστημα Ατμοπαραγωγής



Εικόνα 13: Απλουστευμένη παρουσίαση του συστήματος CLC, του κυκλώματος νερού-ατμού και του συστήματος καθαρισμού-συμπίεσης-ψύξης του CO₂

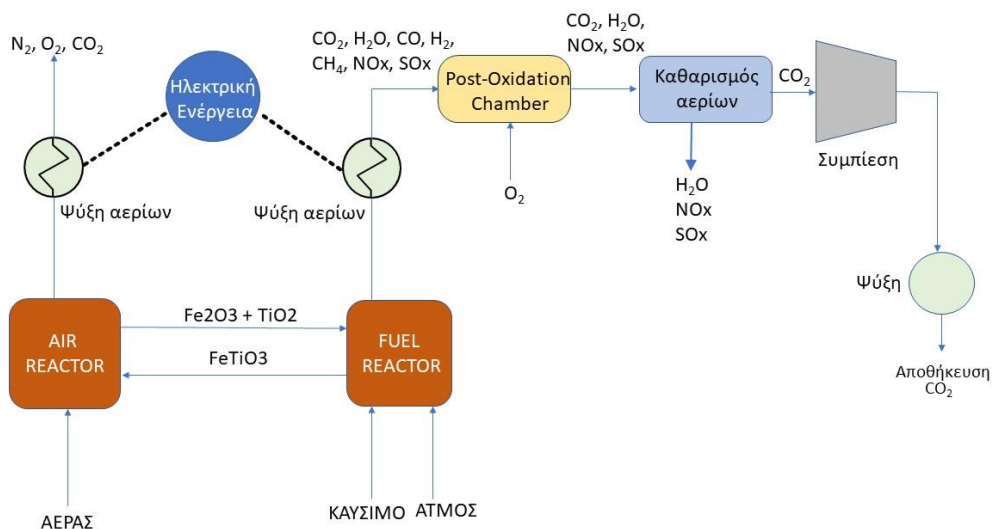
Στην Εικόνα 13 παρουσιάζεται μία απλουστευμένη απεικόνιση του συστήματος CLC και του κυκλώματος νερού-ατμού που δημιουργήθηκε μέσω του προγράμματος PowerPoint.

Πιο συγκεκριμένα, η μονάδα CLC αποτελείται από τους 2 αντιδραστήρες Fuel Reactor και Air Reactor, όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, στους οποίους και πραγματοποιούνται στην ουσία οι αντιδράσεις καύσης. Ανάμεσα στους δύο αντιδραστήρες κυκλοφορεί το υλικό Oxygen Carrier, στην προκειμένη περίπτωση ο ιλμενίτης (FeTiO₃), ο οποίος υφίσταται οξειδω-αναγωγικές αντιδράσεις με τον ατμοσφαιρικό αέρα και το καύσιμο αντίστοιχα. Από τους αντιδραστήρες εξέρχονται 2 θερμά ρεύματα καυσαερίων, η θερμότητα των οποίων ανακτάται μέσω ενός κυκλώματος νερού-ατμού (σύστημα ατμοπαραγωγής) για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τα θερμά καυσαέρια από τον AR, μετά την ψύξη τους, εξέρχονται στην ατμόσφαιρα,

αποτελούμενα κυρίως από N_2 , O_2 και ελάχιστο CO_2 , ενώ τα καυσαέρια από τον FR, υφίστανται κάποιες ακόμα διεργασίες επεξεργασίας. Όσον αφορά στο σύστημα ατμοπαραγωγής, αυτό αποτελείται από ένα σύνολο εναλλακτών, από τους οποίους περνάει το τροφοδοτικό νερό και ατμοποιείται ενώ στην συνέχεια εκτονώνεται στον στρόβιλο, συμπυκνώνεται έως την κατάσταση κορεσμένου υγρού και τέλος, μέσω της αντλίας συμπυκνωμάτων εισέρχεται στο τροφοδοτικό δοχείο. Από εκεί, μέσω της τροφοδοτικής αντλίας, περνάει μέσα από τους εναλλάκτες, κλείνοντας έτσι το κύκλωμα.

2.2 Σύστημα καθαρισμού και μετ-επεξεργασίας καυσαερίων

Τα καυσαέρια που εξέρχονται από τον αντιδραστήρα FR, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, μετά την ψύξη τους στους εναλλάκτες του κυκλώματος νερού-ατμού, υφίστανται περαιτέρω καθαρισμό. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά εισέρχονται στην μονάδα Post-Oxidation Chamber, όπου πραγματοποιείται πλήρης καύση των άκαυστων ουσιών όπως CO , H_2 , CH_4 παράγοντας έτσι CO_2 και H_2O , ενώ στη συνέχεια μέσω κάποιων τεχνολογιών αποθείωσης και απονίτρωσης αφαιρούνται οι ρύποι NO_x , SO_x καθώς και η υγρασία. Στη συνέχεια, το σχεδόν καθαρό ρεύμα CO_2 υφίσταται σταδιακή συμπίεση και ψύξη μέχρι τις επιθυμητές συνθήκες για την αποθήκευση, η οποία ήταν ο στόχος της παρούσας μελέτης. Τα παραπάνω παρουσιάζονται συνοπτικά στην Εικόνα 14.



Εικόνα 14: Απλουστευμένη απεικόνιση του συστήματος μετ-επεξεργασίας των καυσαερίων

3. Περιγραφή μεθοδολογίας και μοντελοποίησης

Αρχικά, είναι σημαντικό να τονιστεί, ότι στην βιβλιογραφία δεν υπάρχουν ακόμα αρκετές μελέτες σχετικά με την καύση απορριμμάτων σε μονάδες CLC. Τα πιο συνήθη στερεά καύσιμα που έχουν δοκιμαστεί σε εφαρμογές CLC είναι ο άνθρακας και η βιομάζα. Στα πλαίσια λοιπόν της παρούσης διπλωματικής εργασίας, θεωρήθηκε ότι η καύση SRF που μελετήθηκε, παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με την καύση βιομάζας εξαιτίας του βιογενούς περιεχομένου και των δύο.

Για τη μοντελοποίηση της CLC μονάδας στο πλαίσιο της εργασίας αυτής χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό ASPEN PLUS, το οποίο είναι ένα ευρέως αναγνωρισμένο λογισμικό που χρησιμοποιείται για την προσομοίωση φυσικοχημικών διεργασιών. Στο ASPEN PLUS, το μοντέλο χαρακτηρίστηκε ως ‘Solids with metric units’, ενώ για την κλάση των ρευμάτων (stream class) επιλέχθηκε το MIXCINC, καθώς αυτό επιτρέπει την συμπερίληψη τόσο μη συμβατικών (όπως τα απορρίμματα ή η τέφρα όπου καθορίζονται από τη στοιχειακή και τυπική τους σύσταση) όσο και συμβατικών ρευμάτων (τα ρεύματα που καθορίζονται από τη σύσταση των ουσιών που τα αποτελούν).

Αξίζει να αναφερθεί, ότι η μοντελοποίηση του συστήματος πραγματοποιήθηκε για συνθήκες σταθερής λειτουργίας, έχοντας φτάσει δηλαδή τις απαιτούμενες θερμοκρασίες και στους δύο αντιδραστήρες, άρα μη λαμβάνοντας υπόψη την περίοδο εκκίνησης, όπου και απαιτείται η παροχή μίας έξτρα μονάδας πρόσδοσης θερμότητας.

Το καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή ήταν το SRF “Stabilat”, η ποιοτική ανάλυση του οποίου βρέθηκε στη βιβλιογραφία και παρατίθεται στον παρακάτω Πίνακα 7 (Dunnu et al., 2012).

Πίνακας 7: Σύσταση του καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε

Τυπική ανάλυση (%)	
Υγρασία	22.1
Μόνιμος άνθρακας (επί ξηρού)	10.2
Πτητικά Συστατικά (επί ξηρού)	66.3
Τέφρα (επί ξηρού)	23.5
Στοιχειακή ανάλυση (επί ξηρού) (%)	
C	42.1
H	5.8
N	1.3

O	25.7
S	0.5
Cl	1.1
Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)	
Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (HHV)	18.472
Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (LHV)	12.853

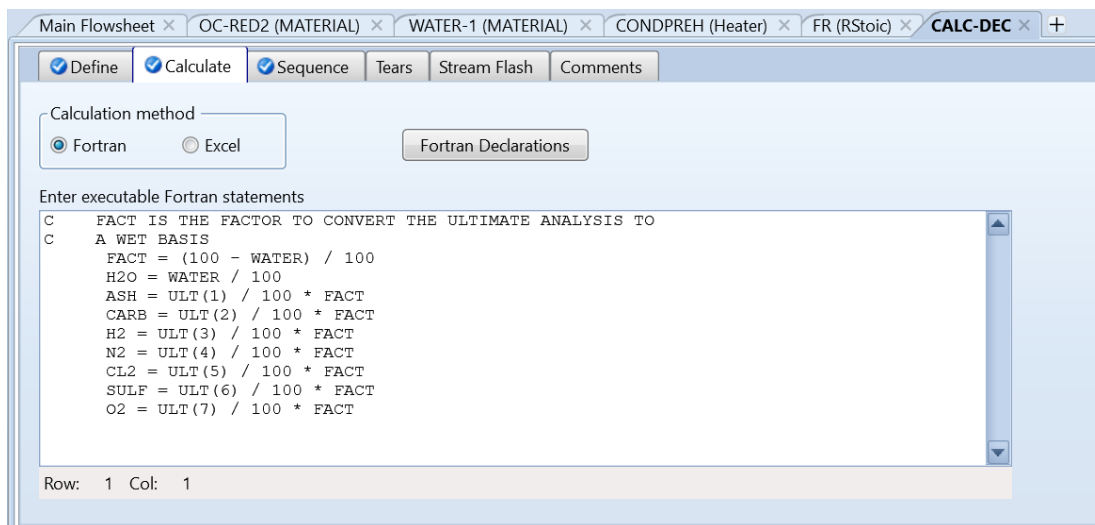
Πηγή: (Dunnu et al., 2012)

Η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη του καυσίμου δινόταν στη βιβλιογραφία, ενώ για τον υπολογισμό της Κατώτερης Θερμογόνου Δύναμης χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω τύπος που βρέθηκε στο βιβλίο των (Κακαράς & Καρέλλας, 2015):

$$LHV = HHV * (1 - \gamma_w) - 2449 * \gamma_w - \gamma_{H,wf} * \frac{18}{2} * 2449 * (1 - \gamma_w) \quad (\text{Εξ. 5})$$

, όπου γ_w η κατά μάζα συγκέντρωση της υγρασίας του καυσίμου και $\gamma_{H,wf}$ η κατά μάζα συγκέντρωση του υδρογόνου σε κατάσταση επί ξηρού του καυσίμου.

Η διάταξη στην ουσία αποτελείται από δύο αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης, οι οποίοι ενώνονται μεταξύ τους με έναν βρόχο, ώστε να αποφεύγεται η ανάμειξη των υλικών που υπάρχουν στους δύο αντιδραστήρες. Στην πράξη όμως, εξαιτίας κάποιων έμφυτων περιορισμών του λογισμικού (το ASPEN PLUS δεν μπορεί να προσομοιώσει σε έναν μόνο αντιδραστήρα όλες τις πιθανές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα), εισήχθη πλήθος αντιδραστήρων για την μοντελοποίηση του Fuel Reactor. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε ένας αντιδραστήρας RYIELD (“DECO”) για να μοντελοποιήσει την αποσύνθεση του καυσίμου σε πτητικά αέρια και εξανθράκωμα σύμφωνα με την Τυπική και Στοιχειακή ανάλυση του. Πιο συγκεκριμένα, επειδή το ρεύμα εισόδου στο μοντέλο είναι ένα ρεύμα SRF, το οποίο θεωρείται ‘μη συμβατικό’ (unconventional) από το λογισμικό, χρησιμοποιήθηκε ένας κώδικας FORTRAN ο οποίος υπολόγιζε τις ουσίες που προέκυψαν μετά την αποσύνθεση των απορριμμάτων με βάση την ποιοτική ανάλυση τους.



Εικόνα 15: Κώδικας FORTRAN για τον υπολογισμό των ουσιών που παρήχθησαν μετά την αποσύνθεση του καυσίμου (Μοντέλο ASPEN PLUS)

Στην συνέχεια, τα προϊόντα της αποσύνθεσης εισήχθησαν αρχικά σε έναν αντιδραστήρα RSTOIC (“RSTOIC-1”), και στη συνέχεια σε έναν αντιδραστήρα RGIBBS (“RGIBBS-1”). Ο αντιδραστήρας RGIBBS, προσομοιάζει την αεριοποίηση των συστατικών και λειτουργεί με βάση την αρχή της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, να επέλθει δηλαδή χημική ισορροπία και ισορροπία φάσεων, ενώ δεν προβλέπει την δημιουργία ορισμένων ακαθαρσιών, καθώς αυτές οι ενώσεις προκύπτουν λόγω χημικής κινητικής, και όχι χημικής ισορροπίας. Επομένως, για αυτό το λόγο, εισήχθη ένας αντιδραστήρας RSTOIC πριν από τον RGIBBS, ο οποίος αποσκοπούσε στην παραγωγή ορισμένων ακαθαρσιών που έχουν παρατηρηθεί να προκύπτουν πειραματικά (όπως NO, SO₂, HCl, H₂S κ.α.). Οι ενώσεις αυτές που προέκυψαν από τον RSTOIC, στην συνέχεια ορίστηκε να θεωρηθούν ως αδρανείς στον RGIBBS. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν στον RSTOIC παρουσιάζονται στην Εικόνα 16.

Rxn No.	Specification type	Molar extent	Units	Fractional conversion	Fractional Conversion of Component	Stoichiometry
1	Frac. conversion		kmol/sec	1	CL2	H2 + CL2 --> 2 HCl(MIXED)
2	Frac. conversion		kmol/sec	0.07	S	S + H2 --> H2S(MIXED)
3	Frac. conversion		kmol/sec	0.9	S	O2 + S --> SO2(MIXED)
4	Frac. conversion		kmol/sec	0.05	N2	N2 + O2 --> 2 NO(MIXED)
5	Frac. conversion		kmol/sec	0.03	S	C(CISOLID) + 0.5 O2 + S --> COS(MIXED)
6	Frac. conversion		kmol/sec	0.2	C	C(CISOLID) + 2 H2 --> CH4(MIXED)

Εικόνα 16: Παραγωγή ακαθαρσιών στον RSTOIC (Μοντέλο ASPEN PLUS)

Ο ρυθμός πραγματοποίησης κάθε αντίδρασης (fractional conversion) προέκυψε με βάση τη βιβλιογραφία. Πιο συγκεκριμένα, το ποσοστό παραγωγής των θειούχων ρύπων βασίστηκε στη μελέτη των (Luo et al., 2021), όπου και παρατηρήθηκε ότι περίπου το 90% του θείου στο καύσιμο μετατρέπεται σε SO₂, το 7% σε H₂S ενώ το υπόλοιπο 3% σε COS. Το Cl θεωρήθηκε ότι αντιδράει

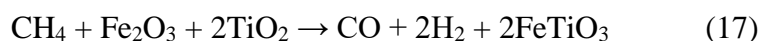
όλο και μετατρέπεται σε HCl, ενώ το N₂ οξειδώνεται σε NO μόνο σε ένα ποσοστό 5%. Τέλος, προστέθηκε η αντίδραση 6 της Εικόνας 16, γιατί χωρίς αυτήν είχε παρατηρηθεί ότι το ποσοστό CH₄ στα τελικά αέρια, ήταν πολύ μακριά από το επιθυμητό (βλέπε Πίνακα 8).

Καθώς, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ο Fuel Reactor μοντελοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ως ένα πλήθος αντιδραστήρων, και όχι μόνο ενός, εύλογα συμπεραίνει κανείς ότι σε αυτούς τους αντιδραστήρες οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας θα είναι οι ίδιες. Πιο συγκεκριμένα, με βάση τη βιβλιογραφία η θερμοκρασία θεωρήθηκε ως 950°C και η πίεση ως 1.013 bar.

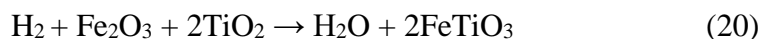
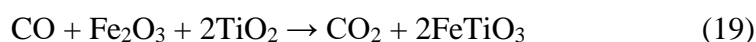
Στη συνέχεια, οι ενώσεις που προέκυψαν μετά τις αντιδράσεις στον RGIBBS, αναμείχθηκαν στο “FRIN” με το ρεύμα ατμού (“STEAM”), το ρεύμα του Oxygen Carrier από τον AR (“OCO-TOFR”), καθώς και το ρεύμα του άνθρακα που ανακτήθηκε από τον Carbon Stripper (“CARB-REF”) και εισήλθαν σε έναν αντιδραστήρα RSTOIC. Το ρεύμα ατμού που εισέρχεται στον FR προέκυψε από προθέρμανση νερού, το οποίο βρίσκεται σε συνθήκες περιβάλλοντος (πίεση 1.013bar και θερμοκρασία 25°C), έως θερμοκρασία 400°C.

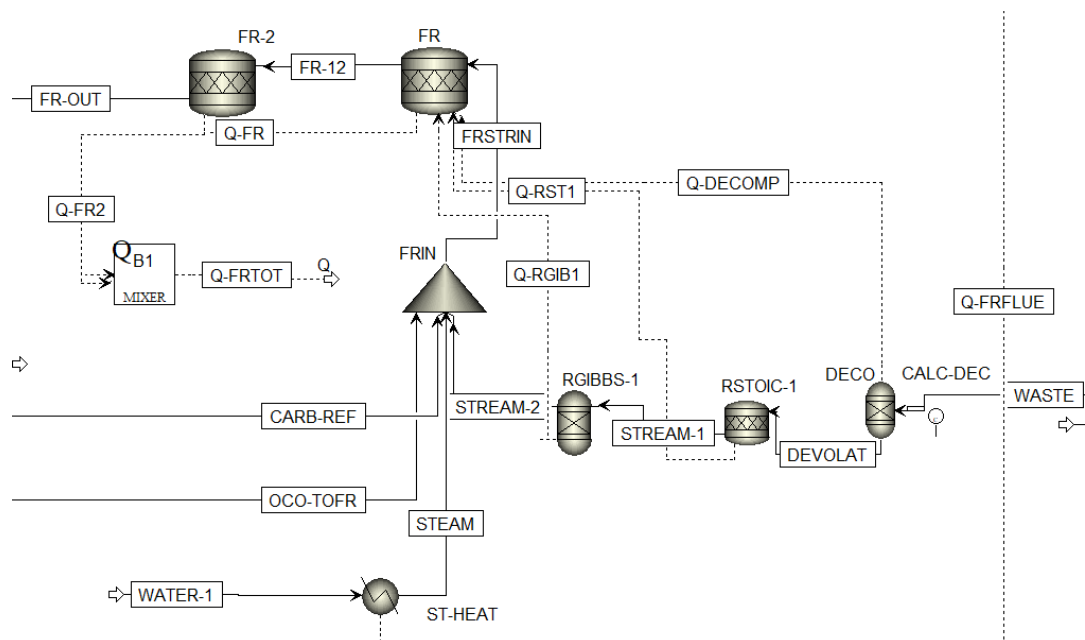
Στην συνέχεια, χρησιμοποιήθηκαν 2 στοιχειομετρικοί αντιδραστήρες RSTOIC («FR» και «FR-2») για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων με τα Oxygen Carriers. Ο λόγος για αυτή την επιλογή ήταν ότι από τις αντιδράσεις (15), (17), (18) παραγόταν υδρογόνο, το οποίο στη συνέχεια δεν λαμβανόταν υπόψη κατά την αντίδραση του υδρογόνου με το Oxygen Carrier (αντίδραση (20)).

Έτσι, στον πρώτο αντιδραστήρα RSTOIC πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω αντιδράσεις:



Ενώ στον δεύτερο RSTOIC, οι κάτωθι:





Εικόνα 17: Μοντελοποίηση του αντιδραστήρα FR (Μοντέλο ASPEN PLUS)

Ο ρυθμός πραγματοποίησης των αντιδράσεων υπολογίστηκε μέσω κάποιων “Design Specs” στο ASPEN PLUS, τα οποία στην ουσία μεταβάλλουν κάποιες παραμέτρους μέχρι να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή ενός ορίσματος. Πιο αναλυτικά, η σύσταση των καυσαερίων στην έξοδο του Fuel Reactor πρέπει να κυμαίνεται σε συγκεκριμένα όρια, οπότε ρυθμίστηκε ο ρυθμός αντίδρασης ώστε τα προϊόντα αυτών να πέφτουν μέσα στο επιθυμητό εύρος. Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως όμως, λόγω της έλλειψης ιδιαίτερων μελετών για τη χρήση απορριμμάτων σε συστήματα CLC, σε πολλά σημεία γινόταν η παραδοχή ότι τα απορρίμματα θα προσομοιάζουν σχετικά τις ιδιότητες της βιομάζας, λόγω του μεγάλου βιογενούς περιεχομένου των πρώτων. Έτσι, η σύσταση των καυσαερίων στην έξοδο του Fuel Reactor έπρεπε να βρίσκεται στα όρια που παρουσιάζονται στον Πίνακα 8, για να πιστοποιείται το μοντέλο με βάση τη βιβλιογραφία (Mendiara et al., 2018; Zhou et al., 2020).

Πίνακας 8: Απαιτούμενη σύσταση των καυσαερίων στην έξοδο του FR για την πιστοποίηση του μοντέλου

Ενώσεις στα καυσαέρια του Fuel Reactor	Συγκέντρωση της ένωσης (% επί ξηρού, χωρίς N ₂)
CO ₂	65-70%
H ₂	11-18%
CO	10-12%

CH₄	5-8%
-----------------------	------

Πηγή: (Mendiara et al., 2018; Zhou et al., 2020).

Ύστερα, τα καυσαέρια του Fuel Reactor εισάγονταν σε έναν Κυκλώνα, ο οποίος διαχώριζε τις αέρια από τις στερεές ουσίες, με τις πρώτες να εξέρχονται από τον βρόχο του CLC συστήματος, και τις δεύτερες να συνεχίζουν την πορεία τους προς τον Air Reactor.

Πίνακας 9: Σύσταση των καυσαερίων μετά την έξοδο από τον Κυκλώνα του FR (% επί υγρού) (Μοντέλο ASPEN PLUS).

Χημική Ουσία	Κλάσμα mol
CO₂	0.248
CO	0.040
H₂O	0.607
H₂	0.072
SO₂	0.001
CH₄	0.025
N₂	0.004
NH₃	2.06e-06
H₂S	9.76e-05
HCl	0.003
HCN	5.90e-08
COS	4.18e-05
NO	1.72e-13

Στον Πίνακα 9 παρουσιάζεται η σύσταση του καυσαερίου του Fuel Reactor επί υγρού. Έτσι, για να ελεγχθεί αν πληροί τα κριτήρια του Πίνακα 8, έπρεπε να γίνει η μετατροπή των συγκεντρώσεων από ως έχει σε επί ξηρού. Πιο συγκεκριμένα, για τις ενώσεις που έπρεπε να ελέγξουμε (CO₂, H₂, CO, CH₄) :

Πίνακας 10: Υγρή και ξηρή σύσταση των καυσαερίων που προέκυψαν από τον FR.

Χημική Ουσία	Σύσταση ως έχει	Σύσταση επί ξηρού, χωρίς N ₂
CO ₂	0.248	0.638
H ₂	0.072	0.184
CO	0.040	0.103
CH ₄	0.025	0.064
H ₂ O	0.607	-

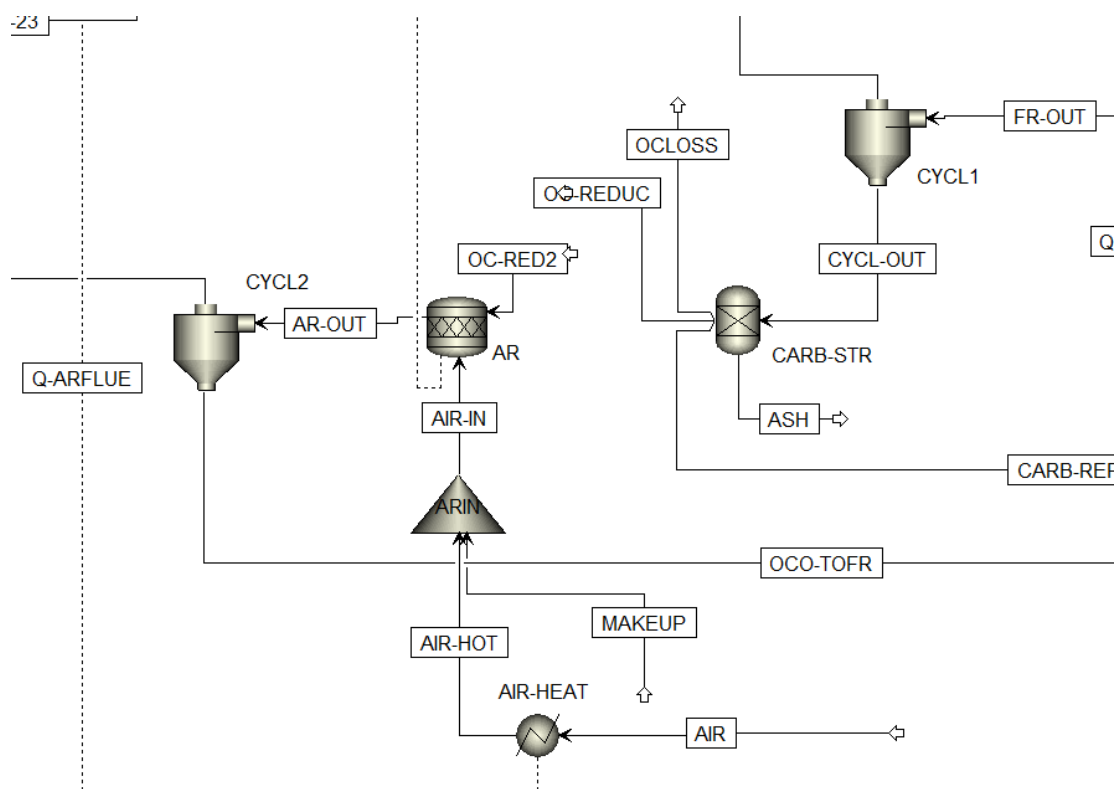
Από τον Πίνακα 10, παρατηρείται λοιπόν ότι οι ξηρή σύσταση των καυσαερίων του FR βρίσκεται περίπου εντός του αποδεκτού ορίου, με το CO₂ να είναι ελάχιστα κάτω από το όριο και το H₂ να το υπερβαίνει για λίγο. Το γεγονός αυτό μας επιτρέπει να θεωρήσουμε ότι το μοντέλο του FR οδηγεί σε αποδεκτά αποτελέσματα ως προς τη σύσταση του καυσαερίου.

Στην συνέχεια, οι στέρεες μάζες εισάγονται στον Carbon Stripper, από τον οποίο εξέρχονται 4 ρεύματα. Το ένα ρεύμα είναι η τέφρα, η οποία θεωρείται ότι αφαιρείται πλήρως, το δεύτερο είναι οι απώλειες του υλικού Oxygen Carrier (Fe₂O₃, TiO₂, FeTiO₃), το τρίτο το ρεύμα του Oxygen Carrier που συνεχίζει προς τον AR μαζί με μία μικρή ποσότητα εξανθρακώματος και το τέταρτο, η υπόλοιπη ποσότητα του εξανθρακώματος που επιστρέφει στον Fuel Reactor. Η απόδοση του Carbon Stripper στην δέσμευση του εξανθρακώματος από τη βιβλιογραφία προέκυψε περίπου ίση με 80%, οπότε και εισήχθη ότι το 20% του εξανθρακώματος καταφέρνει και φτάνει τον AR (Gong et al., 2021). Η απώλεια των Oxygen Carriers που παρατηρείται θεωρήθηκε ελάχιστη και ίση με 1%. Τα 4 εξερχόμενα ρεύματα μοντελοποιήθηκαν έτσι για την ευκολότερη επόπτευση του συστήματος. Κανονικά, στο ρεύμα της στάχτης βρίσκεται και το ρεύμα των απωλειών του Oxygen Carrier.

Το ρεύμα “OC-RED2” και το ρεύμα “OC-REDUC” που φαίνονται στο μοντέλο είναι πανομοιότυπα και συνέχεια το ένα του άλλου. Όμως, για την λειτουργία του μοντέλου στο ASPEN, καθώς το σύστημα αποτελεί κανονικά βρόχο, έπρεπε να οριστεί μία αρχή, η οποία και ορίστηκε με το ρεύμα “OC-RED2”, ενώ για την εξίσωση των δύο ρευμάτων δημιουργήθηκε ένα “Transfer”, το οποίο μετέφερε τις ιδιότητες του ενός ρεύματος στο άλλο. Έτσι επιτυγχάνεται η ισορροπία μάζας και συστατικών σε όλο το βρόχο του CLC.

Για την μοντελοποίηση του Air Reactor, αντίθετα με τον FR, χρησιμοποιήθηκε μόνο ένας στοιχειομετρικός αντιδραστήρας RSTOIC. Η θερμοκρασία στον AR λήφθηκε ίση με 1000°C, γιατί με βάση τη βιβλιογραφία εκεί έχει παρατηρηθεί να αποδίδει καλύτερα η οξείδωση των OCs (Adánez et al., 2018; Ströhle et al., 2014). Ο εισερχόμενος ατμοσφαιρικός αέρα στον AR (θερμοκρασίας 15°C και πίεσης 1.013bar) πριν την είσοδο του, προθερμαίνεται σε θερμοκρασία

450°C περίπου, ενώ αναμειγνύεται ύστερα με το ρεύμα “makeup”, το οποίο αποτελεί την αναπλήρωση του υλικού του Oxygen Carrier (ορισμένο ως το 1% της παροχής του OC).

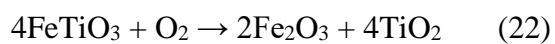


Εικόνα 18: Αναπαράσταση του Carbon Stripper και του AR από το CLC (Μοντέλο ASPEN PLUS)

Πίνακας 11: Σύσταση ατμοσφαιρικού αέρα

Σύσταση του ατμοσφαιρικού αέρα	Συγκέντρωση (κατ' όγκο)
N ₂	0.79
O ₂	0.21

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν στον Air Reactor, είναι οι εξής:



Και οι δύο αντιδράσεις θεωρήθηκε ότι πραγματοποιήθηκαν έτσι ώστε να αντιδράσει πλήρως ο άνθρακας C και το Oxygen Carrier $FeTiO_3$ με το οξυγόνο του αέρα.

Μετά την έξοδο από τον AR, μεσολαβεί ένας Κυκλώνας, ο οποίος όπως στην περίπτωση του FR, διαχωρίζει τις αέριες από τις στερεές ουσίες. Οι στερεές ουσίες, που είναι πλέον μόνο το Oxygen Carrier, εισέρχονται στη συνέχεια στον FR, κλείνοντας έτσι και τον βρόχο.

Πίνακας 12: Σύσταση καυσαερίων μετά την έξοδο από τον Κυκλώνα του Air Reactor (% επί ξηρού) (Μοντέλο ASPEN PLUS).

Χημική Ουσία	Κλάσμα mol
CO ₂	0.0001
N ₂	0.9745
O ₂	0.0254

Για την αναλογία των παροχών εισόδου των διαφόρων ρευμάτων αξίζει να αναφερθεί ότι επικρατούν διαφορετικές προσεγγίσεις στη βιβλιογραφία. Παρόλα αυτά, με βάση τους (Yaqub & Oboirien, 2020), οι οποίοι χρησιμοποιούσαν ΑΣΑ στη μελέτη τους, λήφθηκε μία πρώτη ιδέα για την αναλογία των παροχών εισόδου. Για τον σχεδιασμό μίας μονάδας CLC 50MWth, χρειάστηκε παροχή εισόδου καυσίμου ίση με $m_{SRF} = 3.89 \text{ kg/sec}$ (το SRF χαρακτηρίζεται από Κατώτερη Θερμογόνο Δύναμη ίση με 12.853 MJ/kg , άρα $\frac{50 \text{ MWth}}{12.853 \text{ MJ/kg}} = 3.89 \text{ kg/sec}$).

Με βάση λοιπόν τις αναλογίες των (Yaqub & Oboirien, 2020) αλλά και με αναγωγή αυτών στην παρούσα μονάδα για την εύρυθμη λειτουργία της, προέκυψαν οι κάτωθι παροχές εισόδου:

$$m_{OC} = 186 \text{ kg/sec}$$

$$m_{air} = 14 \text{ kg/sec}$$

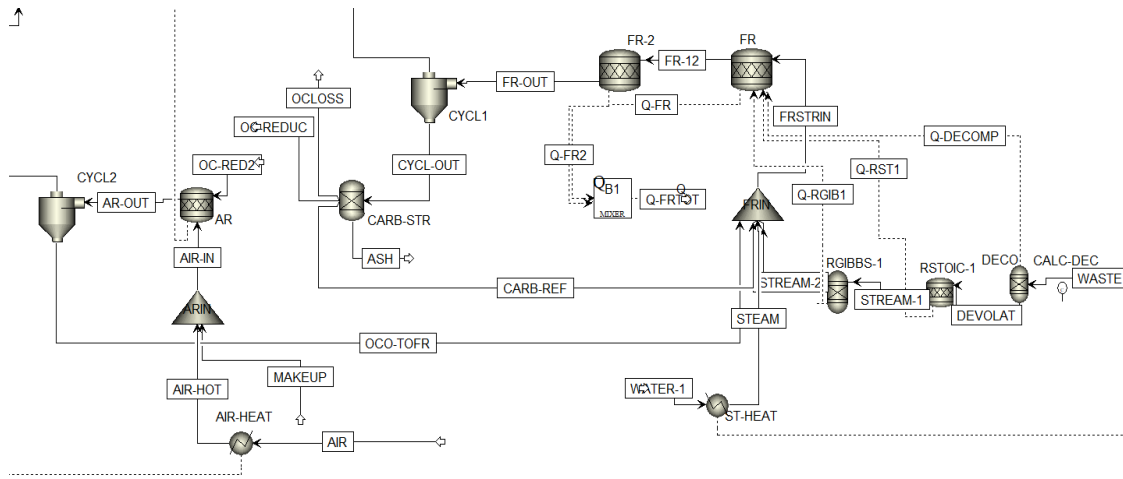
$$m_{steam} = 2.03 \text{ kg/sec}$$

$$m_{makeup} = 1.86 \text{ kg/sec}$$

Η παροχή του ατμού στον FR καθορίστηκε μέσω ενός “Design-Spec” ώστε ο FR να είναι αδιαβατικός (Lyngfelt, 2014). Πράγματι, το σύστημα των FR προέκυψε αδιαβατικό, με ένα ρεύμα εξώθερμης θερμότητας 6.9kW, πολύ μικρό μπροστά στα 50MWth που εισάγονται.

Εύκολα παρατηρεί κανείς ότι η αναλογία παροχών Oxygen Carrier-καυσίμου και αέρα-καυσίμου διαφέρουν κατά πολύ (μία τάξη μεγέθους). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στην αντίδραση οξείδωσης του καυσίμου από το OC, αυτό που αντιδράει είναι μόνο η εξωτερική επιφάνεια του

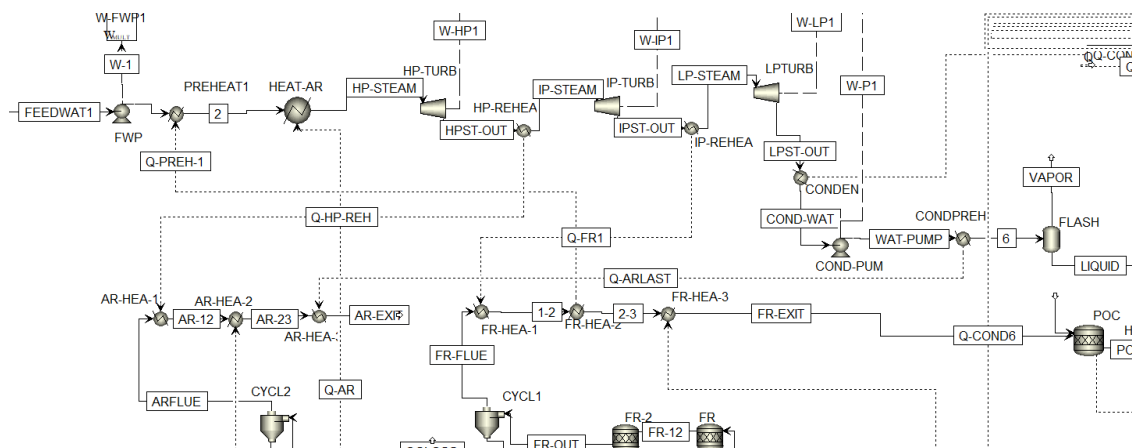
υλικού. Όσο πορώδες και να είναι το υλικό, η αντίδραση αυτή δεν παύει να είναι μία αντίδραση μεταξύ στερεών και αέριων ενώσεων.



Εικόνα 19: Αναπαράσταση ολόκληρης της μονάδας CLC (Μοντέλο ASPEN PLUS)

3.1 Ανάκτηση θερμότητας μέσω κυκλώματος νερού-ατμού

Για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από το σύστημα CLC, χρησιμοποιήθηκε η θερμότητα των ζεστών καυσαερίων στην έξοδο των δύο αντιδραστήρων για να θερμάνει ένα κύκλωμα νερού-ατμού, ο οποίος ατμός στη συνέχεια εκτονώθηκε σε αμοστρόβιλους. Ο σχεδιασμός της διάταξης του κυκλώματος βασίστηκε στη βιβλιογραφία (Bianchi et al., 2014; IEA GREENHOUSE GAS R&D PROGRAMME CCS on Waste to Energy IEAGHG Technical Report, 2020; Zhang et al., 2022) και υιοθετήθηκαν αρκετά στοιχεία από ένα αντίστοιχο μοντέλο ανάκτησης θερμότητας από σύστημα CLC που αναπτύχθηκε από τους (Peltola et al., 2013).



Εικόνα 20: Αναπαράσταση μοντέλου ανάκτησης θερμότητας από τη μονάδα CLC (Μοντέλο ASPEN PLUS)

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 20, μετά την έξοδο των καυσαερίων τόσο από τον FR όσο και από τον AR υπάρχουν ορισμένοι εναλλάκτες θερμότητας, οι οποίοι αποσκοπούν στην θέρμανση του νερού στο κύκλωμα. Για τον σχεδιασμό του κυκλώματος νερού-ατμού, δημιουργήθηκαν δύο διαφορετικά σενάρια, τα οποία θα αναλυθούν εκτενέστερα στο Κεφάλαιο 3.3). Η γενική βάση του κυκλώματος παραμένει σταθερή όμως, και είναι αυτή της Εικόνας 20.

Πιο αναλυτικά, υπάρχει ένα ρεύμα τροφοδοτικού νερού (“FEEDWAT1”), το οποίο θεωρείται κορεσμένο υγρό και πίεσης 5bar. Ο ατμός που θα δημιουργηθεί από αυτό θα εκτονωθεί σε τρία διαφορετικά στάδια πιέσεων (στρόβιλος υψηλής, μέσης και χαμηλής πίεσης). Οι βαθμοί απόδοσης των αντλιών λήφθηκαν ίσοι με 80%, ενώ των στροβίλων 94% για τον στρόβιλο υψηλής πίεσης, 92% για μέσης πίεσης και 89% για τον χαμηλής πίεσης (Sanchez Fernandez et al., 2009). Στο κύκλωμα θεωρήθηκαν επίσης απώλειες πίεσης 0.5bar σε κάθε εναλλάκτη θερμότητας (Peltola et al., 2013). Επίσης, να σημειωθεί ότι σε κάθε στρόβιλο για την προσομοίωση της ηλεκτρογεννήτριας και του βαθμού απόδοσης της, εισάχθηκε ένας συντελεστής που πολλαπλασίαζε το παραγόμενο μηχανικό έργο επί 0.99, ενώ αντίστοιχα στις αντλίες και στους συμπιεστές εισάχθηκε ένας συντελεστής που πολλαπλασίαζε το απαιτούμενο έργο επί 1.01 ($1/0.99=1.01$) (Kruger et al., 2003). Αρχικά, το τροφοδοτικό νερό περνάει από μία τροφοδοτική αντλία, η οποία του ανεβάζει την πίεση στα 80bar, ενώ στη συνέχεια προθερμαίνεται και ατμοποιείται μέσω εναλλακτών. Στην συνέχεια, εκτονώνεται στον στρόβιλο υψηλής πίεσης, ενώ μετά αναθερμαίνεται και εισέρχεται στον στρόβιλο μέσης πίεσης. Εξερχόμενο από αυτόν, αναθερμαίνεται και πάλι σε έναν εναλλάκτη και εισέρχεται στον τελευταίο στρόβιλο χαμηλής πίεσης, από όπου και εξέρχεται σε πίεση 0.07bar. Μετά την έξοδο από τον στρόβιλο, συμπυκνώνεται μέχρι να μετατραπεί πάλι σε κορεσμένο υγρό και στη συνέχεια με τη βοήθεια μίας αντλίας συμπυκνωμάτων, ωθείται σε πίεση 6bar. Τέλος, μέσω εναλλακτών προθερμαίνεται έως την κατάσταση κορεσμένου υγρού και 5bar και εισέρχεται σε ένα τροφοδοτικό δοχείο, ώστε να κλείσει το σύστημα νερού-ατμού, φτάνοντας δηλαδή την αρχική κατάσταση του τροφοδοτικού νερού.

Η επιλογή της σύνδεσης των εναλλακτών στην έξοδο των καυσαερίων και στο κύκλωμα νερού-ατμού πραγματοποιήθηκε με βάση το μοντέλο των (Peltola et al., 2013), αλλά πραγματοποιήθηκαν και δοκιμές τόσο για τις θερμοκρασίες στο κάθε στάδιο όσο και για τις συνδέσεις, έτσι ώστε να βελτιστοποιείται όσο το δυνατόν το κύκλωμα (ο συνολικός βαθμός απόδοσης του συστήματος). Πιο συγκεκριμένα, οι προδιαγραφές που έπρεπε να τηρούνται και επηρέαζαν τον σχεδιασμό της μονάδας, ήταν η θερμοκρασία εξόδου των καυσαερίων του FR να μην πέφτει κάτω από το ΟΣΔ, το συνολικό έργο της εγκατάστασης να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερο, οι εναλλάκτες να μην παραβιάζουν κάποιο θερμοδυναμικό νόμο και η θερμοκρασία του ατμού στο κύκλωμα να μην είναι πολύ μεγάλη. Όσον αφορά στην θερμοκρασία του ατμού, θεωρήθηκε ότι αυτή δεν πρέπει να ξεπερνάει τους 480°C έτσι ώστε να περιορίζεται όσο γίνεται η θερμική κόπωση των υλικών των σωληνώσεων και των στροβίλων. Για την μοντελοποίηση των εναλλακτών στο ASPEN PLUS, αυτοί θεωρήθηκαν εναλλάκτες αντιρροής (καθώς πετυχαίνουν καλύτερες αποδόσεις από τους ομοροής), και επομένως έπρεπε να ελέγχεται κάθε φορά ότι η θερμοκρασία εξόδου του ψυχρού ρεύματος δεν θα υπερβαίνει την θερμοκρασία εισόδου του ζεστού ρεύματος (Kanoglu, n.d.).

Το ρεύμα καυσαερίων από τον AR μπορεί να ψυχθεί έως και θερμοκρασία περιβάλλοντος, καθώς θεωρείται ότι το εξανθράκωμα που έφτασε στον AR μέσω του ρεύματος του Oxygen Carrier, αποτελείται κυρίως από άνθρακα, άρα δεν υπάρχουν αζωτούχες ή θειούχες ενώσεις. Στην ουσία, είναι ένα ρεύμα ζεστού αζώτου, καθώς αποτελείται από αυτό σε ποσοστό 97% κατ' όγκο (βλ. Πίνακα 12).

Αντίθετα, το ρεύμα καυσαερίων από τον FR, καθώς περιλαμβάνει τους όποιους ρύπους σχηματίστηκαν κατά την λειτουργία του συστήματος CLC, δεν μπορεί να ψυχθεί μέχρι τόσο χαμηλή θερμοκρασία εξαιτίας των όξινων αερίων που περιλαμβάνει (π.χ. HCl, SO₂). Πιο συγκεκριμένα, η θερμοκρασία δρόσου ή συμπύκνωσης των καυσαερίων, είναι υψηλότερη από τη θερμοκρασία δρόσου καθαρών υδρατμών όταν στο καύσιμο περιέχεται θείο, το οποίο προκαλεί πρόωρη συμπύκνωση. Το θείο καιόμενο σχηματίζει διοξείδιο του θείου (SO₂) το οποίο, όταν συμπυκνωθούν τα καυσαέρια, οδηγεί στην έκλυση θειικού οξέος (H₂SO₄), μίας άκρως διαβρωτικής ουσίας. Η θερμοκρασία στην οποία τα θειούχα καυσαέρια συμπυκνώνονται ονομάζεται Όξινο Σημείο Δρόσου (ΟΣΔ), και επομένως για την ασφαλή λειτουργία ενός τέτοιου συστήματος πρέπει η θερμοκρασία εξόδου των καυσαερίων να είναι αισθητά μεγαλύτερη του ΟΣΔ, περιορίζοντας έτσι τη δυνατότητα εξοικονόμησης ενέργειας (Κακαράς & Καρέλλας, 2015). Το ΟΣΔ του ρεύματος των καυσαερίων του FR υπολογίστηκε με την βοήθεια του ASPEN PLUS και βρέθηκε ίσο με 137°C, οπότε και θεωρήθηκε ότι μια θερμοκρασία εξόδου των καυσαερίων κοντά στους 145-150°C, είναι αποδεκτή προσφέροντας και ένα περιθώριο ασφαλείας.

3.2 Καθαρισμός του ρεύματος των καυσαερίων

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα καυσαέρια από τον AR δεν χρειάζονται καθαρισμό, καθώς αποτελούνται κυρίως από ζεστό άζωτο και ελάχιστο οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα,

το οποίο συνιστά και τις πραγματικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα σε ένα σύστημα CLC.

Από την άλλη, τα καυσαέρια που βγαίνουν από τον FR απαιτούν καθαρισμό εφόσον είναι επιθυμητή η μετέπειτα αποθήκευση ή επαναχρησιμοποίηση του CO₂ που περιέχεται σε αυτά. Στην παρούσα εργασία, επιλέχθηκε το παραγόμενο CO₂ στα καυσαέρια να δεσμευτεί με σκοπό την αποθήκευση του. Έτσι, μετά την ανάκτηση της θερμότητας τους από τους εναλλάκτες, τα καυσαέρια μαζί με ένα ρεύμα οξυγόνου εισέρχονται στο Post-Oxidation Chamber, για να οξειδωθούν πλήρως οι ενώσεις CO, CH₄, H₂ και να μετατραπούν σε CO₂ και H₂O. Πιο συγκεκριμένα, το οξυγόνο συνήθως προέρχεται από τον διαχωρισμό του ατμοσφαιρικού αέρα σε οξυγόνο και άζωτο σε μια μονάδα ASU, η οποία είναι πολύ ενεργειακά κοστοβόρα (220kWh/tnO₂) (Atsonios et al., 2015) και άρα η ποσότητα του οξυγόνου που παράγεται είναι τόση ώστε να οξειδώνει πλήρως τις χημικές ουσίες και να μην περισσεύει καθόλου στην έξοδο (Lyngfelt & Linderholm, 2014). Η μονάδα POC μοντελοποιήθηκε ως ένας αντιδραστήρας RSTOIC στο ASPEN PLUS ενώ έχει βρεθεί ότι λειτουργεί κοντά στους 800°C (Johansson, n.d.) και οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε αυτή φαίνονται στην Εικόνα 21. Στην παρούσα εργασία, δεν μοντελοποιήθηκε η μονάδα ASU για την παραγωγή του οξυγόνου, επομένως δεν έχουν ληφθεί υπόψη και οι αντίστοιχες ενεργειακές καταναλώσεις που αυτή θα επέφερε.

Επιπλέον, καθώς αυτό το ρεύμα CO₂ προορίζεται για αποθήκευση ήταν απαραίτητη και η αφαίρεση άλλων ενώσεων όπως το COS ή το H₂S. Πιο αναλυτικά, θεωρήθηκε ότι υλοποιούνται και οι αντιδράσεις (23), (24), κατά τις οποίες καταναλώνεται όλη η ποσότητα COS και H₂S και μετατρέπεται σε SO₂, το οποίο στη συνέχεια αφαιρείται μέσω μίας τεχνολογίας αποθείωσης. Παράλληλα, από την αντίδραση (23) παρατηρείται και η έκλυση και άλλης ποσότητας CO₂.



Fractional conversion	Fractional Conversion of Component	Stoichiometry
1	CO	2 CO + O ₂ --> 2 CO ₂ (MIXED)
1	H ₂	2 H ₂ + O ₂ --> 2 H ₂ O(MIXED)
1	CH ₄	CH ₄ + 2 O ₂ --> CO ₂ (MIXED) + 2 H ₂ O(MIXED)
1	COS	COS + H ₂ O --> CO ₂ (MIXED) + H ₂ S(MIXED)
1	H ₂ S	2 H ₂ S + 3 O ₂ --> 2 SO ₂ (MIXED) + 2 H ₂ O(MIXED)

Εικόνα 21: Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην μονάδα POC (Μοντέλο ASPEN PLUS)

Το “fractional conversion” ορίστηκε ως 1 για τα CO, CH₄, H₂, COS και H₂S, ορίζοντας έτσι ότι πρέπει να καταναλωθεί όλη η ποσότητα του εκάστοτε συστατικού. Η συνολική ποσότητα του οξυγόνου που εισάγεται στην μονάδα POC υπολογίστηκε από την Εξίσωση (6) και ρυθμίστηκε να είναι τόση μέσω ενός “Calculator”.

$$m_{O_2} = \frac{1}{2} * m_{CO} + \frac{1}{2} * m_{H_2} + 2 * m_{CH_4} + \frac{3}{2} * m_{H_2S} + \frac{3}{2} * m_{COS} \quad (\text{Εξ. 6})$$

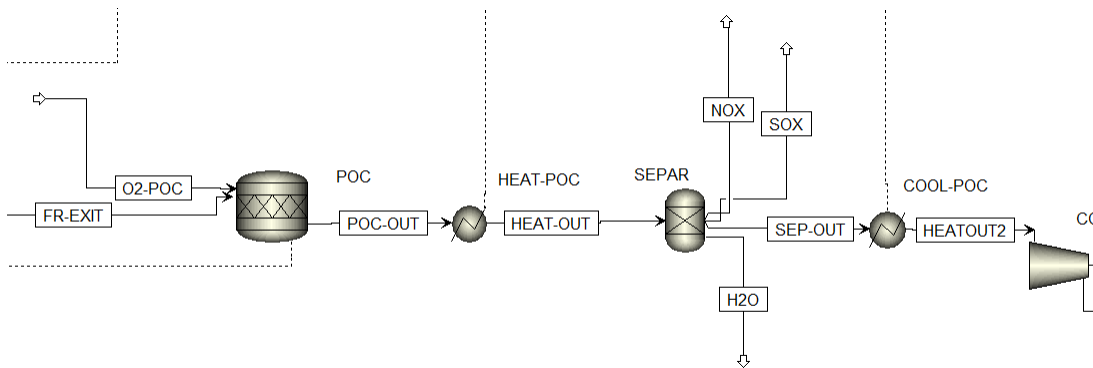
Το οξυγόνο που εισάγεται στην μονάδα POC θεωρήθηκε θερμοκρασίας 30°C και ατμοσφαιρικής πίεσης 1.013bar, και από την Εξίσωση (6) η παροχή μάζας του υπολογίστηκε ίση με 1.15kg/sec.

Όντως, στην έξοδο της μονάδας POC οι ενώσεις CO, CH₄, H₂, COS και H₂S είχαν εξαλειφθεί, ενώ είχε αυξηθεί η ποσότητα του CO₂ 26.19% κατά μάζα (παροχή μάζας μετά τον POC: 4.67272kg/sec, πριν τον POC: 3.70284kg/sec).

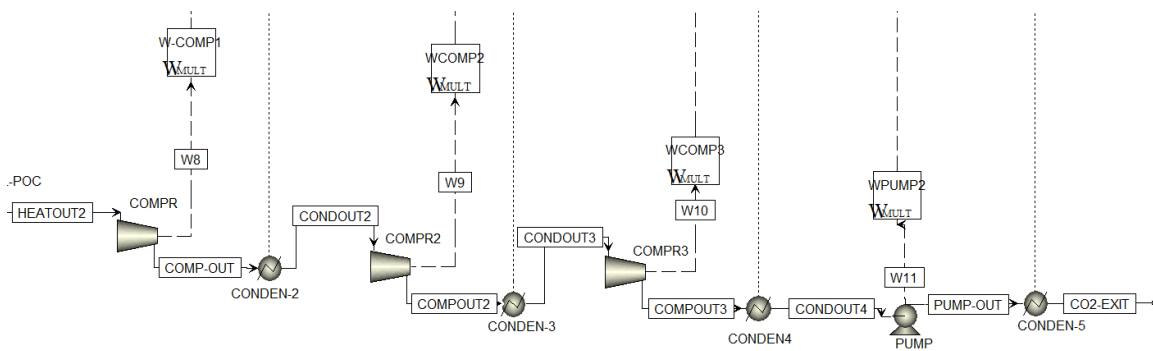
Στην συνέχεια, μετά την έξοδο από την μονάδα POC, τα καυσαέρια βρίσκονταν σε θερμοκρασία 800°C (θερμοκρασία λειτουργίας της POC), οπότε και χρειάστηκε να προστεθεί και άλλο ένα κύκλωμα νερού-ατμού ώστε να μην μείνει ανεκμετάλλευτη αυτή η θερμότητα. Στο σημείο αυτό, αποφασίστηκε να εξεταστούν δύο διαφορετικά σενάρια, ανάλογα με το που θα προοριζόταν αυτή η πηγή θερμότητας, τα οποία και θα περιγραφούν περαιτέρω στο Κεφάλαιο 3.3. Και στις δύο περιπτώσεις επομένως, χρησιμοποιήθηκε ένας ακόμα εναλλάκτης στην έξοδο από τον POC, ο οποίος έψυχε τα καυσαέρια μέχρι θερμοκρασίας 150°C, ώστε να μην υπάρχει κίνδυνος να ξεπεραστεί το ΟΣΔ.

Για την αποθήκευση του ρεύματος CO₂, ακολουθήθηκαν οι γενικές οδηγίες των (Sanchez Fernandez et al., 2009), όπου προβλέπεται ότι το τελικό ρεύμα πρέπει να είναι σε πίεση 110bar και θερμοκρασία μικρότερη των 30°C. Για την επίτευξη αυτών των συνθηκών, προβλέπεται η σταδιακή συμπίεση και ψύξη του αερίου σε 3 στάδια. Οι συμπιεστές θεωρήθηκαν και οι 3 ως πολυτροπικοί, με βαθμό απόδοσης 80%, 80% και 75% στο 1^ο, 2^ο και 3^ο στάδιο αντίστοιχα. Πριν από την έναρξη της διαδικασίας συμπίεσης όμως του ρεύματος CO₂, χρησιμοποιήθηκε ένας “Separator”, ο οποίος προσομοιάζοντας τις τεχνολογίες αποθείωσης, απονίτρωσης και συμπύκνωσης αφαιρούσε τις ενώσεις SO_x, NO_x και H₂O. Για την αφαίρεση των ρύπων αυτών συχνά χρησιμοποιούνται τεχνολογίες SCR για τα NO_x και Scrubbers για τα SO_x. Η τεχνολογία Επιλεκτική Καταλυτική Αναγωγή (Selective Catalytic Reaction, SCR), η οποία αποτελεί μία πολύ δημοφιλή μέθοδο για μονάδες παραγωγής ενέργειας, ψεκάζει στην ουσία ένα ρεύμα συγκεντρωμένης αμμωνίας στα καυσαέρια, ανάγοντας έτσι, υπό την επήρεια καταλυτών, τα NO_x σε άζωτο και νερό (Zhang et al., 2022). Μία από τις πιο κλασσικές μεθόδους αποθείωσης των καυσαερίων (Flue-Gas Desulphurization, FGD) είναι η χρήση μίας υγρής πλυντηρίδας (Scrubber), στην οποία χρησιμοποιείται απορροφητική τσιμεντόλασπη (slurry) κυρίως ασβεστόλιθου, για την αφαίρεση των SO_x από το ρεύμα καυσαερίων. Παράλληλα με την αφαίρεση των SO_x, στον Scrubber αφαιρούνται και άλλοι ρύποι, όπως το υδροχλώριο (HCl) ή η

αμμωνία (NH_3) (Ma et al., 2022). Οι διεργασίες αυτές θεωρήθηκε ότι είναι ελάχισονας σημασίας για το σύστημα αξιοποίησης ενέργειας, οπότε και αποφασίστηκε αυτή η απλοϊκή προσέγγιση στη μοντελοποίησή τους, με έναν μόνο “Separator”. Στο σημείο αυτό θεωρήθηκε ότι και οι δύο τεχνολογίες αποθείωσης και απονίτρωσης έχουν βαθμό απόδοσης 100%, αφαιρώντας έτσι πλήρως τους ρύπους από το ρεύμα καυσαερίων. Μετά τον “Separator”, εισήχθη ένας εναλλάκτης (“COOL-POC”) ο οποίος έψυχε το ρεύμα CO_2 έως τους 30°C , ώστε να μειωθεί έτσι το απαιτούμενο έργο της μετέπειτα συμπίεσης. Μετά την έξοδο του λοιπόν από τον εναλλάκτη, το CO_2 συμπιέζεται αρχικά έως τα 4.35bar, με αυτό να θερμαίνεται έτσι ως τους 169°C . Ύστερα, ψύχεται μέχρι τους 28°C , συμπιέζεται ξανά μέχρι τα 18.65bar εξερχόμενο σε θερμοκρασία 166°C και ξανά ψύχεται μέχρι τους 28°C . Τέλος, συμπιέζεται ξανά μέχρι τα 80bar και τους 176°C , ψύχεται μέχρι να συμπυκνωθεί πλήρως, ενώ μέσω μίας αντλίας φτάνει τα 110bar και ψύχεται ώστε να φτάσει πάλι την θερμοκρασία των 28°C .



Εικόνα 22: Σύστημα καθαρισμού των καυσαερίων του FR (Μοντέλο ASPEN PLUS)



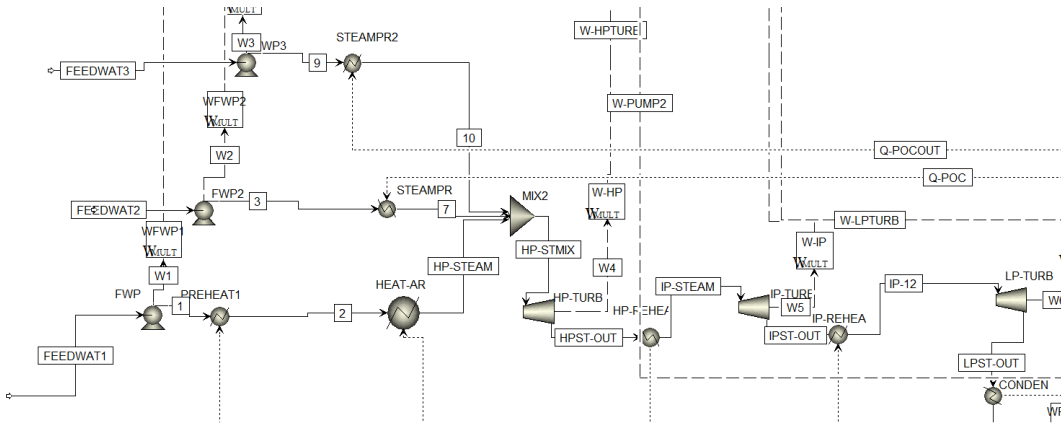
Εικόνα 23: Σύστημα συμπίεσης και ψύξης CO_2 (Μοντέλο ASPEN PLUS)

3.3 Περιγραφή των υπό εξέταση σεναρίων

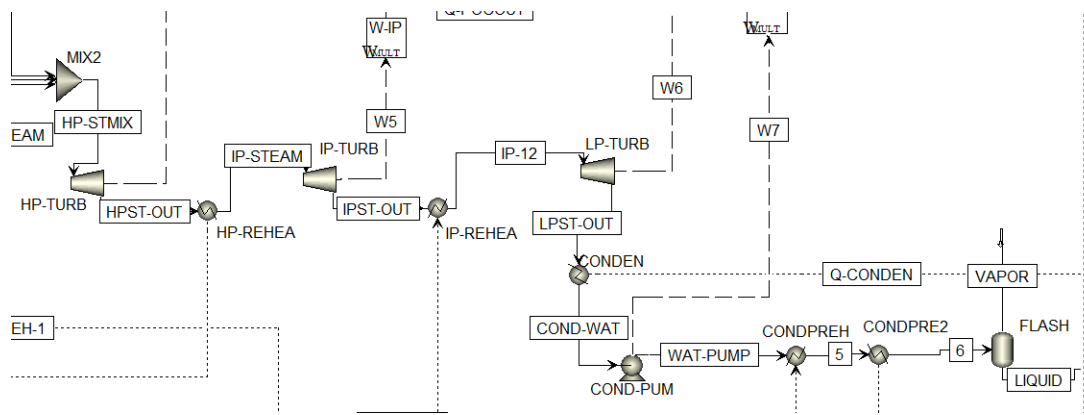
Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 3.2, οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην μονάδα POC απελευθερώνουν ένα μεγάλο ποσό θερμότητας το οποίο δεν πρέπει να μείνει ανεκμετάλλευτο. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, δημιουργήθηκαν δύο διαφορετικά σενάρια ανάλογα με το που θα αξιοποιούνταν αυτή η πηγή θερμότητας. Πιο συγκεκριμένα, το ένα σενάριο αφορούσε την χρήση ενός δεύτερου και τρίτου ρεύματος τροφοδοτικού νερού, τα οποία μετά την θέρμανση τους ενώνονται με το ήδη υπάρχον σύστημα νερού και εκτονώνονται στους στρόβιλους του συστήματος, αυξάνοντας την ατμοπαραγωγή. Το δεύτερο σενάριο αφορούσε την δημιουργία ενός δεύτερου ξεχωριστού κυκλώματος νερού-ατμού, το οποίο θερμαίνεται από την μονάδα POC και στη συνέχεια εκτονώνεται σε έναν στρόβιλο υψηλής πίεσης.

1ο Σενάριο (1 κύκλωμα νερού-ατμού με 3 ρεύματα τροφοδοτικού νερού)

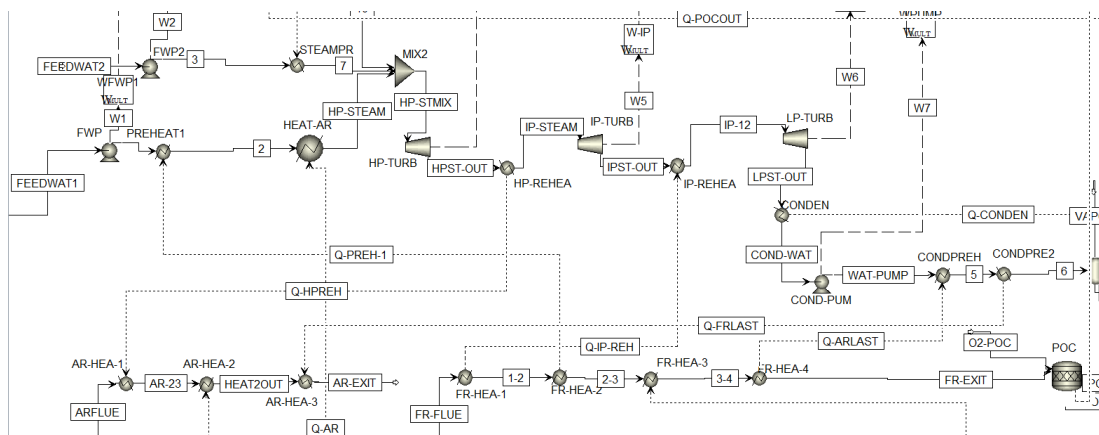
Αρχικά, το πρώτο ρεύμα τροφοδοτικού νερού (“FEEDWAT1”) περνάει από μία αντλία, η οποία του ανεβάζει την πίεση στα 80bar, ενώ στη συνέχεια προθερμαίνεται και ατμοποιείται στους “PREHEAT1” και “HEAT-AR”, φτάνοντας σε θερμοκρασία 480°C και πίεση 79bar. Εκεί, αναμειγνύεται με το δεύτερο (“FEEDWAT2”) και το τρίτο (“FEEDWAT3”) ρεύμα τροφοδοτικού νερού, τα οποία, όμοια με το πρώτο, αρχικά σε συνθήκη κορεσμένου υγρού και πίεση 5bar, μέσω μιας τροφοδοτικής αντλίας (“FWP2” και “FWP3” αντίστοιχα) φτάνουν και αυτά τα 80bar και εκμεταλλευόμενα την εξώθερμη θερμότητα από τον POC (για το 2^ο ρεύμα) και την θερμότητα από τον εναλλάκτη μετά τον POC (για το 3^ο ρεύμα) θερμαίνονται στον “STEAMPR” και στον “STEAMPR2” ως τους 480°C. Η μείξη αυτών των τριών ρευμάτων εκτονώνεται στον στρόβιλο υψηλής πίεσης (“HP-TURB”) έως πίεση 40bar και θερμοκρασία 394°C, ενώ μετά αναθερμαίνεται έως τους 420°C στον “HP-REHEA” και εισέρχεται στον στρόβιλο μέσης πίεσης (“IP-TURB”). Από αυτόν, εξέρχεται σε θερμοκρασία 313°C και πίεση 18bar. Ύστερα, αναθερμαίνεται και πάλι στον “IP-REHEA” ως τους 396°C και εισέρχεται στον τελευταίο στρόβιλο χαμηλής πίεσης (“LP-TURB”), από όπου και εξέρχεται σε θερμοκρασία 39°C και πίεση 0.07bar. Μετά την έξοδο από τον στρόβιλο, συμπυκνώνεται μέχρι να μετατραπεί πάλι σε κορεσμένο υγρό στον “CONDEN” και στη συνέχεια με τη βοήθεια της αντλίας “COND-PUM”, ωθείται σε πίεση 6bar. Τέλος, μέσω δύο εναλλακτών (“COND-PREH” και “COND-PRE2”) προθερμαίνεται έως την κατάσταση κορεσμένου υγρού και 5bar και εισέρχεται σε ένα τροφοδοτικό δοχείο (“FLASH”), ώστε να κλείσει το σύστημα νερού-ατμού, φτάνοντας δηλαδή την αρχική κατάσταση του τροφοδοτικού νερού.



Εικόνα 24: Περιγραφή 1ου σεναρίου (1) (Μοντέλο ASPEN PLUS)



Εικόνα 25: Περιγραφή 1ου σεναρίου (2) (Μοντέλο ASPEN PLUS)



Εικόνα 26: Περιγραφή 1ου σεναρίου (3) (Μοντέλο ASPEN PLUS)

Εναλλάκτης “AR-HEA-1” & “HP-REHEA”

Πίνακας 13: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “AR-HEA-1” & “HP-REHEA”(1^ο σενάριο)

Θερμό Ρεύμα (“AR-HEA-1”)	Είσοδος	1.013bar / 1000°C
	Έξοδος	1.013 bar / 945.3°C
	Παροχή μάζας ρεύματος	11.06kg/sec
Ψυχρό Ρεύμα (“HP-REHEA”)	Είσοδος	40bar / 394.2°C
	Έξοδος	39.5bar / 420°C
	Παροχή μάζας ρεύματος	11.87kg/sec

Εναλλάκτης “AR-HEA-2” & “AIR-HEAT”

Πίνακας 14: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “AR-HEA-2” & “AIR-HEAT”(1^ο σενάριο)

Θερμό Ρεύμα (“AR-HEA-2”)	Είσοδος	1.013 bar / 945.3°C
	Έξοδος	1.013 bar / 449.6°C
	Παροχή μάζας ρεύματος	11.06kg/sec
Ψυχρό Ρεύμα (“AIR-HEAT”)	Είσοδος	1.013bar / 15°C
	Έξοδος	1.013bar / 450°C
	Παροχή μάζας ρεύματος	14kg/sec

Εναλλάκτης “AR-HEA-3” & “CONDPRE2”

Πίνακας 15: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “AR-HEA-3” & “CONDPRE2”(1^ο σενάριο)

Θερμό Ρεύμα (“AR-HEA-3”)	Είσοδος	1.013 bar / 449.6°C
	Έξοδος	1.013 bar / 137.3 °C
	Παροχή μάζας ρεύματος	11.06kg/sec
	Είσοδος	5.5bar / 84.2°C

Ψυχρό Ρεύμα ("CONDPRE2")	Έξοδος	5bar / 150°C
	Παροχή μάζας ρεύματος	11.87kg/sec

Εναλλάκτης "FR-HEA-1" & "IP-REHEA"

Πίνακας 16: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών "FR-HEA-1" & "IP-REHEA"(1° σενάριο)

Θερμό Ρεύμα ("FR-HEA-1")	Είσοδος	1.013 bar / 950°C
	Έξοδος	1.013 bar / 810 °C
	Παροχή μάζας ρεύματος	8.07kg/sec
Ψυχρό Ρεύμα ("IP-REHEA")	Είσοδος	18bar / 313.4°C
	Έξοδος	17.5bar / 396°C
	Παροχή μάζας ρεύματος	11.87kg/sec

Εναλλάκτης "FR-HEA-2" & "PREHEAT1"

Πίνακας 17: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών "FR-HEA-2" & "PREHEAT1"(1° σενάριο)

Θερμό Ρεύμα ("FR-HEA-2")	Είσοδος	1.013 bar / 810 °C
	Έξοδος	1.013 bar / 795 °C
	Παροχή μάζας ρεύματος	8.07kg/sec
Ψυχρό Ρεύμα ("PREHEAT1")	Είσοδος	80bar / 153.1°C
	Έξοδος	79.5bar / 162.2°C
	Παροχή μάζας ρεύματος	5.91kg/sec

Εναλλάκτης “FR-HEA-3” & “ST-HEAT”

Πίνακας 18: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “FR-HEA-3” & “ST-HEAT”(1^ο σενάριο)

Θερμό Ρεύμα (“FR-HEA-3”)	Είσοδος	1.013 bar / 795 °C
	Έξοδος	1.013 bar / 343.2 °C
	Παροχή μάζας ρεύματος	8.07kg/sec
Ψυχρό Ρεύμα (“ST-HEAT”)	Είσοδος	1.013 bar / 25 °C
	Έξοδος	1.013 bar / 400 °C
	Παροχή μάζας ρεύματος	2.03kg/sec

Εναλλάκτης “FR-HEA-4” & “CONDPREH”

Πίνακας 19: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “FR-HEA-4” & “CONDPREH”(1^ο σενάριο)

Θερμό Ρεύμα (“FR-HEA-4”)	Είσοδος	1.013 bar / 343.2 °C
	Έξοδος	1.013 bar / 150 °C
	Παροχή μάζας ρεύματος	8.07kg/sec
Ψυχρό Ρεύμα (“CONDPREH”)	Είσοδος	6 bar / 36.2 °C
	Έξοδος	5.5 bar / 84.2 °C
	Παροχή μάζας ρεύματος	11.87kg/sec

Εναλλάκτης “HEAT-POC” & “STEAMPR2”

Πίνακας 20: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “HEAT-POC” & “STEAMPR2”(1^ο σενάριο)

Θερμό Ρεύμα (“HEAT-POC”)	Είσοδος	1.013 bar / 800 °C
	Έξοδος	1.013 bar / 150 °C
	Παροχή μάζας ρεύματος	9.22kg/sec
	Είσοδος	79.5 bar / 154 °C

Ψυχρό Ρεύμα ("STEAMPR2")	Έξοδος	79 bar / 479.9 °C
	Παροχή μάζας ρεύματος	3.49kg/sec

Εναλλάκτης "POC" & "STEAMPR"

Πίνακας 21: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών "POC" & "STEAMPR"(1^ο σενάριο)

Θερμό Ρεύμα ("POC")	Εκλυόμενο ρεύμα θερμότητας	6.824MW σε θερμοκρασία 800°C
Ψυχρό Ρεύμα ("STEAMPR")	Είσοδος	79.5 bar / 154 °C
	Έξοδος	79 bar / 480 °C
	Παροχή μάζας ρεύματος	2.48kg/sec

Εναλλάκτης "HEAT-AR" & "AR"

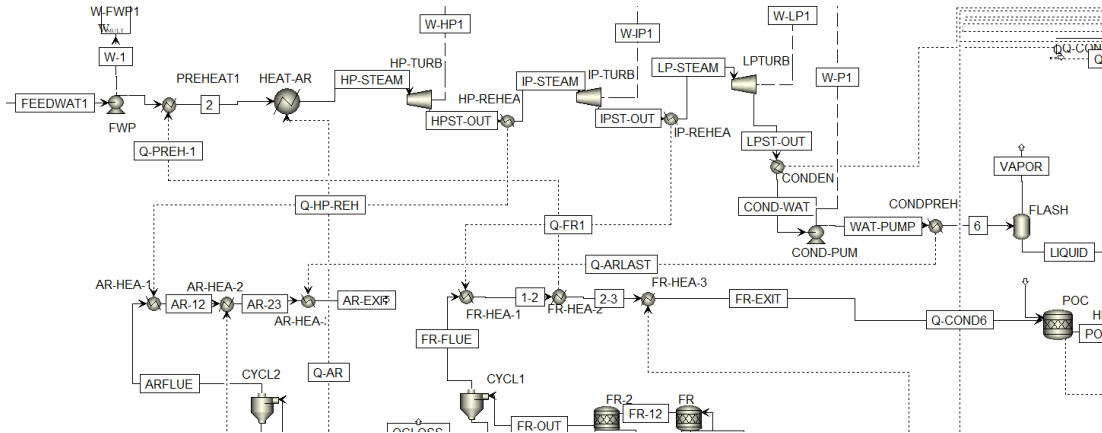
Πίνακας 22: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών "HEAT-AR" & "AR"(1^ο σενάριο)

Θερμό Ρεύμα ("AR")	Εκλυόμενο ρεύμα θερμότητας	15.724MW σε θερμοκρασία 1000°C
Ψυχρό Ρεύμα ("HEAT-AR")	Είσοδος	79.5 bar / 162.2 °C
	Έξοδος	79 bar / 480 °C
	Παροχή μάζας ρεύματος	5.91kg/sec

2ο Σενάριο (2 ξεχωριστά κυκλώματα νερού-ατμού)

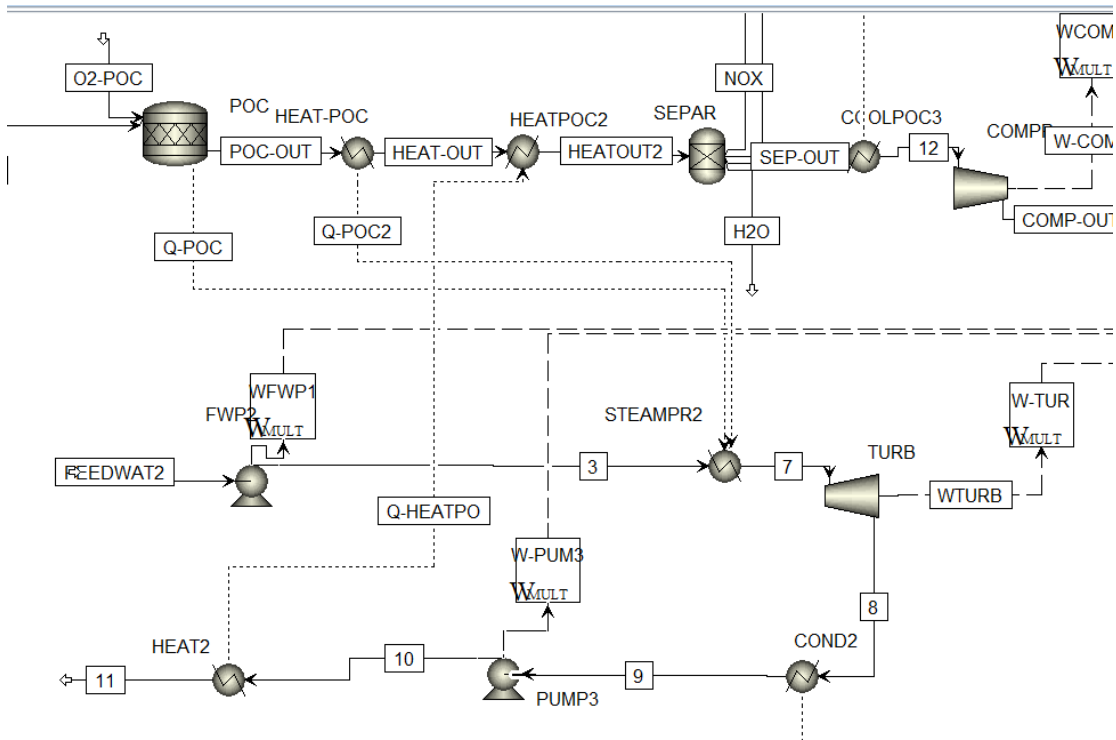
Στο δεύτερο σενάριο, το τροφοδοτικό νερό του κύριου κυκλώματος περνάει από μία αντλία, η οποία του ανεβάζει την πίεση στα 80bar, ενώ στη συνέχεια προθερμαίνεται και ατμοποιείται στους "PREHEAT1" και "HEAT-AR", φτάνοντας σε θερμοκρασία 480°C και πίεση 79bar. Στην συνέχεια, εκτονώνεται στον στρόβιλο υψηλής πίεσης ("HP-TURB"), εξερχόμενο σε θερμοκρασία 377°C και 40bar, ενώ μετά αναθερμαίνεται έως τους 420°C στον "HP-REHEA" και εισέρχεται στον στρόβιλο μέσης πίεσης ("IP-TURB"). Από αυτόν, εξέρχεται σε θερμοκρασία

313°C και πίεση 18bar. Ύστερα, αναθερμαίνεται και πάλι στον “IP-REHEA” έως τους 412°C και εισέρχεται στον τελευταίο στρόβιλο χαμηλής πίεσης (“LP-TURB”), από όπου και εξέρχεται σε θερμοκρασία 39°C και πίεση 0.07bar. Μετά την έξοδο από τον στρόβιλο, συμπυκνώνεται μέχρι να μετατραπεί πάλι σε κορεσμένο υγρό στον “CONDEN” και στη συνέχεια με τη βοήθεια της αντλίας “COND-PUM”, ωθείται σε πίεση 5.5bar. Τέλος, μέσω ενός εναλλάκτη (“COND-PREH”) προθερμαίνεται έως την κατάσταση κορεσμένου υγρού και 5bar και εισέρχεται σε ένα τροφοδοτικό δοχείο (“FLASH”), ώστε να κλείσει το σύστημα νερού-ατμού, φτάνοντας δηλαδή την αρχική κατάσταση του τροφοδοτικού νερού.



Εικόνα 27: Αναπαράσταση κύριου κυκλώματος νερού-ατμού του 2ου σεναρίου (Μοντέλο ASPEN PLUS)

Πέρα από το κύριο κύκλωμα θερμαινόμενο από τα καυσάερια της μονάδας CLC, δημιουργήθηκε και άλλο ένα κύκλωμα νερού-ατμού που εκμεταλλεύεται μόνο την θερμότητα που προκύπτει από την μονάδα POC. Έτσι, χρησιμοποιήθηκε ένα επιπλέον ρεύμα τροφοδοτικού νερού (“FEEDWAT2”) σε συνθήκες κορεσμένου υγρού και πίεση 5bar (θερμοκρασία 150°C), το οποίο μέσω μίας τροφοδοτικής αντλίας (“FWP2”) φτάνει τα 80bar. Μετά την έξοδο από την τροφοδοτική αντλία, το τροφοδοτικό νερό ατμοποιείται στον “STEAMP2” εξαιτίας της εξώθερμης θερμότητας από τον POC και του εναλλάκτη μετά τον POC (“HEAT-POC”) και εισέρχεται στον στρόβιλο υψηλής πίεσης (“TURB”) σε θερμοκρασία 480°C. Εκεί εκτονώνεται ως πίεση 0.07bar και στη συνέχεια συμπυκνώνεται και πάλι ως την κατάσταση του κορεσμένου υγρού (“COND2”). Ύστερα, μέσω μιας αντλίας συμπυκνωμάτων (“PUMP3”) φτάνει τα 5.5bar και τέλος θερμαίνεται στον “HEAT2” ως τους 150°C, φτάνοντας τις αρχικές συνθήκες (5bar, 150°C) και κλείνοντας τον βρόχο του συστήματος.



Εικόνα 28: Περιγραφή 2^{ου} κυκλώματος νερού-ατμού του 2^{ου} σεναρίου (Μοντέλο ASPEN PLUS)

Εναλλάκτης “AR-HEA-1” & “HP-REHEA”

Πίνακας 23: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “AR-HEA-1” & “HP-REHEA”(2^ο σενάριο)

Θερμό Ρεύμα (“AR-HEA-1”)	Είσοδος	1.013bar / 1000°C
	Έξοδος	1.013 bar / 948.6°C
	Παροχή μάζας ρεύματος	11.06kg/sec
Ψυχρό Ρεύμα (“HP-REHEA”)	Είσοδος	40bar / 376.8°C
	Έξοδος	39.5bar / 420°C
	Παροχή μάζας ρεύματος	6.65kg/sec

Εναλλάκτης “AR-HEA-2” & “AIR-HEAT”

Πίνακας 24: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “AR-HEA-2” & “AIR-HEAT”(2^ο σενάριο)

Θερμό Ρεύμα (“AR-HEA-2”)	Είσοδος	1.013bar / 948.6°C
	Έξοδος	1.013 bar / 453.2°C
	Παροχή μάζας ρεύματος	11.06kg/sec
Ψυχρό Ρεύμα (“AIR-HEAT”)	Είσοδος	1.013bar / 15°C
	Έξοδος	1.013bar / 450°C
	Παροχή μάζας ρεύματος	14kg/sec

Εναλλάκτης “AR-HEA-3” & “CONDPREH”

Πίνακας 25: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “AR-HEA-3” & “CONDPREH”(2^ο σενάριο)

Θερμό Ρεύμα (“AR-HEA-3”)	Είσοδος	1.013 bar / 453.2°C
	Έξοδος	1.013 bar / 162.5 °C
	Παροχή μάζας ρεύματος	11.06kg/sec
Ψυχρό Ρεύμα (“CONDPREH”)	Είσοδος	5.5bar / 36.2°C
	Έξοδος	5bar / 150°C
	Παροχή μάζας ρεύματος	6.65kg/sec

Εναλλάκτης “FR-HEA-1” & “IP-REHEA”

Πίνακας 26: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “FR-HEA-1” & “IP-REHEA”(2^ο σενάριο)

Θερμό Ρεύμα (“FR-HEA-1”)	Είσοδος	1.013 bar / 950°C
	Έξοδος	1.013 bar / 857.3 °C
	Παροχή μάζας ρεύματος	8.07kg/sec
	Είσοδος	18bar / 313.4°C

Ψυχρό Ρεύμα ("IP-REHEA")	Έξοδος	17.5bar / 412°C
	Παροχή μάζας ρεύματος	6.65kg/sec

Εναλλάκτης "FR-HEA-2" & "PREHEAT1"

Πίνακας 27: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών "FR-HEA-2" & "PREHEAT1"(2^ο σενάριο)

Θερμό Ρεύμα ("FR-HEA-2")	Είσοδος	1.013 bar / 857.3 °C
	Έξοδος	1.013 bar / 710 °C
	Παροχή μάζας ρεύματος	8.07kg/sec
Ψυχρό Ρεύμα ("PREHEAT1")	Είσοδος	80bar / 153.1°C
	Έξοδος	79.5bar / 228.9°C
	Παροχή μάζας ρεύματος	6.65kg/sec

Εναλλάκτης "FR-HEA-3" & "ST-HEAT"

Πίνακας 28: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών "FR-HEA-3" & "ST-HEAT"(2^ο σενάριο)

Θερμό Ρεύμα ("FR-HEA-3")	Είσοδος	1.013 bar / 710 °C
	Έξοδος	1.013 bar / 244.4 °C
	Παροχή μάζας ρεύματος	8.07kg/sec
Ψυχρό Ρεύμα ("ST-HEAT")	Είσοδος	1.013 bar / 25 °C
	Έξοδος	1.013 bar / 400 °C
	Παροχή μάζας ρεύματος	2.03kg/sec

Εναλλάκτης “HEATPOC2” & “HEAT2”

Πίνακας 29: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “HEATPOC2” & “HEAT2”(2^ο σενάριο)

Θερμό Ρεύμα (“HEATPOC2”)	Είσοδος	1.013 bar / 355 °C
	Έξοδος	1.013 bar / 152.1 °C
	Παροχή μάζας ρεύματος	9.22kg/sec
Ψυχρό Ρεύμα (“HEAT2”)	Είσοδος	5.5 bar / 36.3 °C
	Έξοδος	5 bar / 150 °C
	Παροχή μάζας ρεύματος	5.37kg/sec

Εναλλάκτης “POC”-“HEAT-POC” & “STEAMPR2”

Πίνακας 30: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “POC”-“HEAT-POC” & “STEAMPR2”(2^ο σενάριο)

Θερμό Ρεύμα (“POC”-“HEAT- POC”)	Είσοδος	1.013 bar / 800 °C	Εκλυόμενο ρεύμα θερμότητας POC : 7.999MW, σε θερμοκρασία 800°C
	Έξοδος	1.013 bar / 355 °C	
	Παροχή μάζας ρεύματος	9.22kg/sec	
Ψυχρό Ρεύμα (“STEAMPR2”)	Είσοδος	80 bar / 154 °C	
	Έξοδος	79.5 bar / 480 °C	
	Παροχή μάζας ρεύματος	5.37kg/sec	

Εναλλάκτης “HEAT-AR” & “AR”

Πίνακας 31: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “HEAT-AR” & “AR”(2^ο σενάριο)

Θερμό Ρεύμα (“AR”)	Εκλυόμενο ρεύμα θερμότητας	15.724MW σε θερμοκρασία 1000°C
	Είσοδος	79.5 bar / 228.9 °C

Ψυχρό Ρεύμα ("HEAT-AR")	Έξοδος	79 bar / 480 °C
	Παροχή μάζας ρεύματος	6.65kg/sec

4. Αποτελέσματα

4.1 Αποτελέσματα από τη μονάδα CLC

Από την λειτουργία της μονάδας CLC, προέκυψε ότι για την καύση 50MWth καυσίμου SRF “Stabilat”, Κατώτερης Θερμογόνου Δύναμης (LHV) 12.853MJ/kg, απαιτείται ένα ρεύμα εισόδου του καυσίμου ίσο με 3.89kg/sec. Επιπλέον, ο ρυθμός ανακυκλοφορίας του υλικού του Oxygen Carrier βρέθηκε ίσος με 186kg/sec, απαιτώντας και ένα ρεύμα αναπλήρωσης αυτού λόγω απωλειών ίσο με 1.86kg/sec. Η παροχή του ατμού που χρειαζόταν για την ατμοποίηση και την ρευστοποίηση του αντιδραστήρα FR βρέθηκε ίση με 2.03kg/sec, ενώ η παροχή του απαιτούμενου αέρα στην είσοδο του αντιδραστήρα AR προέκυψε ίση με 14kg/sec.

Ο βαθμός δέσμευσης του CO₂ στη μονάδα CLC υπολογίστηκε από την Εξίσωση (3) του Κεφαλαίου 1.7 :

$$\eta_{CC} = \frac{F_{CO_2,FR} + F_{CO,FR} + F_{CH_4,FR}}{F_{CO_2,FR} + F_{CO,FR} + F_{CH_4,FR} + F_{CO_2,AR}} = \frac{3.703 + 0.379 + 0.136}{3.703 + 0.379 + 0.136 + 0.002}$$

και βρέθηκε ίσος με $\eta_{CC} = 99.96\%$, τιμή που επιβεβαιώνεται και από τη βιβλιογραφία (Adánez et al., 2018; Lyngfelt et al., 2021).

4.2 Σύγκριση των υπό εξέταση σεναρίων

Από την μοντελοποίηση που πραγματοποιήθηκε, βρέθηκε ότι το 1^ο σενάριο, με τα ενσωματωμένα δύο επιπλέον ρεύματα τροφοδοτικού νερού, πετυχαίνει ελάχιστα πιο υψηλές αποδόσεις σε σχέση με το 2^ο σενάριο, όπου χρησιμοποιείται ένα ξεχωριστό κύκλωμα. Πιο αναλυτικά, στο 1^ο σενάριο η συνολική καθαρή απόδοση του συστήματος σε παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια προς την προσδιδόμενη θερμική είναι περίπου 26.2% (13.095MW_{el}/50MW_{th}), ενώ στο 2^ο σενάριο η συνολική καθαρή απόδοση είναι 25.8% (12.883MW_{el}/50MW_{th}). Από τη βιβλιογραφία (Bianchi et al., 2014; IEA GREENHOUSE GAS R&D PROGRAMME CCS on Waste to Energy IEAGHG Technical Report, 2020; Zhang et al., 2022) βρέθηκε ότι συστήματα Waste-to-Energy με ενσωματωμένο κύκλωμα νερού-ατμού για ηλεκτροπαραγωγή, με χαρακτηριστικά λειτουργίας μέχρι 80bar και 480°C, πετυχαίνουν βαθμούς απόδοσης κοντά στο 25%, χωρίς βέβαια να περιλαμβάνεται μέσα η διεργασία προετοιμασίας του ρεύματος CO₂ για αποθήκευση. Επομένως, η χρήση της τεχνολογίας CLC για καύση απορριμμάτων δίνει πολύ ενθαρρυντικά αποτελέσματα.

Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι το 2^ο σενάριο ακόμα και να πετύχαινε καλύτερη απόδοση από το 1^ο, είναι οικονομικά πιο ασύμφορο εξαιτίας της ανάγκης αγοράς του δεύτερου στρόβιλου υψηλής πίεσης, σε σχέση με το 1^ο που απλά απαιτείται ένας μεγαλύτερος στρόβιλος (λόγω της αυξημένης ατμοπαραγωγής).

Πιο αναλυτικά, στο 1^ο σενάριο οι πραγματικές εκπομπές CO₂ στην ατμόσφαιρα ως προς την παραγόμενη καθαρή ηλεκτρική ενέργεια του συστήματος, βρέθηκαν ίσες με 0.500kg CO₂/MWh_{el}, ενώ στο 2^ο σενάριο υπολογίστηκαν ίσες με 0.509kg CO₂/MWh_{el}. Και στα δύο σενάρια, οι τιμές των πραγματικών εκπομπών που επιτεύχθηκαν είναι εξαιρετικά χαμηλές συγκρινόμενες με εκπομπές από συμβατικές μονάδες παραγωγής ενέργειας από άνθρακα ή φυσικό αέριο (γύρω στα 760kg CO₂/MWh_{el} για τον άνθρακα και 370kg CO₂/MWh_{el} για το φυσικό αέριο). Επίσης, η τιμή των 0.5kg CO₂/MWh_{el} που προέκυψε, είναι κατά πολύ μικρότερη και από άλλες τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα που εφαρμόστηκαν σε συμβατικές μονάδες (βλ. Πίνακα 32) (Schlömer et al., 2014).

Πίνακας 32: Τυπικές τιμές άμεσων εκπομπών CO₂ από συμβατικές τεχνολογίες δέσμευσης CO₂

Τεχνολογία Δέσμευσης CO₂	Άμεσες εκπομπές CO₂ (kgCO₂/MWh) (Min/Median/Max)
CCS – Άνθρακας – Oxyfuel	14 / 76 / 110
CCS – Άνθρακας – Post Combustion Capture	95 / 120 / 140
CCS – Άνθρακας – IGCC	100 / 120 / 150
CCS – Φυσικό Αέριο – Συνδυασμένος Κύκλος	30 / 57 / 98

Πηγή: (Schlömer et al., 2014)

Αντίθετα, οι εκπομπές CO₂ που αποφεύχθηκαν λόγω της διεργασίας CLC, άρα η ποσότητα CO₂ που δεσμεύτηκε, ως προς την παραγόμενη καθαρή ηλεκτρική ενέργεια στο 1^ο σενάριο βρέθηκε ίση με 1285kg CO₂/MWh_{el} και για το 2^ο σενάριο ίση με 1306kg CO₂/MWh_{el}.

Επίσης, στο 1^ο σενάριο, αν δεν ληφθεί υπόψη η διαδικασία προετοιμασίας του ρεύματος CO₂ για την αποθήκευση του, η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια βρέθηκε περίπου ίση με 15MW ενώ για το 2^ο σενάριο, από τα 2 κυκλώματα νερού-ατμού παραγόταν ηλεκτρική ενέργεια ίση με 14.8MW (λαμβάνοντας υπόψη και στις 2 περιπτώσεις τις ιδιοκαταναλώσεις των αντλιών του κυκλώματος νερού-ατμού).

Τέλος, η απορριπτόμενη θερμότητα μέσω των συστημάτων ψύξης στο 1^ο σενάριο βρέθηκε ίση με 28.844MW, ενώ στο 2^ο σενάριο ίση με 28.72MW .

4.3 Ισοζύγιο μάζας και ενέργειας

Παρακάτω παρατίθενται στους Πίνακες 33, 34, 35, 36 τα χαρακτηριστικά βασικών ρευμάτων της μονάδας CLC (πίεση, θερμοκρασία και παροχή μάζας) καθώς και η σύσταση του κάθε ρεύματος ποσοστιαία κατά μάζα για ρεύματα με στέρεα υλικά, και ποσοστιαία κατ' όγκο για πλήρως αέρια ρεύματα.

Πίνακας 33: Χαρακτηριστικά βασικών ρευμάτων (1)

Όνομα ρεύματος. Περιγραφή.	DEVOLAT Μετά την πυρόλυση	STREAM-2 Μετά την αεριοποίηση	FR-OUT Έξω από τον 2 ^ο FR	CYCL-OUT Μετά τον Κυκλώνα του FR	OC-RED2 Ρεύμα εισόδου στον AR
Παροχή μάζας (kg/s)	3.89	3.89	201.59	193.52	190.88
Θερμοκρασία (°C)	25	950	950	950	950
Πίεση (bar)	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013
Σύσταση (% μάζας)					
CO ₂	-	0.121	0.018	-	-
CO	-	0.387	0.002	-	-
H ₂ O	0.221	0.095	0.018	-	-
H ₂	0.045	0.037	2.4E-4	-	-
SO ₂	-	0.007	1.4E-4	-	-
S	0.004	-	-	-	-
CH ₄	-	0.088	6.8E-4	-	-
N ₂	0.010	0.010	1.9E-4	-	-
O ₂	0.200	5.04E-17	-	-	-
NH ₃	-	3.05E-06	5.9E-08	-	-
C	0.328	0.063	1.2E-05	1.3E-05	2.6E-06

Fe₂O₃	-	-	0.343	0.357	0.359
FeTiO₃	-	-	0.270	0.281	0.282
TiO₂	-	-	0.343	0.358	0.359
Τέφρα	0.183	0.183	0.004	0.004	-
Cl₂	0.009	-	-	-	-
H₂S	-	2.9E-4	5.6E-06	-	-
COS	-	2.2E-4	4.2E-06	-	-
HCL	-	0.009	1.70E-4	-	-
HCN	-	1.4E-07	2.7E-09	-	-
NO	-	4.5E-13	8.7E-15	-	-
C₃H₈	-	3.0E-18	-		

Πίνακας 34: Χαρακτηριστικά βασικών ρευμάτων (2)

Όνομα ρεύματος. Περιγραφή.	AR-OUT Μετά τον AR	OCO- TOFR Μετά τον Κυκλώνα του AR
Παροχή μάζας (kg/s)	206.74	195.68
Θερμοκρασία (°C)	1000	1000
Πίεση (bar)	1.013	1.013
Σύσταση (% μάζας.)		
CO₂	8.8E-06	-
N₂	0.052	-

O₂	0.002	-
Fe₂O₃	0.473	0.500
TiO₂	0.473	0.500

Πίνακας 35: Χαρακτηριστικά βασικών ρευμάτων (3)

Όνομα ρεύματος. Περιγραφή.	FR-FLUE Αέριο ρεύμα μετά τον Κυκλώνα του FR	ARFLUE Αέριο ρεύμα μετά τον Κυκλώνα του AR
Παροχή μάζας (kg/s)	8.07	11.06
Παροχή mol (kmol/sec)	0.339	0.393
Θερμοκρασία (°C)	950	1000
Πίεση (bar)	1.013	1.013
Σύσταση (% όγκο)		
CO₂	0.248	1.1E-4
CO	0.040	-
H₂O	0.607	-
H₂	0.072	-
SO₂	0.001	-
CH₄	0.025	-
N₂	0.004	0.9745

O₂	-	0.0254
NH₃	2.06E-06	-
H₂S	9.8E-05	-
COS	4.2E-05	-
HCL	0.003	-
HCN	5.9E-08	-
NO	1.7E-13	-

Πίνακας 36: Χαρακτηριστικά βασικών ρευμάτων (4)

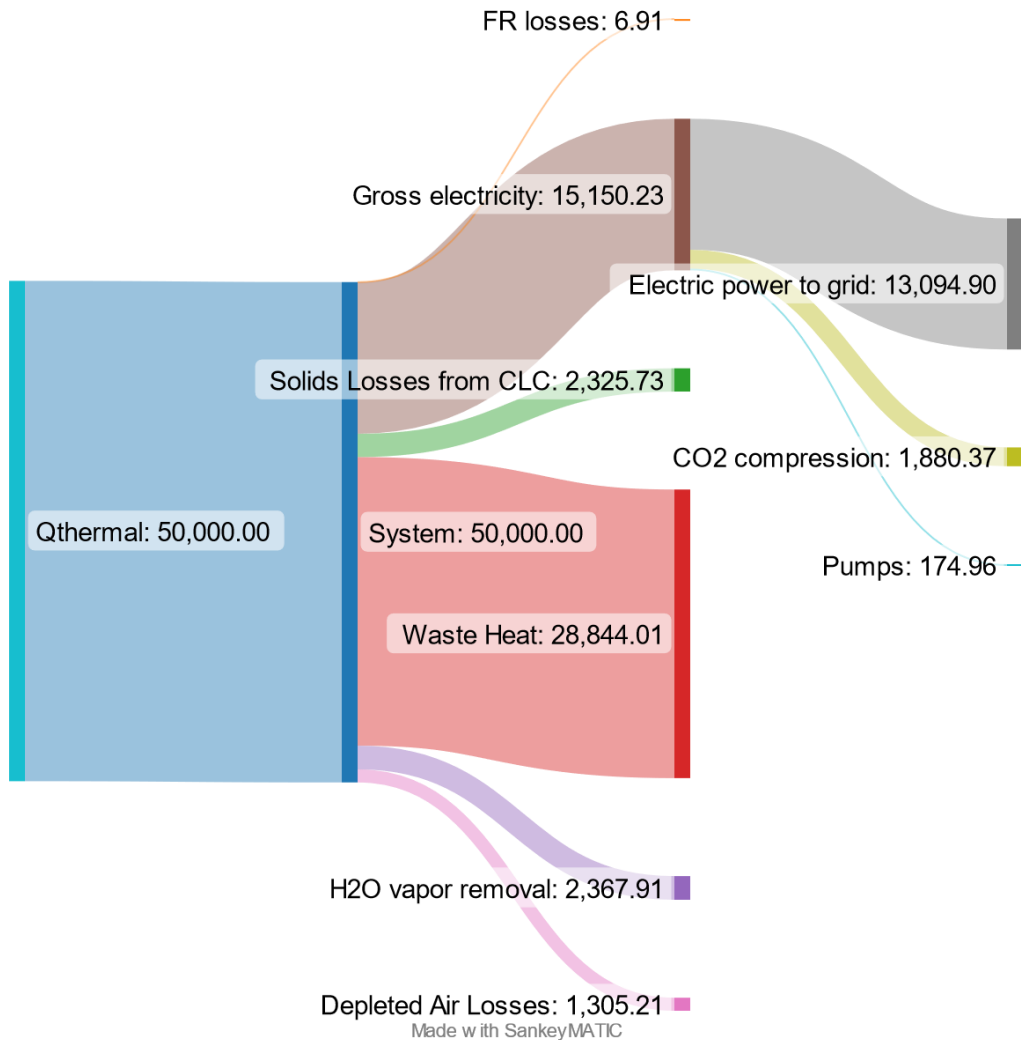
Όνομα ρεύματος. Περιγραφή.	CO₂-EXIT Αέριο ρεύμα CO₂ μετά το CCS
Παροχή μάζας (kg/s)	4.71
Παροχή mol (kmol/sec)	0.11
Θερμοκρασία (°C)	28
Πίεση (bar)	110
Σύσταση (% όγκο)	
CO₂	0.987
N₂	0.013
HCN	1.9E-07

Με βάση τον Πίνακα 1, θα ελεγχθεί αν η σύσταση του τελικού ρεύματος CO₂ πληροί τα κριτήρια της τελικής σύστασης για αποθήκευση, ή αν απαιτείται κάποιος περαιτέρω καθαρισμός. Πράγματι για το CO₂ το τελικό του κλάσμα κατ' όγκο είναι 98.7% > 90%, για το N₂ είναι 1.3% < 4% και για το HCN ισχύει 1.9E-5% < 0.0005%. Οι ενώσεις H₂S, COS, NO_x, SO_x και H₂O είχαν αφαιρεθεί προηγουμένως, οπότε η συγκέντρωσή τους στο τελικό ρεύμα είναι μηδενική. Στην προκειμένη περίπτωση όμως, η μοντελοποίηση των διεργασιών καθαρισμού του δεσμευμένου ρεύματος CO₂ πραγματοποιήθηκε με μία πολύ απλουστευμένη προσέγγιση και θεωρώντας την απόδοση των τεχνολογιών καθαρισμού κοντά στο 100%, το οποίο αποτελεί ένα ιδανικό σενάριο, και όχι τι συμβαίνει στην πραγματικότητα.

Στις Εικόνες 29 και 31 έχει σχεδιαστεί το διάγραμμα Sankey για τα δύο σενάρια που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Πιο συγκεκριμένα, στο διάγραμμα Sankey φαίνεται η ροή ενέργειας των 50MWh καυσίμου που εισήχθησαν στο σύστημα CLC και μετατράπηκαν στα εξής ρεύματα:

- ρεύμα εξώθερμης θερμότητας από τον αντιδραστήρα FR (FR losses)
- απώλειες θερμών καυσαερίων του αντιδραστήρα AR (Depleted Air Losses)
- απώλειες της τέφρας και του Oxygen Carrier από το σύστημα CLC (Solids Losses from CLC)
- απώλειες θερμότητας από το ψυκτικό σύστημα του κυκλώματος νερού-ατμού (Waste Heat)
- απώλειες θερμότητας λόγω της αφαίρεσης του ατμού από το τελικό ρεύμα CO₂ (H₂O vapor removal)
- ηλεκτρική ενέργεια από τους αμοστροβίλους στο κύκλωμα νερού-ατμού (Gross Electricity)

Στη συνέχεια, από την ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από τους αμοστροβίλους στο κύκλωμα νερού-ατμού, ένα μέρος της καταναλώνεται για την συμπίεση του ρεύματος CO₂ ώστε να βρεθεί στις κατάλληλες συνθήκες για την αποθήκευσή του (CO₂ compression), ένα μέρος για τις ιδιοκαταναλώσεις στις αντλίες του κυκλώματος νερού-ατμού και του συστήματος αποθήκευσης του CO₂ (Pumps) ενώ το υπόλοιπο αποτελεί την καθαρή ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται στο σύστημα (Electric power to grid). Τα ποσά ενέργειας που φαίνονται στις Εικόνες 29 και 31 υπολογίστηκαν μέσω του λογισμικού ASPEN PLUS.

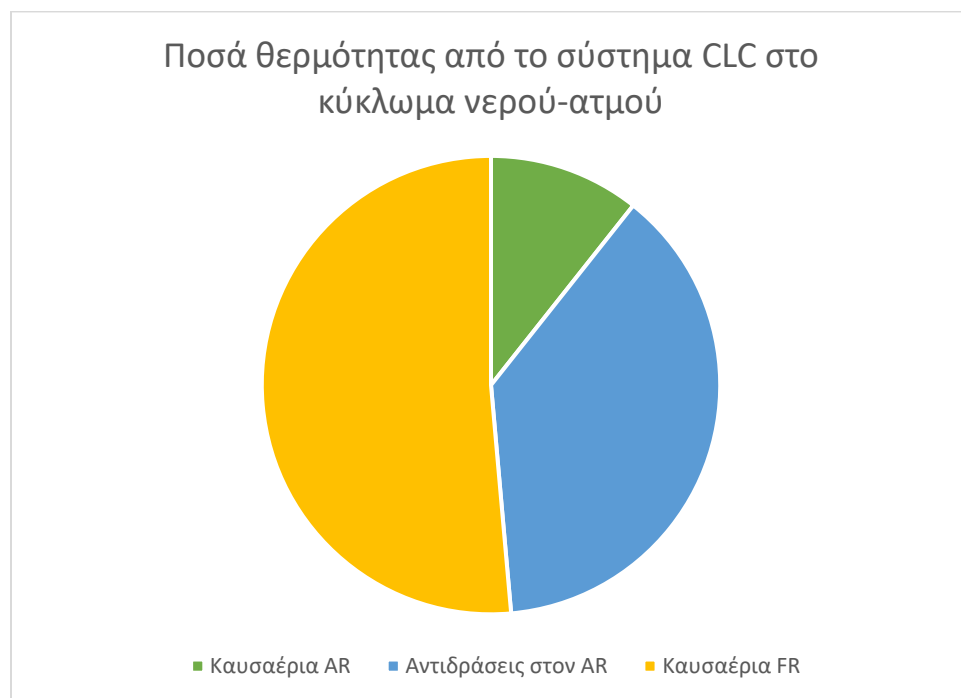


Εικόνα 29: Διάγραμμα Sankey της διεργασίας (1ο σενάριο)

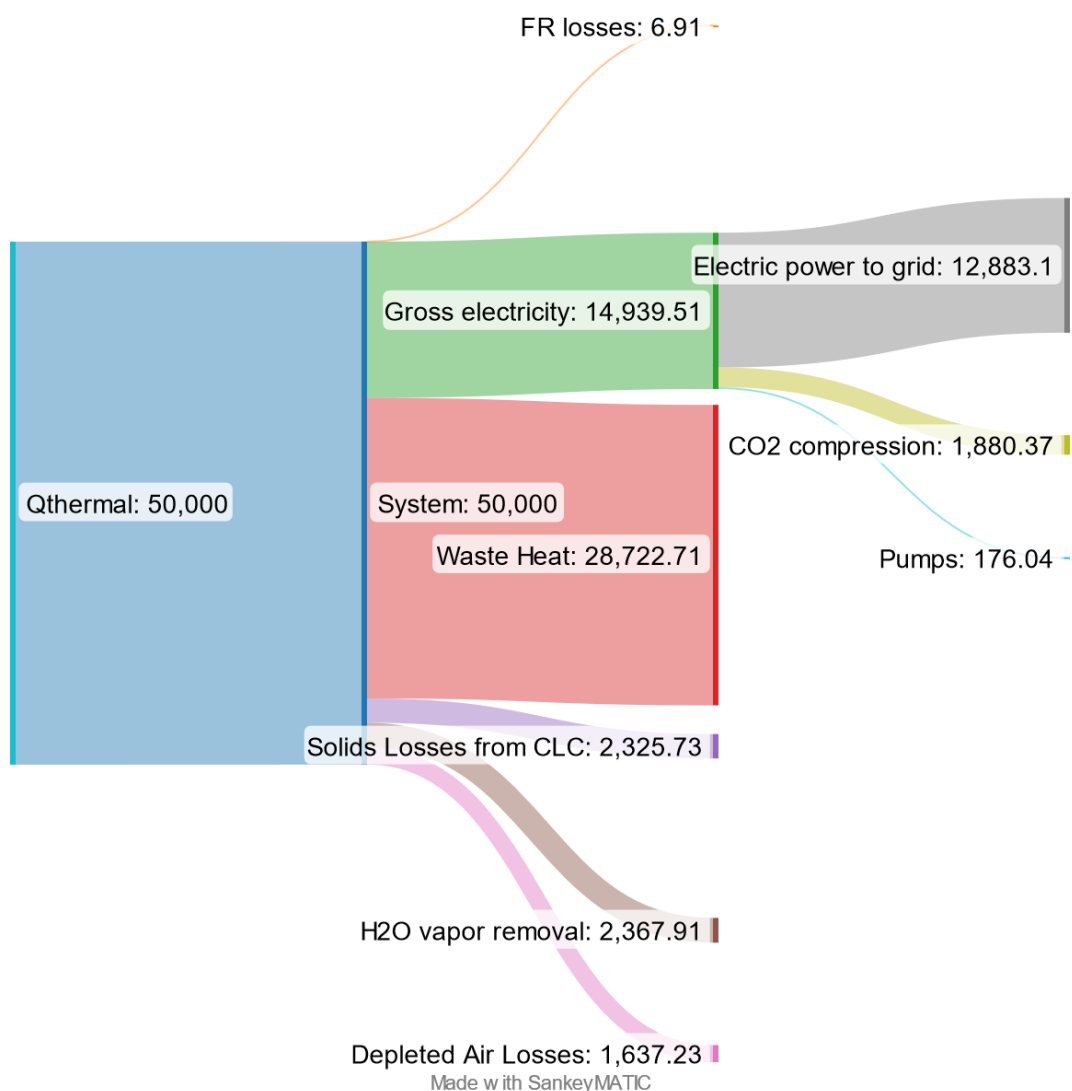
Το σύστημα νερού-ατμού θερμαίνεται από την μονάδα CLC μέσω της θερμότητας των καυσαερίων των δύο αντιδραστήρων (Air Reactor & Fuel Reactor), μέσω της εξώθερμης θερμότητας που απελευθερώνεται εξαιτίας των αντιδράσεων που λαμβάνουν μέρος στον Air Reactor καθώς και από το αντίστοιχο ρεύμα θερμότητας του αντιδραστήρα POC και της θερμότητας του προκύπτοντος ρεύματος. Πιο συγκεκριμένα, στο σενάριο 1, τα θερμά καυσαέρια από τον αντιδραστήρα AR απέδωσαν θερμική ισχύ 4.4MW, τα θερμά καυσαέρια από τον FR απέδωσαν θερμική ισχύ 4.9MW, οι αντιδράσεις στον AR 15.7MW, ο αντιδραστήρας POC 6.8MW ενώ ο εναλλάκτης μετά τον POC απέδωσε ισχύ 9.6MW. Τα ποσά θερμότητας που εκλύονται από τον POC (6.8MW), τον εναλλάκτη μετά από αυτόν (9.6MW) και η αρχική θερμότητα των καυσαερίων του FR (4.9MW) στην ουσία ομαδοποιούνται σε ένα ρεύμα θερμότητας (21.3MW), το οποίο θεωρείται ότι είναι η τελική συνολική θερμότητα των

καυσαερίων του FR. Το μεγαλύτερο μέρος της θερμότητας στο κύκλωμα νερού-ατμού παρατηρείται ότι αποδίδεται από τα καυσαέρια του αντιδραστήρα FR.

Αξίζει να αναφερθεί ότι ένα μέρος της θερμότητας των καυσαερίων του AR χρησιμοποιείται για την προθέρμανση του εισερχόμενου ατμοσφαιρικού αέρα σε αυτόν, ενώ ένα μέρος της θερμότητας των καυσαερίων του FR για την παραγωγή του ατμού που απαιτείται σε αυτόν αντίστοιχα.

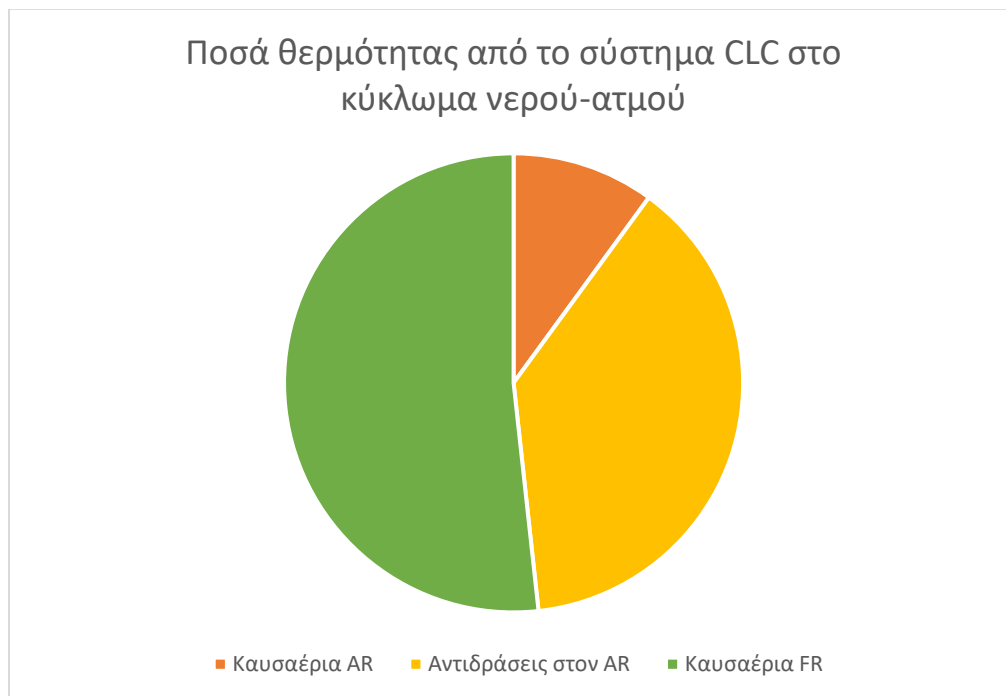


Εικόνα 30: Προέλευση των ρευμάτων θερμότητας του συστήματος αμοπαγωγής (1ο σενάριο)



Εικόνα 31: Διάγραμμα Sankey της διεργασίας (2^ο σενάριο)

Αντίστοιχα με το σενάριο 1, στο σενάριο 2 ισχύει ότι η συνολική θερμότητα που αποδίδεται από τα καυσαέρια του FR στο κύκλωμα νερού-ατμού είναι ίση με 21.28MW, ενώ τα καυσαέρια του AR αποδίδουν ένα ρεύμα ισχύος 4.1MW και τέλος το εξώθερμο ρεύμα θερμότητας από τον AR είναι 15.7MW (όπως και στο σενάριο 1).



Εικόνα 32: Προέλευση των ρευμάτων θερμότητας του συστήματος ατμοπαραγωγής (2ο σενάριο)

4.4 Επίδραση σχεδιασμού του κυκλώματος νερού-ατμού

Ενώ την παρούσα στιγμή, ανώτατες συνθήκες πίεσης στα 80bar στο κύκλωμα νερού-ατμού μίας μονάδας WtE, αποτελούν την τελευταία λέξη της τεχνολογίας, μελλοντικά με την αύξηση της επικρατούσας πίεσης θα μπορούσε να επιτευχθεί και υψηλότερος βαθμός απόδοσης του συστήματος. Έτσι, για την επίδραση του σχεδιασμού του κυκλώματος νερού-ατμού στην συνολική απόδοση του συστήματος, μελετήθηκε ένα ακόμα σενάριο με υψηλότερα χαρακτηριστικά πίεσης και θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, στο σενάριο 1 (που πετυχαίνει την υψηλότερη απόδοση για τις συνθήκες αναφοράς), αρχικά το τροφοδοτικό νερό μέσω της τροφοδοτικής αντλίας ωθείται στα 170bar, προθερμαίνεται και ατμοποιείται φτάνοντας τους 540°C και ύστερα εκτονώνεται στον στρόβιλο υψηλής πίεσης ως τα 80bar. Στη συνέχεια, αναθερμαίνεται από τα θερμά καυσαέρια του συστήματος CLC ως τους 510°C και εκτονώνεται στον στρόβιλο μέσης πίεσης ως τα 18bar. Τέλος, αναθερμαίνεται πάλι ως τους 380°C και εκτονώνεται στον τελευταίο στρόβιλο χαμηλής πίεσης ως τα 0.07bar. Οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας λήφθηκαν από την μελέτη των (Peltola et al., 2013).

Από την ανάλυση αυτή που πραγματοποιήθηκε, προέκυψε ότι με τις δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, η καθαρή ηλεκτρική ενέργεια που παραγόταν από το συνολικό σύστημα ήταν ίση με 14.94MW, αρκετά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη για τις συνθήκες αναφοράς. Έτσι, ο

συνολικός βαθμός απόδοσης ολόκληρης της μονάδας υπολογίστηκε ίσος με 29.88% (14.94MW / 50MW).

Πίνακας 37: Επίδραση του σχεδιασμού του κυκλώματος νερού-ατμού

	Ανώτερα χαρακτηριστικά λειτουργίας 170bar, 540°C	Ανώτερα χαρακτηριστικά λειτουργίας 80bar, 480°C
Ολικός καθαρός βαθμός απόδοσης συστήματος $P_{net}/Q_{thermal}$ (%)	29.88	26.2
Πραγματικές εκπομπές CO₂ (kgCO₂/MWh_{el})	0.44	0.5
Ποσότητα CO₂ που δεσμεύτηκε ανά μεγαβατώρα ηλεκτρική (kgCO₂/MWh_{el})	1125.9	1284.6
Αποβαλλόμενη θερμότητα (MW)	27.979	28.844
Καθαρή παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια (MW)	14.94	13.095

Στον Πίνακα 37, παρουσιάζεται συνοπτικά μία σύγκριση των δύο καταστάσεων του κυκλώματος νερού-ατμού. Παρατηρείται ότι με την αύξηση των χαρακτηριστικών λειτουργίας του συστήματος ατμοπαραγωγής, επιτυγχάνονται υψηλότεροι βαθμοί απόδοσης, μικρότερες καθαρές εκπομπές CO₂ ανά παραγόμενη ηλεκτρική μεγαβατώρα ενώ και η θερμότητα που αποβάλλεται μέσω του συστήματος ψύξης είναι μικρότερη.

4.5 Επίδραση ποιότητας και σύστασης καυσίμου

Στην ενότητα αυτή διερευνάται η επίδραση που έχει η σύσταση κι η ποιότητα καυσίμου. Στα πλαίσια της διερεύνησης αυτής, χρησιμοποιήθηκε ως στερεό καύσιμο ένα ρεύμα SRF όπου θα χρησιμοποιηθεί στα πλαίσια του έργου ACT-LOUISE (<https://Act-Louise.Net/>, n.d.) στο οποίο

συμμετέχει το Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης. Η σύσταση φαίνεται στον παρακάτω Πίνακα 38.

Πίνακας 38: Σύσταση καυσίμου SRF από το έργο ACT-LOUISE

Τυπική ανάλυση (%)	
Υγρασία	27.8
Μόνιμος άνθρακας (επί ξηρού)	3.46
Πτητικά Συστατικά (επί ξηρού)	66.76
Τέφρα (επί ξηρού)	29.8
Στοιχειακή ανάλυση (επί ξηρού) (%)	
C	40.03
H	4.1
N	0.47
O	24.9
S	0.19
Cl	0.51
Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)	
Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (HHV)	15.500
Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (LHV)	9.599

Με βάση την Κατώτερη Θερμογόνο Δύναμη του καυσίμου, για την επίτευξη της ίδιας ισχύος καυσίμου εισερχόμενη στο σύστημα CLC (50MW), το σύστημα έπρεπε να τροφοδοτείται από μία παροχή μάζας καυσίμου ίση με 5.21 kg/sec ($\frac{50 \text{ MW}}{9.599 \text{ MJ/kg}} = 5.21 \text{ kg/sec}$). Με βάση αυτή την παροχή καυσίμου, προσαρμόστηκαν ανάλογα και οι παροχές των άλλων ρευμάτων εισερχόμενων στη μονάδα CLC, με αποτέλεσμα να προκύψουν οι κάτωθι παροχές μάζας:

$$m_{oc} = 250 \text{ kg/sec}$$

$$m_{air} = 14 \text{ kg/sec}$$

$$m_{steam} = 2.27kg/sec$$

$$m_{makeup} = 2.5kg/sec$$

Όπως παρατηρείται, το καύσιμο αυτό χαρακτηρίζεται από χαμηλή Θερμογόνο Δύναμη, αρκετά χαμηλότερη από αυτή του Stabilat, λόγω της υψηλής υγρασίας και τέφρας του καυσίμου (βλέπε Πίνακα 38), για αυτό και απαιτούνταν μεγαλύτερη παροχή μάζας αυτού για την επίτευξη της ίδιας ισχύος.

Για την σύγκριση των δύο καυσίμων μελετήθηκε και στις δύο περιπτώσεις το 1^ο σενάριο, δηλαδή η ύπαρξη ενός μόνο κυκλώματος νερού-ατμού με 3 ρεύματα τροφοδοτικού νερού. Οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας διατηρήθηκαν σταθερές και στα 3 στάδια εκτόνωσης, όπως στην περίπτωση του καυσίμου Stabilat. Η σύσταση των καυσαερίων του αντιδραστήρα FR επιβεβαίωσε το μοντέλο, όπως και στην περίπτωση του Stabilat, και παρουσιάζεται στους Πίνακες 39 και 40.

Πίνακας 39: Σύσταση καυσαερίων του FR με καύσιμο το SRF από το ACT-LOUISE (Μοντέλο ASPEN-PLUS)

Χημική Ουσία	Κλάσμα mol
CO₂	0.244
CO	0.042
H₂O	0.628
H₂	0.061
SO₂	5.2E-4
CH₄	0.022
N₂	0.002
NH₃	1.1e-06
H₂S	4.1e-05
HCl	0.001
HCN	3.1e-08
COS	1.7e-05
NO	1.4e-13

Πίνακας 40: Σύσταση καυσαερίων του FR με καύσιμο το SRF από το ACT-LOUISE (Μοντέλο ASPEN-PLUS)

Χημική Ουσία	Σύσταση ως έχει	Σύσταση επί ξηρού, χωρίς N ₂
CO ₂	0.244	0.657
CO	0.042	0.113
H ₂	0.061	0.164
H ₂ O	0.628	-
CH ₄	0.022	0.060

Οι υπολογιστικές προσομοιώσεις έδειξαν ότι κάνοντας χρήση αυτού του καυσίμου άλλαζαν αρκετά τα καυσαέρια που εξέρχονταν από τους αντιδραστήρες και έτσι και οι πραγματικές εκπομπές CO₂ της μονάδας CLC. Πιο συγκεκριμένα, το κλάσμα όγκου του CO₂ στα καυσαέρια του αντιδραστήρα AR ήταν γύρω στο 0.017%, σε αντίθεση με την περίπτωση του Stabilat που ήταν μόνο 0.00011% (η παροχή των καυσαερίων και στις δύο περιπτώσεις ήταν σχεδόν πανομοιότυπη, 11.07kg/sec στην περίπτωση του SRF από το ACT-LOUISE και 11.06kg/sec στην περίπτωση του Stabilat). Η ακριβής σύσταση των καυσαερίων του AR φαίνεται στον Πίνακα 41.

Πίνακας 41: Σύσταση καυσαερίων του AR με καύσιμο το SRF από το ACT-LOUISE (Μοντέλο ASPEN-PLUS)

Χημική Ουσία	Κλάσμα όγκου
CO ₂	0.017
N ₂	0.979
O ₂	0.004

Παρατηρείται πάλι, ότι το N₂ βρίσκεται σε ποσοστό κοντά στο 97% και στις δύο περιπτώσεις καυσίμων, με το κλάσμα όγκου του CO₂ και O₂ να είναι αυτό που έχει μεταβληθεί κυρίως. Επίσης, από την προσομοίωση του συστήματος προέκυψε ότι επιτυγχάνεται καθαρή ηλεκτρική ενέργεια ίση με 12.78MW που αντιστοιχεί σε 25.56% καθαρό βαθμό απόδοσης. Παρατηρείται επομένως, ότι ο βαθμός απόδοσης ολόκληρου του συστήματος δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα με την αλλαγή του καυσίμου, καθώς και στην περίπτωση του καυσίμου Stabilat ο ολικός βαθμός απόδοσης που επιτυγχανόταν ήταν 26.2%, με καθαρή ηλεκτρική ενέργεια παραγόμενη 13.095MW. Αυτό που έχει διαφοροποιηθεί κυρίως στις δύο περιπτώσεις καυσίμων είναι οι πραγματικές εκπομπές CO₂ από την μονάδα CLC. Πιο αναλυτικά, στην περίπτωση του καυσίμου από το ACT-LOUISE οι πραγματικές εκπομπές CO₂ ανά παραγόμενη μεγαβατώρα ηλεκτρική υπολογίστηκαν ίσες με 83.28 kgCO₂/MWh_{el}, μία τιμή που διαφέρει σημαντικά από την αντίστοιχη τιμή του καυσίμου Stabilat (0.5 kgCO₂/MWh_{el}), ενώ μάλιστα ξεπερνάει και τις άμεσες

εκπομπές CO₂ ορισμένων συμβατικών τεχνολογιών δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα (βλ. Πίνακα 32). Αντίθετα, οι εκπομπές CO₂ που αποφεύχθηκαν λόγω της διεργασίας CLC και άρα η ποσότητα CO₂ που δεσμεύτηκε, ως προς την παραγόμενη καθαρή ηλεκτρική ενέργεια βρέθηκε ίση με 1471 kgCO₂/MWh_{el}, μία τιμή αρκετά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στην περίπτωση του Stabilat (1285 kgCO₂/MWh_{el}).

Επιπλέον, ο βαθμός δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα, με βάση την Εξίσωση (3), βρέθηκε ίσος με 94.11%, τιμή αρκετά μικρότερη από την αντίστοιχη στην περίπτωση χρήσης του Stabilat (99.96%). Αυτή η διαφορά στις τιμές μπορεί να εξηγηθεί από την μεγαλύτερη ποσότητα CO₂ που βρίσκεται στα καυσαέρια του AR και εκλύεται στην ατμόσφαιρα στην περίπτωση του καυσίμου από το ACT-LOUISE. Από αυτή την ανάλυση που πραγματοποιήθηκε, παρατηρείται επομένως ότι για να είναι ανταγωνιστική η τεχνολογία CLC ως προς την ικανότητα της να πετυχαίνει μικρές τιμές εκπομπών CO₂, πρέπει να χρησιμοποιείται και κατάλληλο καύσιμο, καθώς ανάλογα την Τυπική και Στοιχειακή Ανάλυση του καυσίμου προκύπτει ένα μεγάλο εύρος τιμών αυτών.

Τέλος, υπολογίστηκε η συνολική αποβαλλόμενη θερμότητα του συστήματος για το καύσιμο από το ACT-LOUISE και βρέθηκε ίση με 28.980MW, μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του Stabilat.

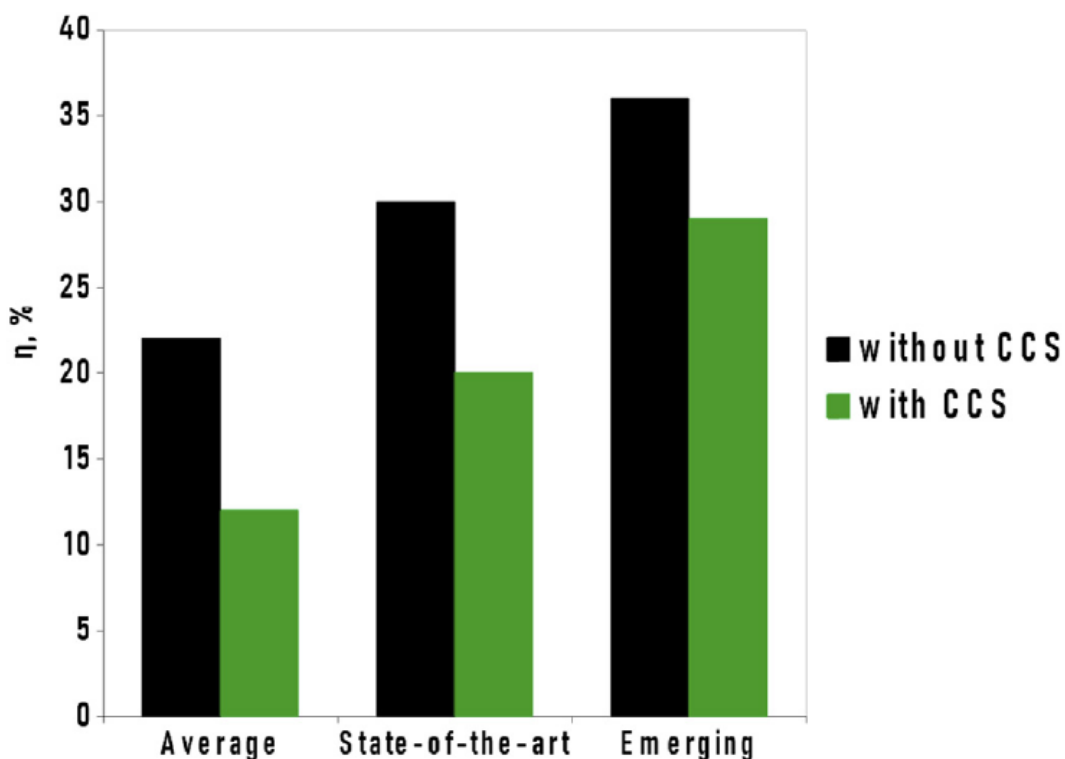
Πίνακας 42: Σύγκριση της επίδρασης χρήσης διαφορετικών καυσίμων

	Καύσιμο SRF από ACT-LOUISE	Καύσιμο SRF Stabilat
Παροχή μάζας καυσίμου (kg/sec)	5.21	3.89
Βαθμός δέσμευσης CO₂ ηcc (%)	94.11	99.96
Ολικός καθαρός βαθμός απόδοσης συστήματος P_{net}/Q_{thermal} (%)	25.56	26.2
Πραγματικές εκπομπές CO₂ (kgCO₂/MWh_{el})	83.28	0.5
Ποσότητα CO₂ που δεσμεύτηκε ανά μεγαβατώρα ηλεκτρική (kgCO₂/MWh_{el})	1470.6	1284.6
Αποβαλλόμενη θερμότητα (MW)	28.980	28.844

Έργο συμπίεσης ρεύματος CO₂ (MW)	2.084	1.880
Καθαρή παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια (MW)	12.782	13.095

4.6 Σύγκριση με συμβατική μονάδα WtE με δέσμευση με αμίνες

Από μελέτη της βιβλιογραφίας, βρέθηκε ότι μία συμβατική μονάδα καύσης απορριμμάτων (WtE), η οποία δεσμεύει διοξείδιο του άνθρακα με συμβατικές τεχνολογίες δέσμευσης, πετυχαίνει χαμηλότερους βαθμούς απόδοσης, σε σχέση με αυτούς που προέκυψαν από την παρούσα μελέτη. Πιο συγκεκριμένα, από την Εικόνα 33 φαίνεται ξεκάθαρα ότι μία μέση μονάδα WtE πετυχαίνει βαθμούς απόδοσης γύρω στο 22% χωρίς την ενσωμάτωση συστήματος CCS, ενώ με την ενσωμάτωση αυτού ο βαθμός απόδοσης πέφτει στο 12%. Ακόμα και με τις ανερχόμενες τεχνολογίες μονάδων WtE, όταν ενσωματώνεται σύστημα CCS φαίνεται ότι ο βαθμός απόδοσης της μονάδας πέφτει στο 29%, τιμή μικρότερη από την αντίστοιχη που μπορεί να επιτευχθεί από μία μονάδα CLC αυξημένων χαρακτηριστικών λειτουργίας (29.88% για μονάδα CLC με ανώτερη πίεση στα 170bar και ανώτερη θερμοκρασία 540°C). Στο σημείο αυτό, αξίζει να αναφερθεί και πάλι, ότι ο βαθμός απόδοσης 29.88% που επιτεύχθηκε, έχει ακόμα μεγάλο περιθώριο βελτιστοποίησης καθώς ο σχεδιασμός του κυκλώματος νερού-ατμού πραγματοποιήθηκε εμπειρικά, και όχι μέσω κάποιου αλγόριθμου βελτιστοποίησης.

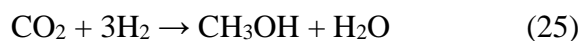


Εικόνα 33: Απόδοση μονάδων WtE με ή χωρίς την ενσωμάτωση συστημάτων CCS (Wienchol et al., 2020)

Επίσης, από την ανάλυση των (Haaf et al., 2020), υπολογίστηκε ότι μία τυπική μονάδα παραγωγής ενέργειας WtE, η οποία χρησιμοποιεί τον Βρόχο Ασβεστίου (“Calcium Looping”) για την δέσμευση του παραγόμενου CO₂ πετυχαίνει καθαρό βαθμό απόδοσης γύρω στο 16% - 20.8%, ανάλογα με τον σχεδιασμό του κυκλώματος νερού-ατμού. Συμπεραίνεται επομένως, ότι μία μονάδα CLC πετυχαίνει υψηλότερους βαθμούς απόδοσης και από μονάδες που χρησιμοποιούν την τεχνολογία του Βρόχου Ασβεστίου.

4.7 Μελέτη για χρήση του δεσμευμένου CO₂ για παραγωγή μεθανόλης

Μελετήθηκαν επίσης και 2 σενάρια, στα οποία το παραγόμενο από το CLC και δεσμευμένο CO₂ χρησιμοποιείται για την παραγωγή μεθανόλης. Η μεθανόλη παράγεται καταλυτικά από την εξής αντίδραση του CO₂ με το H₂:



Το απαιτούμενο H_2 για την παραγωγή της μεθανόλης παράγεται μέσω ηλεκτρόλυσης, της οποίας η ειδική παραγωγή υδρογόνου έχει βρεθεί ίση με 53.79 kWh/kg H_2 (Tenhumberg & Bükler, 2020).

Στην πρώτη, λοιπόν, περίπτωση που μελετήθηκε αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθεί όλη η καθαρή ηλεκτρική ενέργεια του 1^{ου} σεναρίου ($\approx 13.1 \text{ MW}_{\text{el}}$) για την παραγωγή υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης. Έτσι, υπολογίστηκε ότι η παροχή μάζας του υδρογόνου που θα παραχθεί θα είναι:

$$\frac{13.1 \text{ MW}}{53.79 \text{ kWh/kg}} = 0.07 \text{ kg/sec}$$

Από την δεδομένη παροχή μάζας του υδρογόνου, μέσω της αντίδρασης παραγωγής της μεθανόλης, υπολογίστηκε ότι μπορούν να παραχθούν $0.36 \text{ kg/sec CH}_3\text{OH}$, η οποία χαρακτηρίζεται από μια Κατώτερη Θερμογόνο Δύναμη ίση με 19680 kJ/kg (Chaichan, 2016), αποδίδει μία ισχύ μεθανόλης γύρω στα 7.1 MW ($0.36 \text{ kg/sec} \cdot 19680 \text{ kJ/kg}$). Στην συνέχεια, ελέγχθηκε η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που απαιτείται για την παραγωγή της μεθανόλης και τι ποσοστό αυτή αποτελεί από την ποσότητα του CO_2 που έχει ήδη δεσμευτεί. Από την αντίδραση παραγωγής της μεθανόλης, βρέθηκε ότι απαιτείται μία παροχή μάζας CO_2 περίπου ίση με 0.495 kg/sec , το οποίο αποτελεί μόλις το 10.6% της ποσότητας του δεσμευμένου CO_2 . Επομένως, δίχως καμία περαιτέρω ενεργειακή κατανάλωση, από τα $50 \text{ MW}_{\text{th}}$ καυσίμου Stabilat που εισάγονται στο σύστημα CLC, μπορούν να παραχθούν περίπου $7.1 \text{ MW}_{\text{th}}$ μεθανόλης, επιτυγχάνοντας έναν ολικό βαθμό συστήματος γύρω στο 14.2% ($7.1 \text{ MW} / 50 \text{ MW}$).

Στην δεύτερη περίπτωση που μελετήθηκε, θεωρήθηκε ότι χρησιμοποιείται όλη η δεσμευμένη ποσότητα CO_2 από το CLC για την παραγωγή μεθανόλης (4.673 kg/sec). Από την αντίδραση παραγωγής μεθανόλης, βρέθηκε ότι η συγκεκριμένη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα μπορεί να παράξει $3.40 \text{ kg/sec CH}_3\text{OH}$, οδηγώντας σε μία θερμική ισχύ μεθανόλης ίση με $66.9 \text{ MW}_{\text{th}}$. Πάλι από την αντίδραση (25), υπολογίστηκε η απαιτούμενη ποσότητα υδρογόνου για την πραγματοποίηση της αντίδρασης και βρέθηκε ίση με 0.64 kg/sec H_2 . Στην συνέχεια, με βάση την ειδική παραγωγή υδρογόνου (53.79 kWh/kg H_2) βρέθηκε ότι για να παραχθεί η παραπάνω ποσότητα απαιτούνται γύρω στα 123.4 MW για την ηλεκτρόλυση ($53.79 \text{ kWh/kg} \cdot 0.64 \text{ kg/sec}$). Δεδομένου ότι σε αυτή την περίπτωση, η καθαρή ηλεκτρική ενέργεια του κυκλώματος νερού-ατμού (13.1 MW) δεν έχει καταναλωθεί κάπου, απαιτούνται άλλα $110.3 \text{ MW}_{\text{el}}$ ($123.4 \text{ MW} - 13.1 \text{ MW}$) για την πραγματοποίηση αυτού του σεναρίου. Στην προκειμένη περίπτωση, ο ολικός βαθμός απόδοσης του συστήματος υπολογίστηκε ίσος με 41.7% , καθώς από τα $50 \text{ MW}_{\text{th}}$ Stabilat που εισήχθη στο σύστημα και τα $110.3 \text{ MW}_{\text{el}}$ που απαιτούνται, προέκυψε ποσότητα μεθανόλης ισχύος $66.9 \text{ MW}_{\text{th}}$ ($\frac{66.9 \text{ MW}}{50 \text{ MW} + 110.3 \text{ MW}}$).

Στη συνέχεια, τα παραπάνω αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα από το μοντέλο που παρουσιάζεται στο (Zisopoulos et al., 2022), οι οποίοι μελέτησαν την αεριοποίηση ρεύματος απορριμμάτων SRF και λιγνίτη για την παραγωγή μεθανόλης, για την περίπτωση χρήσης 100% SRF. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση χρήσης μόνο SRF ως καύσιμο, βρέθηκε ότι

απαιτούνταν ένα ρεύμα καυσίμου ίσο με 37.78kg/sec για την επίτευξη προσδιδόμενης ισχύος καυσίμου 888.5MW. Αξίζει να αναφερθεί, ότι το ρεύμα SRF που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη εφαρμογή των (Zisopoulos et al., 2022) αποτελεί ένα «ιδανικό» ρεύμα απορριμμάτων, καθώς χαρακτηρίζεται από ελάχιστη ποσότητα υγρασίας και τέφρας (3.3% υγρασία και 14.8% επί ξηρού τέφρα). Επομένως, η υψηλή τιμή της Κατώτερης Θερμογόνου Δύναμης του καυσίμου, ίση με 23.519MJ/kg, ήταν αναμενόμενη. Από την μοντελοποίηση που πραγματοποίησαν για το εξής σενάριο, προέκυψε λοιπόν, ότι η μεθανόλη παραγόταν με μία παροχή μάζας 21.23kg/sec, η οποία χαρακτηριζόμενη από Κατώτερη Θερμογόνο Δύναμη ίση με 19.680MJ/kg, απέδιδε μεθανόλη συνολικής ισχύος 417.9MW. Καθώς, οι συνολικές ηλεκτρικές καταναλώσεις του συστήματος βρέθηκαν ίσες με 100MW, ο συνολικός βαθμός απόδοσης του συστήματος προέκυψε ίσος με 42.3% ($\frac{417.9MW}{100+888.5MW} = 42.3\%$), μία τιμή πολύ κοντά σε αυτήν που προέκυψε στην 2^η περίπτωση που αναλύθηκε προηγουμένως (41.7%), για την χρήση όλου του δεσμευμένου ρεύματος CO₂ για την παραγωγή μεθανόλης. Στο σημείο αυτό, οφείλει πάλι να τονιστεί η μεγάλη διαφορά στην ποιότητα των δύο καυσίμων που μελετήθηκαν, καθώς αν το Stabilat χαρακτηριζόταν από τόσο χαμηλή υγρασία και τέφρα σίγουρα θα πετύχαινε ακόμα υψηλότερες αποδόσεις στην παραγωγή μεθανόλης, αλλά και γενικότερα.

5. Συμπεράσματα – προτεινόμενη μελλοντική δουλειά

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε ο συνδυασμός ενός συστήματος CLC ισχύος 50MWth με ένα ενσωματωμένο κύκλωμα νερού-ατμού καθώς και ένα σύστημα για τον μετέπειτα καθαρισμό και αποθήκευση του παραγόμενου ρεύματος CO₂. Ως ρεύμα εισόδου καυσίμου στην μονάδα CLC χρησιμοποιήθηκε ένα τυποποιημένο είδος Στερεού Ανακτηθέντος Καυσίμου, το SRF “Stabilat”. Ο σχεδιασμός αυτού του μοντέλου πραγματοποιήθηκε στο λογισμικό ASPEN PLUS, ενώ ο βασικός σκοπός της εργασίας ήταν να εξεταστεί εάν ένα τέτοιο σύστημα αξιοποίησης της χημικής ενέργειας των απορριμμάτων μπορεί να είναι ενεργειακά αποδοτικό. Μέχρι στιγμής, η ιδέα της αξιοποίησης απορριμμάτων για την χρήση σε μονάδες CLC δεν έχει μελετηθεί ιδιαίτερα, αποτελώντας έναν τομέα που τώρα βρίσκεται ανάπτυξη. Εξαιτίας αυτού του γεγονότος και του κενού της βιβλιογραφίας που αυτό έχει επιφέρει, αλλά και λόγω του μεγάλου βιογενούς περιεχομένου των αστικών απορριμμάτων (περίπου 70%), θεωρήθηκε η παραδοχή ότι τα απορρίμματα στην χρήση τους στο CLC θα παρομοιάζουν εφαρμογές με βιομάζα ως καύσιμο, οπότε και ακολουθήθηκε η αντίστοιχη βιβλιογραφία. Επίσης, για την λειτουργία της μονάδας CLC χρησιμοποιήθηκε ο ιλμενίτης (FeTiO₃) ως υλικό Oxygen Carrier, καθώς χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλό κόστος και καλή αντιδραστικότητα προς το H₂ και CO, ενώσεις που προκύπτουν κατά τη λειτουργία της μονάδας. Από τη μονάδα CLC προκύπτουν δύο θερμά αέρια ρεύματα, ένα από τον Fuel Reactor και ένα από τον Air Reactor, των οποίων η θερμότητα αξιοποιήθηκε για την θέρμανση ενός ενσωματωμένου κυκλώματος νερού-ατμού για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Το ρεύμα από τον Fuel Reactor, αποτελούμενο σε μεγάλο βαθμό από CO₂, H₂O, CO, H₂ και CH₄, μετά την ψύξη του οδηγείται για καθαρισμό, καθώς απώτερος σκοπός είναι να προκύψει ένα ρεύμα CO₂ που να ενδείκνυται για αποθήκευση (CCS). Αντίθετα, το ρεύμα από τον Air Reactor, αποτελούμενο κυρίως από θερμό N₂, O₂ και ελάχιστο CO₂, μετά την ψύξη του, απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, προκαλώντας έτσι και τις πραγματικές εκπομπές CO₂ της διεργασίας CLC. Για την πιστοποίηση της διάταξης του CLC, τα αποτελέσματα της σύστασης των αέριων καυσαερίων, τόσο του AR όσο και του FR, συγκρίθηκαν με εφαρμογές στη βιβλιογραφία όπου χρησιμοποιούνταν βιομάζα ως καύσιμη ύλη, και βρέθηκε ότι η απαιτούμενη σύσταση ήταν μέσα στο όριο. Για τον σχεδιασμό του ενσωματωμένου κυκλώματος νερού-ατμού, δημιουργήθηκαν δύο διαφορετικά σενάρια ανάλογα με την τον τρόπο αξιοποίησης του ρεύματος θερμότητας από την μονάδα POC. Έτσι, σχεδιάστηκαν δυο διαφορετικά κυκλώματα με ίδια όμως ανώτερα χαρακτηριστικά λειτουργίας, στα 80bar και 480°C. Στο 1^ο σενάριο, δημιουργήθηκε ένα μόνο κύκλωμα νερού-ατμού, με 3 ρεύματα τροφοδοτικού νερού, τα οποία αναμειγνύονταν και εκτονώνονταν στον στρόβιλο υψηλής πίεσης, ενώ αντίθετα στο 2^ο σενάριο, δημιουργήθηκαν 2 ξεχωριστά κυκλώματα, ενός ρεύματος το καθένα. Το 1^ο σενάριο πέτυχε ελάχιστα καλύτερες αποδόσεις, παράγοντας καθαρή ηλεκτρική ενέργεια 13.095MW και συνολικό βαθμό απόδοσης του συστήματος 26.2%, ενώ στο 2^ο σενάριο παραγόταν καθαρή ηλεκτρική ενέργεια 12.883MW, με συνολικό βαθμό απόδοσης του συστήματος 25.7%.

Από την μελέτη και τον σχεδιασμό λοιπόν που υλοποιήθηκε, προέκυψε το συμπέρασμα ότι η χρήση στερεών απορριμμάτων σε εφαρμογές CLC είναι πολλά υποσχόμενη, καθώς πετυχαίνει σε γενικές γραμμές μικρές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, ενώ αποτελεί και μία άμεση λύση στο παγκόσμιο πρόβλημα της συσσώρευσης και διαχείρισης των απορριμμάτων. Η θερμική επεξεργασία των απορριμμάτων σε μονάδες CLC πετυχαίνει υψηλότερους βαθμούς απόδοσης από την χρήση αυτών σε συμβατικές μονάδες WtE, που περιλαμβάνουν συστήματα CCS. Πιο συγκεκριμένα, και στα δύο σενάρια που μελετήθηκαν με την χρήση του καυσίμου Stabilat, οι πραγματικές εκπομπές CO₂ της μονάδας CLC βρέθηκαν γύρω στα 0.5kg CO₂/MWh_{el}, μία τιμή εξαιρετικά μικρή σε σχέση με τις εκπομπές συμβατικών μονάδων παραγωγής ενέργειας. Επίσης, αξίζει να αναφερθεί ότι αξιοποιώντας την χημική ενέργεια των απορριμμάτων, και όχι κάποιο ορυκτό καύσιμο, αποφεύγονται και οι εκπομπές ρύπων που θα εκλύονταν κατά την διαδικασία εξόρυξης αυτού. Και στα δύο σενάρια που μελετήθηκαν, προέκυψε ένα ρεύμα CO₂ το οποίο πληροί τις απαιτούμενες προϋποθέσεις για αποθήκευση του, σε συνθήκες θερμοκρασίας 28°C και πίεσης 110bar. Τέλος, είναι σημαντικό να τονιστεί ότι με την τεχνολογία CLC είναι τεχνικά εφικτή σχεδόν πλήρης δέσμευση CO₂ σε αντίθεση με άλλες τεχνολογίες που το ποσοστό δέσμευσης είναι γύρω στο 90% (Madejski et al., 2022). Επιπροσθέτως, πραγματοποιήθηκε και μία μελέτη για την κατανόηση της επίδρασης των χαρακτηριστικών λειτουργίας του κυκλώματος νερού-ατμού στην συνολική απόδοση του συστήματος. Για την ακρίβεια, παρατηρήθηκε ότι αυξάνοντας την επικρατούσα πίεση και θερμοκρασία στο σύστημα ατμοπαραγωγής, επιτυγχάνονταν μεγαλύτερος βαθμός απόδοσης του συστήματος, μικρότερη αποβαλλόμενη θερμότητα μέσω του συστήματος ψύξης και μικρότερες εκπομπές CO₂ ανά μεγαβατώρα ηλεκτρική. Επομένως, προκύπτει εύκολα το συμπέρασμα, ότι η τεχνολογία CLC έχει ακόμα μεγάλο περιθώριο βελτιστοποίησης και επίτευξης καλύτερων βαθμών απόδοσης, υπό τις κατάλληλες τροποποιήσεις των συστημάτων του. Επιπλέον, για την παρατήρηση της επίδρασης του καυσίμου στην τελική απόδοση του συστήματος, μελετήθηκε και ένα άλλο ρεύμα SRF, που θα χρησιμοποιηθεί στο ερευνητικό πρόγραμμα ACT-LOUISE, το οποίο χαρακτηριζόταν από μεγαλύτερη ποσότητα υγρασίας και τέφρας. Από την μοντελοποίηση που πραγματοποιήθηκε, προέκυψε το συμπέρασμα ότι η διαφορετική τυπική και στοιχειακή ανάλυση του καυσίμου, δεν επηρέαζε ιδιαίτερα την συνολική απόδοση του συστήματος, επιτυγχάνοντας έναν ελάχιστο μικρότερο βαθμό απόδοσης (25.6%) από την περίπτωση του Stabilat (26.2%), αλλά αύξανε σημαντικά τις εκπομπές CO₂ του CLC στην ατμόσφαιρα (83 kgCO₂/MWh_{el} σε αντίθεση με 0.5 kgCO₂/MWh_{el} στην περίπτωση του Stabilat). Επομένως, συμπεραίνεται ότι η τεχνολογία CLC για να είναι ανταγωνιστική ως προς τις άμεσες εκπομπές CO₂ στην ατμόσφαιρα, πρέπει να συνοδεύεται και από κατάλληλο καύσιμο. Τέλος, υλοποιήθηκαν και δύο μελέτες για την δυνατότητα παραγωγής μεθανόλης από το δεσμευμένο ρεύμα CO₂ της μονάδας CLC. Αρχικά, θεωρήθηκε ότι χρησιμοποιείται όλη η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια του συστήματος CLC για την παραγωγή του υδρογόνου, απαιτούμενου για την μεθανόλη, μέσω ηλεκτρόλυσης, και βρέθηκε ότι σε αυτή την περίπτωση, χωρίς καμία περαιτέρω ενεργειακή κατανάλωση, μπορεί να παραχθεί μεθανόλη ισχύος 7.1MW, χρησιμοποιώντας μόνο το 10.6% του δεσμευμένου διοξειδίου του άνθρακα. Επιπλέον, μελετήθηκε και το σενάριο χρήσης όλου του δεσμευμένου

CO₂ για την παραγωγή μεθανόλης, στην οποία περίπτωση υπολογίστηκε ότι παράγεται μεθανόλη συνολικής ισχύος 66.9MW, απαιτώντας όμως 123.4MW_{el} για την ηλεκτρόλυση, εκ των οποίων μόνο τα 13.1MW προκύπτουν από το σύστημα CLC και επομένως τα υπόλοιπα 110.3MW πρέπει να ληφθούν από κάποια άλλη μορφή ενέργειας.

Παρόλα αυτά, υπάρχει ακόμα τεράστιο περιθώριο για βελτίωση και περαιτέρω έρευνα. Αρχικά, είναι σημαντικό να μελετηθεί εκτενέστερα η χρήση ΑΣΑ σε εφαρμογές CLC, ώστε να γίνει κατανοητό ακριβώς το πως αντιδράνε αυτά με τα Oxygen Carriers και τι αντιδράσεις πραγματοποιούνται. Η μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο αυτής της εργασίας, έλαβε εξαρχής την παραδοχή ότι η χρήση ΑΣΑ θα παρομοιάζει την χρήση βιομάζας, κάτι το οποίο σίγουρα ισχύει σε ένα βαθμό λόγω της παρόμοιας χημικής τους σύστασης, αλλά οφείλει να ελεγχθεί αναλυτικότερα. Επιπλέον, ως προς το σύστημα ανάκτησης θερμότητας, το κύκλωμα νερού-ατμού μπορεί να βελτιστοποιηθεί περαιτέρω ως προς την σχεδίαση του. Παρότι αναλώθηκε πολύτιμος χρόνος για την σχεδίαση του και την διερεύνηση του αποτελέσματος διαφορετικών μοντέλων ώστε να επιλεγεί το βέλτιστο, οι αλλαγές αυτές πραγματοποιούνταν με το χέρι, και όχι μέσω κάποιου αλγόριθμου βελτιστοποίησης ο οποίος θα απέδιδε σίγουρα καλύτερα αποτελέσματα. Επιπροσθέτως, ενώ στην παρούσα εργασία η μοντελοποίηση των εναλλακτών θερμότητας πραγματοποιήθηκε μέσω των “Heater” στο λογισμικό ASPEN PLUS, κάτι που θα μπορούσε να μελετηθεί παραπάνω είναι η μοντελοποίηση αυτών μέσω “HeatX”, οι οποίοι μπορούν να ελέγχουν και τις θερμοκρασίες των ρευμάτων εντός του εναλλάκτη αν ξεπερνιόνται (στην εργασία αυτή έχουν ελεγχθεί μόνο οι θερμοκρασίες εισόδου και εξόδου του κάθε ρευστού). Στη συνέχεια, για την επίτευξη ενός ακόμα καλύτερου βαθμού απόδοσης του συστήματος, θα μπορούσε να βρεθεί ένας τρόπος να εκμεταλλευτεί η απορριπτόμενη θερμότητα των καυσαερίων του Air Reactor. Πιο συγκεκριμένα, ειδικότερα στο 2^ο σενάριο όπου η θερμοκρασία εξόδου των καυσαερίων είναι μεγαλύτερη από αυτής του 1^{ου}, περίπου στους 160°C, η θερμότητα αυτή θα μπορούσε ίσως να χρησιμοποιηθεί για την ξήρανση του καυσίμου πριν την είσοδο του στο σύστημα ή για εκμετάλλευση τους μέσω κάποιου κύκλου ORC. Επίσης, κάτι άλλο σημαντικό που θα μπορούσε να υλοποιηθεί είναι να ενσωματωθούν στο μοντέλο και οι τεχνολογίες αποθείωσης, απονίτρωσης ή η μονάδα για την παραγωγή του αερίου οξυγόνου πριν τον αντιδραστήρα POC. Έτσι, θα ήταν δυνατό να μελετηθεί η περίπτωση βιωσιμότητας ενός τέτοιου σεναρίου, καθώς θα λαμβάνονταν υπόψη και οι ενεργειακές καταναλώσεις αυτών των συστημάτων, μειώνοντας την συνολική απόδοση, καθιστώντας το όμως με αυτόν τον τρόπο πλήρως ανεξάρτητο. Επιπροσθέτως, θα μπορούσε ίσως να πραγματοποιηθεί μια παραμετρική ανάλυση και μελέτη της επίδρασης της σύστασης του καυσίμου στις τελικές εκπομπές CO₂, ώστε να φανερωθεί ποιος παράγοντας τις επηρεάζει περισσότερο. Τέλος, μελλοντικά θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί και μια τεchnο-οικονομική ανάλυση της μονάδας, υπολογίζοντας το υπολογιστικό κόστος αυτής (OPEX), τα έξοδα κεφαλαίου (CAPEX) καθώς και άλλες παραμέτρους όπως τον χρόνο αποπληρωμής κ.α.

Πίνακας 43: Αποτελέσματα από την μοντελοποίηση του σεναρίου 1 (Μοντέλο ASPEN PLUS)

Θερμική ισχύς καυσίμου (MW)	50
Παροχή μάζας καυσίμου (kg/sec)	3.89
Ποσότητα παραγόμενου ατμού στο κύκλωμα νερού-ατμού (kg/sec)	11.87
Καθαρή ηλεκτρική ισχύς (MW)	13.095
Αποβαλλόμενη θερμότητα (Waste Heat) (MW)	28.844
Πραγματικές εκπομπές CO₂ (kg/sec)	0.0018
Αποθηκευμένη ποσότητα CO₂ (kg/sec)	4.673
Έργο συμπίεσης CO₂ (MW)	1.880
Απαιτούμενη ποσότητα O₂ στον POC (kg/sec)	1.15

6. Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Ποιοτική σύσταση των ΑΣΑ ανά περιφέρεια της Ελλάδας (Kalogirou et al., 2012) .	11
Εικόνα 2: Περιγραφή της μεθόδου δέσμευσης CO ₂ μέσω χημικής απορρόφησης (Madejski et al., 2022)	16
Εικόνα 3: Τεχνολογίες Δέσμευσης CO ₂ (Figueroa et al., 2008).....	20
Εικόνα 4: Η ιδέα πίσω από την τεχνολογία CLC (Ströhle et al., 2014)	22
Εικόνα 5: Σχηματική αναπαράσταση τυπικού συστήματος CLC με 2 αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης (Lyngfelt et al., 2021).....	22
Εικόνα 6: Ταξινόμηση των συστημάτων Χημικού Βρόχου (Czakiert et al., 2022)	24
Εικόνα 7: Αντιδράσεις που υφίστανται τα στερεά καύσιμα στο CLC (Lyngfelt, 2014).....	29
Εικόνα 8: Σχεδιάγραμμα της CLC τεχνολογίας για στερεά καύσιμα-απεικόνιση των διεργασιών που πραγματοποιούνται στον FR (Yaqub & Oboirien, 2020).....	30
Εικόνα 9: Αναπαράσταση του σχηματισμού των συνήθων ρύπων σε εφαρμογές CLC με στερεά καύσιμα (Adánez et al., 2018)	35
Εικόνα 10: Σύστημα μετ-επεξεργασίας καυσαερίων CLC.....	35
Εικόνα 11: Ικανότητα Μεταφοράς Οξυγόνου, R _{OC} (Czakiert et al., 2022).....	38
Εικόνα 12: Αναπαράσταση της καύσης στερεών καυσίμων για την περίπτωση του iG-CLC και του CLOU (Adánez et al., 2018)	41
Εικόνα 13: Απλουστευμένη παρουσίαση του συστήματος CLC, του κυκλώματος νερού-ατμού και του συστήματος καθαρισμού-συμπίεσης-ψύξης του CO ₂	44
Εικόνα 14: Απλουστευμένη απεικόνιση του συστήματος μετ-επεξεργασίας των καυσαερίων ..	45
Εικόνα 15: Κώδικας FORTRAN για τον υπολογισμό των ουσιών που παρήχθησαν μετά την αποσύνθεση του καυσίμου (Μοντέλο ASPEN PLUS).....	48
Εικόνα 16: Παραγωγή ακαθαρσιών στον RSTOIC (Μοντέλο ASPEN PLUS)	48
Εικόνα 17: Μοντελοποίηση του αντιδραστήρα FR (Μοντέλο ASPEN PLUS)	50
Εικόνα 18: Αναπαράσταση του Carbon Stripper και του AR από το CLC (Μοντέλο ASPEN PLUS)	53
Εικόνα 19: Αναπαράσταση ολόκληρης της μονάδας CLC (Μοντέλο ASPEN PLUS).....	55
Εικόνα 20: Αναπαράσταση μοντέλου ανάκτησης θερμότητας από τη μονάδα CLC (Μοντέλο ASPEN PLUS).....	56
Εικόνα 21: Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην μονάδα POC (Μοντέλο ASPEN PLUS)	58
Εικόνα 22: Σύστημα καθαρισμού των καυσαερίων του FR (Μοντέλο ASPEN PLUS)	60
Εικόνα 23: Σύστημα συμπίεσης και ψύξης CO ₂ (Μοντέλο ASPEN PLUS).....	60
Εικόνα 24: Περιγραφή 1ου σεναρίου (1) (Μοντέλο ASPEN PLUS).....	62
Εικόνα 25: Περιγραφή 1ου σεναρίου (2) (Μοντέλο ASPEN PLUS).....	62
Εικόνα 26: Περιγραφή 1ου σεναρίου (3) (Μοντέλο ASPEN PLUS).....	62
Εικόνα 27: Αναπαράσταση κύριου κυκλώματος νερού-ατμού του 2ου σεναρίου (Μοντέλο ASPEN PLUS).....	67
Εικόνα 28: Περιγραφή 2 ^{ου} κυκλώματος νερού-ατμού του 2 ^{ου} σεναρίου (Μοντέλο ASPEN PLUS)	68

Εικόνα 29: Διάγραμμα Sankey της διεργασίας (1ο σενάριο)	80
Εικόνα 30: Προέλευση των ρευμάτων θερμότητας του συστήματος ατμοπαραγωγής (1ο σενάριο)	81
Εικόνα 31: Διάγραμμα Sankey της διεργασίας (2 ^ο σενάριο).....	82
Εικόνα 32: Προέλευση των ρευμάτων θερμότητας του συστήματος ατμοπαραγωγής (2ο σενάριο)	83
Εικόνα 33: Απόδοση μονάδων WtE με ή χωρίς την ενσωμάτωση συστημάτων CCS (Wienchol et al., 2020)	90

7. Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Υιοθετημένα όρια συγκέντρωσης ουσιών για την αποθήκευση δεσμευμένου ρεύματος CO ₂	17
Πίνακας 2: Περιγραφή ορισμένων μονάδων CLC στερεού καυσίμου.....	25
Πίνακας 3: Τιμές λόγου "φ" και "λ" σε εφαρμογές CLC με στέρεα καύσιμα.....	27
Πίνακας 4: Σύγκριση ορισμένων χαρακτηριστικών των μεθόδων iG-CLC και CLOU.....	40
Πίνακας 5: Ποιοτική σύγκριση ιδιοτήτων ορισμένων Oxygen Carriers.	42
Πίνακας 6: Σύνοψη των χημικών αντιδράσεων των Oxygen Carriers με χρήση στερεών καυσίμων.....	42
Πίνακας 7: Σύσταση του καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε	46
Πίνακας 8: Απαιτούμενη σύσταση των καυσαερίων στην έξοδο του FR για την πιστοποίηση του μοντέλου	50
Πίνακας 9: Σύσταση των καυσαερίων μετά την έξοδο από τον Κυκλώνα του FR (% επί υγρού) (Μοντέλο ASPEN PLUS).....	51
Πίνακας 10: Υγρή και ξηρή σύσταση των καυσαερίων που προέκυψαν από τον FR.....	52
Πίνακας 11: Σύσταση ατμοσφαιρικού αέρα.....	53
Πίνακας 12: Σύσταση καυσαερίων μετά την έξοδο από τον Κυκλώνα του Air Reactor (% επί ξηρού) (Μοντέλο ASPEN PLUS).....	54
Πίνακας 13: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “AR-HEA-1” & “HP-REHEA”(1 ^ο σενάριο)	63
Πίνακας 14: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “AR-HEA-2” & “AIR-HEAT”(1 ^ο σενάριο)	63
Πίνακας 15: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “AR-HEA-3” & “CONDPRE2”(1 ^ο σενάριο)	63
Πίνακας 16: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “FR-HEA-1” & “IP-REHEA”(1 ^ο σενάριο)	64
Πίνακας 17: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “FR-HEA-2” & “PREHEAT1”(1 ^ο σενάριο)	64
Πίνακας 18: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “FR-HEA-3” & “ST-HEAT”(1 ^ο σενάριο)	65
Πίνακας 19: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “FR-HEA-4” & “CONDPREH”(1 ^ο σενάριο)	65
Πίνακας 20: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “HEAT-POC” & “STEAMPR2”(1 ^ο σενάριο)	65
Πίνακας 21: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “POC” & “STEAMPR”(1 ^ο σενάριο).....	66
Πίνακας 22: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “HEAT-AR” & “AR”(1 ^ο σενάριο).....	66
Πίνακας 23: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “AR-HEA-1” & “HP-REHEA”(2 ^ο σενάριο)	68
Πίνακας 24: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “AR-HEA-2” & “AIR-HEAT”(2 ^ο σενάριο)	69

Πίνακας 25: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “AR-HEA-3” & “CONDPREH”(2° σενάριο)	69
Πίνακας 26: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “FR-HEA-1” & “IP-REHEA”(2° σενάριο)	69
Πίνακας 27: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “FR-HEA-2” & “PREHEAT1”(2° σενάριο)	70
Πίνακας 28: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “FR-HEA-3” & “ST-HEAT”(2° σενάριο)	70
Πίνακας 29: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “HEATPOC2” & “HEAT2”(2° σενάριο)	71
Πίνακας 30: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “POC”-“HEAT-POC” & “STEAMP2”(2° σενάριο).....	71
Πίνακας 31: Ρεύματα εισόδου-εξόδου των εναλλακτών “HEAT-AR” & “AR”(2° σενάριο).....	71
Πίνακας 32: Τυπικές τιμές άμεσων εκπομπών CO ₂ από συμβατικές τεχνολογίες δέσμευσης CO ₂	74
Πίνακας 33: Χαρακτηριστικά βασικών ρευμάτων (1).....	75
Πίνακας 34: Χαρακτηριστικά βασικών ρευμάτων (2).....	76
Πίνακας 35: Χαρακτηριστικά βασικών ρευμάτων (3).....	77
Πίνακας 36: Χαρακτηριστικά βασικών ρευμάτων (4).....	78
Πίνακας 37: Επίδραση του σχεδιασμού του κυκλώματος νερού-ατμού	84
Πίνακας 38: Σύσταση καυσίμου SRF από το έργο ACT-LOUISE	85
Πίνακας 39: Σύσταση καυσαερίων του FR με καύσιμο το SRF από το ACT-LOUISE (Μοντέλο ASPEN-PLUS)	86
Πίνακας 40: Σύσταση καυσαερίων του FR με καύσιμο το SRF από το ACT-LOUISE (Μοντέλο ASPEN-PLUS)	86
Πίνακας 41: Σύσταση καυσαερίων του AR με καύσιμο το SRF από το ACT-LOUISE (Μοντέλο ASPEN-PLUS)	87
Πίνακας 42: Σύγκριση της επίδρασης χρήσης διαφορετικών καυσίμων	88
Πίνακας 43: Αποτελέσματα από την μοντελοποίηση του σεναρίου 1 (Μοντέλο ASPEN PLUS)	96

8. Κατάλογος Αναφορών

- Abad, A., Adánez, J., García-Labiano, F., de Diego, L. F., Gayán, P., & Celaya, J. (2007). Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*, 62(1–2), 533–549. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.09.019>
- Abad, A., Adánez, J., Gayán, P., de Diego, L. F., García-Labiano, F., & Sprachmann, G. (2015). Conceptual design of a 100 MWthCLC unit for solid fuel combustion. *Applied Energy*, 157, 462–474. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.043>
- Abad, A., Gayán, P., de Diego, L. F., García-Labiano, F., & Adánez, J. (2013). Fuel reactor modelling in chemical-looping combustion of coal: 1. model formulation. *Chemical Engineering Science*, 87, 277–293. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.10.006>
- Abián, M., Abad, A., Izquierdo, M. T., Gayán, P., de Diego, L. F., García-Labiano, F., & Adánez, J. (2017). Titanium substituted manganese-ferrite as an oxygen carrier with permanent magnetic properties for chemical looping combustion of solid fuels. *Fuel*, 195, 38–48. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.030>
- Adanez, J., Abad, A., Garcia-Labiano, F., Gayan, P., & de Diego, L. F. (2012). Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. In *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 38, Issue 2, pp. 215–282). <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.09.001>
- Adánez, J., Abad, A., Mendiara, T., Gayán, P., de Diego, L. F., & García-Labiano, F. (2018). Chemical looping combustion of solid fuels. In *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 65, pp. 6–66). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.07.005>
- Adánez, J., Gayán, P., Celaya, J., de Diego, L. F., García-Labiano, F., & Abad, A. (n.d.). *Chemical-looping combustion in a 10 kW prototype using a CuO/Al₂O₃ oxygen carrier: Effect of operating conditions on methane combustion*.
- Agraniotis, M., Nikolopoulos, N., Nikolopoulos, A., Grammelis, P., & Kakaras, E. (2010). Numerical investigation of Solid Recovered Fuels' co-firing with brown coal in large scale boilers - Evaluation of different co-combustion modes. *Fuel*, 89(12), 3693–3709. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.030>
- Athanasios Valavanidis, & Thomais Vlachogianni. (2015). *Municipal Solid Waste and Environmental Pollution Trends of Municipal Waste Management in European Countries and in Greece*.
- Atsonios, K., Grammelis, P., Antiohos, S. K., Nikolopoulos, N., & Kakaras, E. (2015). Integration of calcium looping technology in existing cement plant for CO₂ capture: Process modeling and technical considerations. *Fuel*, 153, 210–223. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.084>
- Azis, M. M., Jerndal, E., Leion, H., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2010). On the evaluation of synthetic and natural ilmenite using syngas as fuel in chemical-looping combustion (CLC). *Chemical Engineering Research and Design*, 88(11), 1505–1514. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.03.006>

- Berguerand, N., & Lyngfelt, A. (2008). The use of petroleum coke as fuel in a 10 kWth chemical-looping combustor. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(2), 169–179. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2007.12.004>
- Bianchi, M., Branchini, L., de Pascale, A., Falchetti, M., & Fiore, P. (2014). Advanced waste-to-energy steam cycles. *Energy Procedia*, 45, 1205–1214. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.01.126>
- Bolhàr-Nordenkamp, J., Pröll, T., Kolbitsch, P., & Hofbauer, H. (2009). Chemical looping autothermal reforming at a 120 kW pilot rig. *Proceedings of the 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, 603–607. https://doi.org/10.1007/978-3-642-02682-9_91
- Chaichan, M. T. (2016). *Study of NOx Emissions of S.I. Engine Fueled with Different Kinds of Hydrocarbon Fuels and Hydrogen*. <https://www.researchgate.net/publication/285257780>
- Chavando, J. A. M., Silva, V. B., Tarelho, L. A. C., Cardoso, J. S., & Eusébio, D. (2022). Snapshot review of refuse-derived fuels. In *Utilities Policy* (Vol. 74). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jup.2021.101316>
- Chiu, J., Andrus, H., Liljedahl, G., & Thibeault, P. (2010). *Patent title: system for hot solids combustion and gasification* (Patent No. International Patent Number WO 2010/014938 A9).
- Czakiert, T., Krzywanski, J., Zylka, A., & Nowak, W. (2022). Chemical Looping Combustion: A Brief Overview. In *Energies* (Vol. 15, Issue 4). MDPI. <https://doi.org/10.3390/en15041563>
- de Diego, L. F., Serrano, A., García-Labiano, F., García-Díez, E., Abad, A., Gayán, P., & Adánez, J. (2016). Bioethanol combustion with CO₂ capture in a 1kWth Chemical Looping Combustion prototype: Suitability of the oxygen carrier. *Chemical Engineering Journal*, 283, 1405–1413. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.085>
- Dunnu, G., Panopoulos, K. D., Karellas, S., Maier, J., Toulou, S., Koufodimos, G., Boukis, I., & Kakaras, E. (2012). The solid recovered fuel Stablat®: Characteristics and fluidised bed gasification tests. *Fuel*, 93, 273–283. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.061>
- Figuerola, J. D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., & Srivastava, R. D. (2008). Advances in CO₂ capture technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. In *International Journal of Greenhouse Gas Control* (Vol. 2, Issue 1, pp. 9–20). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00094-1](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00094-1)
- García-Labiano, F., de Diego, L. F., Gayán, P., Adánez, J., Abad, A., & Dueso, C. (2009). *Effect of Fuel Gas Composition in Chemical-Looping Combustion with Ni-Based Oxygen Carriers. Part 1. Fate of Sulfur*.
- Gong, Y., Wang, X., Chen, D., & Al-Qadri, B. M. H. (2021). Retrospect and prospect of carbon stripper technology in solid-fuel chemical looping combustion. *Fuel Processing Technology*, 221. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106920>
- Haaf, M., Anantharaman, R., Roussanaly, S., Ströhle, J., & Eppe, B. (2020). CO₂ capture from waste-to-energy plants: Techno-economic assessment of novel integration concepts of calcium looping

technology. *Resources, Conservation and Recycling*, 162.

<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104973>

Hoteit, A., Forret, A., Pelletant, W., Roesler, J., & Gauthier, T. (2011). Combustion en boucle chimique avec différentes charges liquides. *Oil and Gas Science and Technology*, 66(2), 193–199.

<https://doi.org/10.2516/ogst/2010022>

<https://act-louise.net/>. (n.d.).

https://web.archive.org/web/20110721193257/http://www.co2captureandstorage.info/project_specific.php?project_id=26. (n.d.).

<https://www.avr.nl/en/co2-installation/first-tons-of-co2-captured-from-residual-waste-supplied-to-greenhouse-horticulture/>. (n.d.).

<https://www.npd.no/en/facts/news/general-news/2020/historic-northern-lights-has-submitted-a-plan-for-development-and-operation-pdo-for-the-first-co2-storage-project-on-the-norwegian-shelf/>. (n.d.).

<https://www.yara.com/news-and-media/news/archive/news-2022/major-milestone-for-decarbonising-europe/>. (n.d.).

IEA GREENHOUSE GAS R&D PROGRAMME CCS on Waste to Energy IEAGHG Technical Report. (2020).

www.ieaghg.org

Ishida, M., & Jin, H. (1994). A NEW ADVANCED POWER-GENERATION SYSTEM USING CHEMICAL-LOOPING COMBUSTION (Vol. 19, Issue 4).

Johansson, J. (n.d.). *Oxygen polishing of chemical looping combustion flue gases Master's thesis in Sustainable Energy Systems*.

Kalogirou, E., Bourtsalas, A., Klados, M., & Themelis, N. J. (2012). Waste Management in Greece and Potential for Waste-to-Energy. *Green Energy and Technology*, 55, 219–235.

https://doi.org/10.1007/978-1-4471-2306-4_9

Kanoglu, M. (n.d.). *Chapter 11 HEAT EXCHANGERS*.

Knapik, E., Kosowski, P., & Stopa, J. (2018). Cryogenic liquefaction and separation of CO₂ using nitrogen removal unit cold energy. *Chemical Engineering Research and Design*, 131, 66–79.

<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.12.027>

Kruger, H., Meier, H.-J., Offermann, D., & Langnickel, U. (2003). *EFFICIENCY IN Efficiency in Electricity Generation*.

Kuuskräa, V. A., Godec, M. L., & Dipietro, P. (2013). CO₂ utilization from “next generation” CO₂ enhanced oil recovery technology. *Energy Procedia*, 37, 6854–6866. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.618>

Lewis, W. K., & Gilliland, E. R. (1954). *Production of pure carbon dioxide* (Patent No. 2,665,972).

- Luo, M., Qin, Y., Cai, J., Qian, L., Wang, S., Zhang, H., Zhou, L., & Liu, P. (2021). Sulfur release and migration characteristics in chemical looping combustion of high-sulfur coal. *Process Safety and Environmental Protection*, 151, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.05.004>
- Lyngfelt, A. (2014). Chemical-looping combustion of solid fuels - Status of development. *Applied Energy*, 113, 1869–1873. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.05.043>
- Lyngfelt, A., Brink, A., Langørgen, Ø., Mattisson, T., Rydén, M., & Linderholm, C. (2019). 11,000 h of chemical-looping combustion operation—Where are we and where do we want to go? In *International Journal of Greenhouse Gas Control* (Vol. 88, pp. 38–56). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.05.023>
- Lyngfelt, A., Kronberger, B., & Hurst, P. (2004). *THE GRACE PROJECT. DEVELOPMENT OF OXYGEN CARRIER PARTICLES FOR CHEMICAL-LOOPING COMBUSTION. DESIGN AND OPERATION OF A 10 kW CHEMICAL-LOOPING COMBUSTOR.*
- Lyngfelt, A., & Linderholm, C. (2014). Chemical-looping combustion of solid fuels - Technology overview and recent operational results in 100 kW unit. *Energy Procedia*, 63, 98–112. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.011>
- Lyngfelt, A., Pallarès, D., Linderholm, C., Lind, F., Thunman, H., & Leckner, B. (2021). Achieving Adequate Circulation in Chemical Looping Combustion—Design Proposal for a 200 MWth Chemical Looping Combustion Circulating Fluidized Bed Boiler. *Energy and Fuels*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03615>
- Lyngfelt, A., & Thunman, H. (2005). Construction and 100 h of operational experience of a 10-kW chemical looping combustor. *The CO₂ Capture and Storage Project (CCP) for Carbon Dioxide Storage in Deep Geologic Formations For Climate Change Mitigation*, 1, 625–645.
- Ma, Z., Liao, H., Pan, Z., & Cheng, F. (2022). Insights into Coproduction of Silica Gel via Desulfurization of Steel Slag and Silica Gel Adsorption Performance. *ACS Omega*, 7(24), 21062–21074. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01857>
- Madejski, P., Chmiel, K., Subramanian, N., & Kuś, T. (2022). Methods and Techniques for CO₂ Capture: Review of Potential Solutions and Applications in Modern Energy Technologies. In *Energies* (Vol. 15, Issue 3). MDPI. <https://doi.org/10.3390/en15030887>
- Markewitz, P., Kuckshinrichs, W., Leitner, W., Linssen, J., Zapp, P., Bongartz, R., Schreiber, A., & Müller, T. E. (2012). Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO₂. In *Energy and Environmental Science* (Vol. 5, Issue 6, pp. 7281–7305). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c2ee03403d>
- Mayrhuber, S., Normann, F., Yilmaz, D., & Leion, H. (2021). Effect of the oxygen carrier ilmenite on NO_x formation in chemical-looping combustion. *Fuel Processing Technology*, 222. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106962>

- Mendiara, T., Gayán, P., Abad, A., García-Labiano, F., de Diego, L. F., & Adánez, J. (2015). Characterization for disposal of Fe-based oxygen carriers from a CLC unit burning coal. *Fuel Processing Technology*, 138, 750–757. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.07.019>
- Mendiara, T., Izquierdo, M. T., Abad, A., de Diego, L. F., García-Labiano, F., Gayán, P., & Adánez, J. (2014). Release of pollutant components in CLC of lignite. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 22, 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.12.013>
- Mendiara, T., Pérez-Astray, A., Izquierdo, M. T., Abad, A., de Diego, L. F., García-Labiano, F., Gayán, P., Adánez, J., Castán, M. L., & Zaragoza, S. (2018). Chemical Looping Combustion of different types of biomass in a 0.5 kW th unit. In *Fuel* (Vol. 211).
- Mikkelsen, M., Jørgensen, M., & Krebs, F. C. (2010). The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. In *Energy and Environmental Science* (Vol. 3, Issue 1, pp. 43–81). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/b912904a>
- Ohlemüller, P., Alobaid, F., Gunnarsson, A., Ströhle, J., & Epple, B. (2015). Development of a process model for coal chemical looping combustion and validation against 100 kWth tests. *Applied Energy*, 157, 433–448. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.05.088>
- Pachler, R. F., Penthor, S., Mayer, K., & Hofbauer, H. (2020). Investigation of the fate of nitrogen in chemical looping combustion of gaseous fuels using two different oxygen carriers. *Energy*, 195. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.116926>
- Peltola, P., Ritvanen, J., Tynjälä, T., & Hyppänen, T. (2013). Model-based evaluation of a chemical looping combustion plant for energy generation at a pre-commercial scale of 100 MWth. *Energy Conversion and Management*, 76, 323–331. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.07.062>
- Pérez-Vega, R., Adánez-Rubio, I., Gayán, P., Izquierdo, M. T., Abad, A., García-Labiano, F., de Diego, L. F., & Adánez, J. (2016). Sulphur, nitrogen and mercury emissions from coal combustion with CO₂ capture in Chemical Looping with 2 Oxygen Uncoupling (CLOU). In *International Journal of Greenhouse Gas Control* (Vol. 46).
- Pipitone, G., & Bolland, O. (2009). Power generation with CO₂ capture: Technology for CO₂ purification. In *International Journal of Greenhouse Gas Control* (Vol. 3, Issue 5, pp. 528–534). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.03.001>
- Sanchez Fernandez, E., Booth, N., Franco, F., Macchi, E., Manzolini, G., Naqvi, R., Pfeffer, A., Rezvani, S., & Zara, M. A. (2009). EUROPEAN COMMISSION DG RESEARCH SEVENTH FRAMEWORK PROGRAMME THEME 5-Energy FP7-ENERGY.2007.5.1.1: Enabling advanced pre-combustion capture techniques and plants CESAR CO₂ Enhanced Separation and Recovery Deliverable No. CESAR D2.4.1 Deliverable Title Common Framework Definition Document Dissemination level.
- Schlömer, S., Bruckner, T., Fulton, L., Hertwich Austria, E., McKinnon, A. U., Perczyk, D., Roy, J., Schaeffer, R., Hänsel, G., de Jager, D., Bruckner, T., Fulton, L., Hertwich, E., McKinnon, A., Perczyk, D., Roy, J., Schaeffer, R., Sims, R., Smith, P., ... Minx, J. (2014). III ANNEX Technology-specific Cost and Performance

Parameters Editor: Lead Authors: Contributing Authors: to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Edenhofer Technology-specific Cost and Performance Parameters Annex III AIII Contents.

- Sifat, N. S., & Haseli, Y. (2019). A critical review of CO₂ capture technologies and prospects for clean power generation. In *Energies* (Vol. 12, Issue 21). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/en12214143>
- Ströhle, J., Orth, M., & Epple, B. (2014). Design and operation of a 1MWth chemical looping plant. *Applied Energy*, 113, 1490–1495. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.09.008>
- Sun, H., Cheng, M., Chen, D., Xu, L., Li, Z., & Cai, N. (2015). Experimental Study of a Carbon Stripper in Solid Fuel Chemical Looping Combustion. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(35), 8743–8753. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02136>
- Sun, H., Cheng, M., Li, Z., & Cai, N. (2016). Riser-Based Carbon Stripper for Coal-Fueled Chemical Looping Combustion. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(8), 2381–2390. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03970>
- Tenhumberg, N., & Büker, K. (2020). Ecological and Economic Evaluation of Hydrogen Production by Different Water Electrolysis Technologies. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 92(10), 1586–1595. <https://doi.org/10.1002/cite.202000090>
- Vega, F., Cano, M., Camino, S., Fernández, L. M. G., Portillo, E., & Navarrete, B. (2018). Solvents for Carbon Dioxide Capture. In *Carbon Dioxide Chemistry, Capture and Oil Recovery*. InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.71443>
- Wang, B., Gao, C., Wang, W., Zhao, H., & Zheng, C. (2014). Sulfur evolution in chemical looping combustion of coal with MnFe₂O₄ oxygen carrier. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 26(5), 1062–1070. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60546-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60546-X)
- Wang, P., Means, N., Shekhawat, D., Berry, D., & Massoudi, M. (2015). Chemical-looping combustion and gasification of coals and oxygen carrier development: A brief review. In *Energies* (Vol. 8, Issue 10, pp. 10605–10635). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/en81010605>
- Wang, Y., Zhao, L., Otto, A., Robinius, M., & Stolten, D. (2017). A Review of Post-combustion CO₂ Capture Technologies from Coal-fired Power Plants. *Energy Procedia*, 114, 650–665. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1209>
- Weber, J. M., Stehle, R. C., Breault, R. W., & de Wilde, J. (2017). Experimental study of the application of rotating fluidized beds to particle separation. *Powder Technology*, 316, 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.12.076>
- Wienchol, P., Szlęk, A., & Ditaranto, M. (2020). Waste-to-energy technology integrated with carbon capture – Challenges and opportunities. *Energy*, 198. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117352>

- Yang, W. S., Lee, Y. J., Kang, J. G., Shin, S. K., & Jeon, T. W. (2020). Assessment of quality test methods for solid recovered fuel in South Korea. *Waste Management*, *103*, 240–250. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.12.022>
- Yaqub, Z. T., & Oboirien, B. O. (2020). Process modelling of chemical looping combustion of paper, plastics, paper/plastic blend waste, and coal. *ACS Omega*, *5*(35), 22420–22429. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02880>
- Zhang, Y., Wei, L., Gao, X., Chen, H., Li, Q., Zhang, K., & Huang, Q. (2022). Performance Analysis of a Waste-to-Energy System Integrated with the Steam–Water Cycle and Urea Hydrolysis Process of a Coal-Fired Power Unit. *Applied Sciences (Switzerland)*, *12*(2). <https://doi.org/10.3390/app12020866>
- Zhou, L., Deshpande, K., Zhang, X., & Agarwal, R. K. (2020). Process simulation of Chemical Looping Combustion using ASPEN plus for a mixture of biomass and coal with various oxygen carriers. *Energy*, *195*. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.116955>
- Zisopoulos, G., Detsios, N., Atsonios, K., Nikolopoulos, N., & Grammelis, P. (2022). Process Analysis and Design Considerations of a Low Carbon Methanol Synthesis Plant from Lignite/Waste Gasification. *Fuels*, *3*(2), 245–274. <https://doi.org/10.3390/fuels3020016>
- Κακαράς, Ε., & Καρέλλας, Σ. (2015). *Αποκεντρωμένα Θερμικά Συστήματα*. ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΣΟΤΡΑΣ.
- Τερζής, Ε. (2009). *Οδηγός για το περιβάλλον-Διαχείριση Απορριμμάτων*, . Αθήνα: WWF Ελλάς.