

ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΗΛΙΟΪΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΥΓΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

Χ.Α. Ποράβου¹, Ν.Ι. Τσογγίδης^{1,2}, Β.Α. Ζαχαροπούλου², Δ.Α. Δημητράκης², Α.Γ. Κωνσταντόπουλος^{1,2,*}

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή ΑΠΘ, 54124 Θεσσαλονίκη

²Εργαστήριο Τεχνολογίας Σωματιδίων και Αερολυμάτων, ΕΤΕΣΑ/ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, 6^ο χλμ. Χαριλάου-Θέρμης, Τ.Θ. 60631, 57001 Θέρμη, Θεσσαλονίκη

(*agk@cperi.certh.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία αποτελεί μια προσέγγιση της τεχνολογίας ηλιοϋδροθερμικής υγροποίησης για την αξιοποίηση διαφόρων οργανικών αποβλήτων προς παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Η τεχνολογία αυτή θα μπορούσε να αποτελέσει έναν εναλλακτικό τρόπο παραγωγής προϊόντων, όπως το βιοέλαιο, με τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

Αρχικά, τρεις διαφορετικές πρώτες ύλες (κουκούτσια ροδάκινου, απόβλητα τροφίμων και γαλακτοκομικά απόβλητα) μελετήθηκαν ως προς τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά (ανώτερη θερμογόνος δύναμη - HHV, θερμοβαρυμετρική ανάλυση - TGA, φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier - FTIR, στοιχειακή ανάλυση C και H) και αναλύθηκαν ως προς την ενεργειακή τους απόδοση, με σκοπό τη σύγκρισή τους με τα τελικά προϊόντα. Στη συνέχεια, τα τρία υλικά υποβλήθηκαν στη διαδικασία της υδροθερμικής υγροποίησης, μελετώντας την επίδραση δύο αρχικών πιέσεων και δύο θερμοκρασιών για τον ίδιο χρόνο παραμονής. Στα κουκούτσια ροδάκινου, που χρησιμοποιήθηκαν ως υλικό αναφοράς, μελετήθηκαν και δύο διαφορετικές αναλογίες νερού/πρώτης ύλης και δύο μεγέθη σωματιδίων. Η υδροθερμική υγροποίηση διεξήχθη σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα υψηλών πιέσεων/θερμοκρασιών τύπου διαλείπουσας ροής (batch) έπειτα από εκτενή βιβλιογραφική μελέτη. Τα προϊόντα διαχωρίστηκαν στις επιμέρους φάσεις τους με χρήση τριών διαφορετικών διαλυτών (ακετόνη, οξικός αιθυλεστέρας και διχλωρομεθάνιο) και για την περίπτωση των κουκουτσιών ροδάκινου και σε τρεις κατ' όγκο αναλογίες. Στη συνέχεια, υποβλήθηκαν σε στοιχειακή ανάλυση, προσδιορισμό της HHV, αέρια χρωματογραφία (GC) και αέρια χρωματογραφία - φασματοσκοπία μάζας (GC-MS). Υπολογίστηκε η απόδοση του κάθε προϊόντος σε βιοέλαιο ως το κλάσμα της μάζας του βιοελαίου προς τη μάζα του πτητικού περιεχομένου της τροφοδοσίας και εξήχθησαν συγκριτικά συμπεράσματα.

Τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα καταδεικνύουν πως είναι εφικτή η αξιοποίηση οργανικών αποβλήτων, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία, μέσω της ηλιοϋδροθερμικής υγροποίησης. Τα προϊόντα που προκύπτουν μπορεί να είναι αέρια, υγρά ή στερεά, με την υγρή φάση να αποτελεί το κύριο επιθυμητό προϊόν, καθώς η σύστασή της δεν διαφέρει σημαντικά από την αντίστοιχη του βιοελαίου. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη των προϊόντων είναι σημαντικά αυξημένη (έως και 50%) σε σχέση με την αντίστοιχη των πρώτων υλών. Ιδιαίτερα, η αύξηση της αναλογίας νερού/πρώτων υλών επιδρά θετικά στην απόδοση προς βιοέλαιο. Τα γαλακτοκομικά απόβλητα παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ποσοστιαία απόδοση προς βιοέλαιο (ποσοστό που φθάνει το 22%) με τη χρήση του διχλωρομεθανίου ως διαλύτη σε θερμοκρασία αντίδρασης 300°C και αρχική πίεση 1 bar N₂.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ήδη περιορισμένα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων αναμένεται να συρρικνωθούν σημαντικά μέχρι το 2050, εάν συνεχιστεί η αυξητική τάση της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας και ο υπερπληθυσμός^[1]. Συνεπώς, η ανάγκη ανάπτυξης τεχνολογιών παραγωγής εναλλακτικών μορφών καυσίμων θεωρείται κρίσιμης σημασίας.

Η Υδροθερμική Υγροποίηση είναι η θερμοχημική μετατροπή οργανικών πρώτων υλών σε υγρά καύσιμα μέσω της επεξεργασίας σε θερμό περιβάλλον νερού (280-370°C), σε υψηλή πίεση (10-25 MPa), για επαρκή χρόνο ώστε να διασπαστεί η στερεή, βιοπολυμερική δομή κυρίως σε υγρά συστατικά^[2]. Τα προϊόντα της διεργασίας είναι αέρια, κυρίως διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), μονοξείδιο του άνθρακα CO και μεθάνιο CH₄, στερεά, όπως τέφρα και μη πτητικά συστατικά και δύο υγρές φάσεις, η υδατική φάση (πλούσια σε ανόργανα συστατικά) και το βιοέλαιο (καφέ σκούρο, ιξώδες ρευστό)^[3,4].

Η τεχνολογία της υδροθερμικής υγροποίησης βασίζεται στη δυνατότητα του νερού να παραμένει στην υγρή φάση σε ένα εύρος συνθηκών κοντά στο κρίσιμο σημείο του^[5]. Στην περιοχή αυτή οι ιδιότητες του νερού, όπως η πυκνότητα, η διηλεκτρική σταθερά και η σταθερά ιονισμού του μεταβάλλονται, μετατρέποντάς το σε μόριο με συμπεριφορά μη πολικού διαλύτη^[6]. Τα χαρακτηριστικά αυτά καθιστούν την τεχνολογία αυτή ιδανική για πρώτες ύλες με υψηλά ποσοστά υγρασίας αποφεύγοντας με αυτό τον τρόπο τη δαπανηρή διαδικασία της ξήρανσης.

Η χρήση συστήματος συγκεντρωμένης ηλιακής ακτινοβολίας για τη θέρμανση του αντιδραστήρα θα μπορούσε να μειώσει σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό κατανάλωσης ενέργειας, εισάγοντας την τεχνολογία της ηλιοϋδροθερμικής υγροποίησης. Επιπλέον, η χρήση ηλιακής ενέργειας αποφεύγει τις ρυπογόνες εκπομπές και δεν εγείρει θέματα περιβαλλοντικής ασφάλειας, σε σύγκριση με τους συμβατικούς τρόπους παραγωγής ενέργειας.

Τα συστήματα συγκέντρωσης ηλιακής ακτινοβολίας που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι το οπτικό σύστημα Fresnel, η παραβολική τάφρος, ο ηλιακός δίσκος και ο ηλιακός πύργος. Κάθε ένα από τα παραπάνω λειτουργεί σε συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος. Το κατάλληλο σύστημα θα επιλεγεί με βάση τις ενεργειακές ανάγκες και θα προσαρμοστεί στη διάταξη της διεργασίας στο πιλοτικό της στάδιο.

ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Σκοπό της συγκεκριμένης μελέτης αποτελεί η προκαταρκτική μελέτη της επίδρασης βασικών λειτουργικών συνθηκών στην απευθείας αξιοποίηση οργανικών αποβλήτων προς παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Τα πειράματα υδροθερμικής υγροποίησης πραγματοποιήθηκαν σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα διαλείπουσας λειτουργίας, χρησιμοποιώντας ως τροφοδοσία τρεις διαφορετικές πρώτες ύλες, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία, παρουσία αζώτου (κουκούτσια ροδάκινου, απόβλητα τροφίμων, γαλακτοκομικά απόβλητα). Μετά από εκτενή βιβλιογραφική ανασκόπηση, επιλέχθηκαν διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας (300, 350°C) και αρχικής πίεσης (1, 20 bar), για χρόνο παραμονής 30 min υπό συνεχή ανάμιξη και επί τοις εκατό κατά βάρος αναλογία νερού/πρώτων υλών 70/30. Για το διαχωρισμό των προϊόντων πραγματοποιήθηκε ανάμιξή τους με διαλύτη, ενώ για την ασφαλή εξαγωγή συμπερασμάτων εξετάστηκαν τρεις διαλύτες: η ακετόνη (DMK), το διχλωμεθάνιο (DCM) και ο οξικός αιθυλεστέρας (ETAC) σε αναλογία κατ' όγκο 1:1.

Για την ποσοτική εκτίμηση της διεργασίας πραγματοποιήθηκε υπολογισμός της απόδοσης προς βιοέλαιο % σύμφωνα με τον Yin^[7] ως εξής:

$$Biooil (\%) = \frac{W_{BO}}{V_C} \times 100 \quad (1)$$

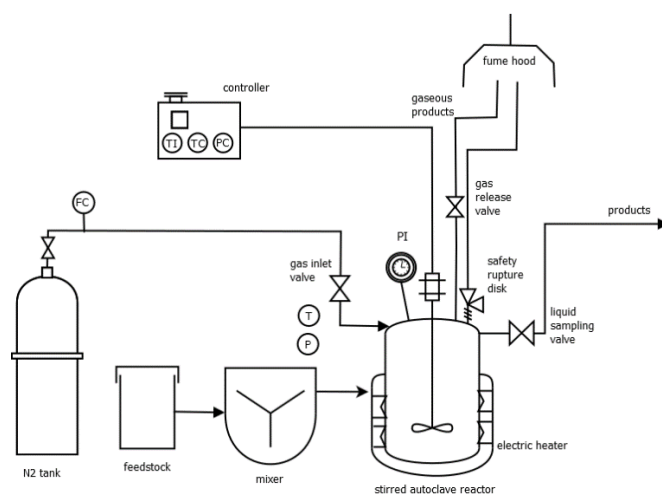
όπου W_{BO} η μάζα του βιοελαίου (kg) και V_C το πτητικό περιεχόμενο της τροφοδοσίας (kg).

Οι πρώτες ύλες υποβλήθηκαν σε φυσικοχημικό χαρακτηρισμό (TGA για εύρεση ποσοστού υγρασίας και πτητικού περιεχομένου, FTIR, στοιχειακή ανάλυση C και H) και ανάλυση της ενεργειακής τους απόδοσης (HHV), ενώ τα προϊόντα που προέκυψαν υποβλήθηκαν σε στοιχειακή ανάλυση, προσδιορισμό της HHV, GC και GC-MS.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σε κάθε πείραμα εισάγονταν στον αντιδραστήρα η πρώτη ύλη και έπειτα από έκπλυση υπό ροή αζώτου για την απομάκρυνση υπολειμμάτων οξυγόνου από το δοχείο του αντιδραστήρα,

ρυθμίζονται οι επιθυμητές συνθήκες θερμοκρασίας και αρχικής πίεσης. Με τη σταθεροποίηση των συνθηκών πραγματοποιούνται έναρξη του πειράματος (χρόνου παραμονής). Μετά τη λήξη του πειράματος γινόταν άμεση ψύξη του αντιδραστήρα και έπειτα αποσυμπίεσή του για την συλλογή των προϊόντων. Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 1. Διάγραμμα ροής της διεργασίας

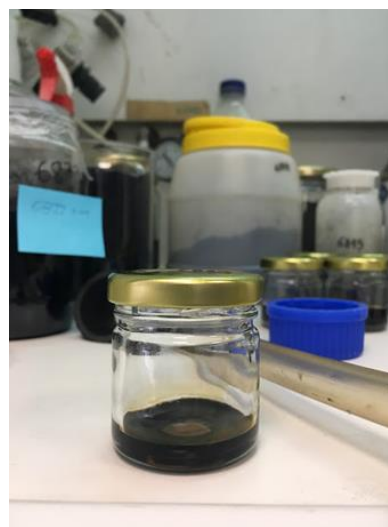
Η διαδικασία διαχωρισμού των υγρών και στερεών προϊόντων περιελάμβανε ανάμιξή τους με διαλύτη (Εικόνα 1α), διήθηση για την απομάκρυνση των στερεών (Εικόνα 1β) και διαχωρισμό της υδατικής φάσης από τη φάση του βιοελαίου διαλυμένου στον διαλύτη. Στη συνέχεια, με εξάτμιση του διαλύτη λαμβάνονταν το καθαρό βιοέλαιο (Εικόνα 1γ).



α



β



γ

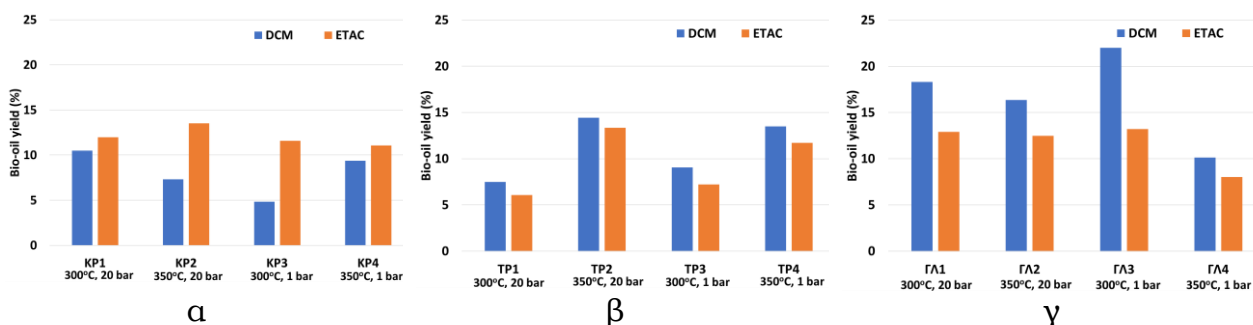
Εικόνα 1. α. Ανάμιξη στερεών και υγρών προϊόντων με διαλύτη, β. Διήθηση, γ. Βιοέλαιο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης FTIR για τις πρώτες ύλες αποβλήτων τροφίμων και γαλακτοκομικών αποβλήτων έδειξαν ότι τα κύρια στοιχεία που περιέχονται σε αυτές είναι αλκοόλες, νερό, καρβοξυλικά οξέα, αλειφατικές ενώσεις και αλκάνια.

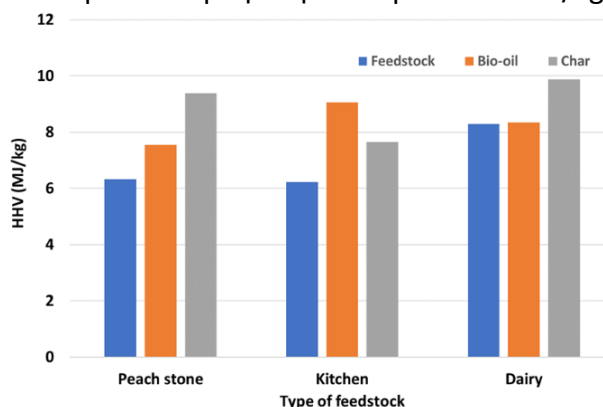
Οι αναλύσεις για τα αέρια προϊόντα έδειξαν ότι αποτελούνται από προϊόντα με ένα έως τρία άτομα άνθρακα που κατανομούνται με σειρά φθίνουσας εμφάνισης ως εξής: διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), μονοξείδιο του άνθρακα (CO), μεθάνιο (CH_4), αιθάνιο (C_2H_6), προπένιο (C_3H_6), αιθυλένιο (C_2H_4) και προπάνιο (C_3H_8). Επιπλέον, η ανάλυση GC-MS έδειξε ότι το βιοέλαιο περιέχει κατά βάση λιπαρά οξέα, φαινόλες και αλκάνια μεγάλης αλυσίδας.

Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα η κάθε πρώτη ύλη παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά στις εναλλαγές της θερμοκρασίας, της αρχικής πίεσης αλλά και των διαφορετικών διαλυτών διαχωρισμού (Σχήμα 1). Συγκεκριμένα, τα κουκούτσια ροδάκινου εμφανίζουν υψηλότερη απόδοση προς βιοέλαιο στις χαμηλότερες θερμοκρασίες με τη χρήση του οξικού αιθυλεστέρα, τα απόβλητα τροφίμων σε υψηλότερες θερμοκρασίες και με διαλύτη το διχλωρομεθάνιο, ενώ τα γαλακτοκομικά απόβλητα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες και με διαλύτη το διχλωρομεθάνιο. Η υψηλότερη απόδοση προς βιοέλαιο εμφανίζεται για την πρώτη ύλη των αποβλήτων γαλακτοκομικών (22%) για τη θερμοκρασία των 300°C και αρχική πίεση 1 bar. Η ακετόνη που χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης αποδείχθηκε πως δεν ήταν ικανή να διαχωρίσει το βιοέλαιο από την υδατική φάση και επομένως δε λήφθηκε υπόψη κατά τους υπολογισμούς της απόδοσης προς βιοέλαιο.



Σχήμα 1. Απόδοση προς βιοέλαιο % για διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και αρχικής πίεσης με τους διαλύτες ακετόνη και οξικό αιθυλεστέρα των τριών πρώτων υλών (α. Κουκούτσια Ροδάκινου (KP), β. Απόβλητα Τροφίμων (TP), γ. Γαλακτοκομικά Απόβλητα (GL))

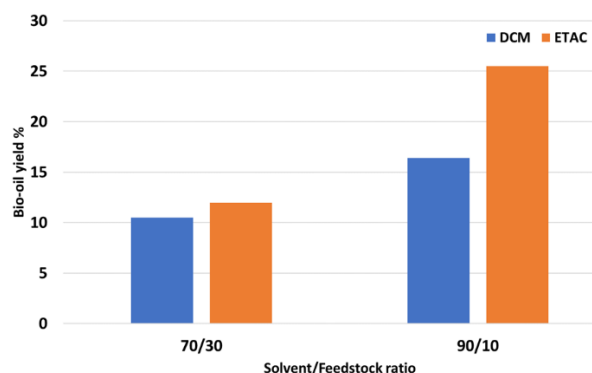
Όσον αφορά τη θερμογόνο δύναμη πραγματοποιήθηκε σύγκριση μεταξύ εκείνης των πρώτων υλών και των προϊόντων (για συνθήκες πειράματος 300°C και 20 bar), και παρατηρήθηκε πως για κάθε πρώτη ύλη η ανώτερη θερμογόνος δύναμη των προϊόντων ήταν μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της τροφοδοσίας, σε ποσοστό που φτάνει έως και το 50%. Η υψηλότερη ανώτερη θερμογόνος δύναμη βιοελαίου που καταγράφηκε για το βιοέλαιο των αποβλήτων τροφίμων ήταν περίπου 9 MJ/kg, ενώ η υψηλότερη ανώτερη θερμογόνος δύναμη στερεού προϊόντος που καταγράφηκε για τα γαλακτοκομικά απόβλητα ήταν περίπου 9.9 MJ/kg (Σχήμα 2).



Σχήμα 2. Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg) τροφοδοσίας (feedstock), βιοελαίου (bio-oil) και στερεού προϊόντος (char)

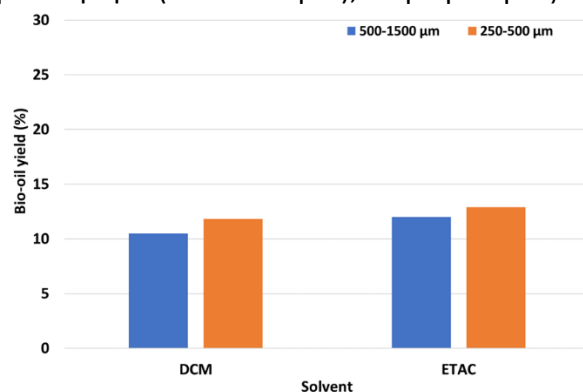
Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε παραμετρική μελέτη στην πρώτη ύλη κουκούτσια ροδάκινου για την εύρεση της επίδρασης του ποσοστού νερού/πρώτης ύλης, του μεγέθους σωματιδίων αλλά και της κατ' όγκο αναλογίας προϊόντων/διαλύτη στην απόδοση προς βιοέλαιο. Ειδικότερα, μελετήθηκε η κατά βάρος αναλογία νερού/πρώτης ύλης 90/10 και συγκριτικά με την αναλογία 70/30 η απόδοση ήταν κατά σημαντικό ποσοστό μεγαλύτερη, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3. Συγκεκριμένα, με τη

χρήση του διαλύτη ETAC που εμφανίζει τη μεγαλύτερη απόδοση, για την αναλογία 70/30 η απόδοση προς βιοέλαιο είναι 12.9%, ενώ για την αναλογία 90/10 η απόδοση προς βιοέλαιο είναι 25.5%.



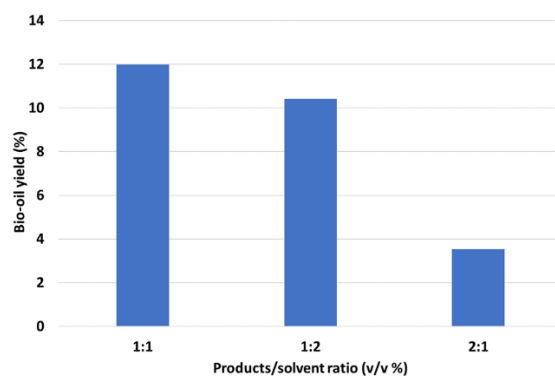
Σχήμα 3. Απόδοση προς βιοέλαιο % για τις εκατοστιαίες κατά βάρος αναλογίες νερού/πρώτης ύλης 70/30 και 90/10

Το μέγεθος των σωματιδίων της ίδιας πρώτης ύλης εξετάστηκε, επίσης, και παρατηρήθηκε πως για μικρότερο μέγεθος σωματιδίων (250-500 μm) η απόδοση ήταν μικρότερη από εκείνη για το μεγαλύτερο μέγεθος που μελετήθηκε (500-1500 μm), σε μικρό όμως ποσοστό (Σχήμα 4).



Σχήμα 4. Απόδοση προς βιοέλαιο % για τα μεγέθη σωματιδίων 250-500 μm και 500-1500 μm με χρήση διαλυτών DCM και ETAC.

Τέλος, για την εξαγωγή συμπερασμάτων επίδρασης της κατ' όγκο αναλογίας προϊόντων/διαλύτη στην απόδοση του βιοελαίου μελετήθηκαν οι τρεις αναλογίες 1:1, 2:1 και 1:2 (για τον οξικό αιθυλεστέρα) και φάνηκε πως η αναλογία 1:1 είχε τη μεγαλύτερη απόδοση σε βιοέλαιο (12%) σε σχέση με τις άλλες δύο αναλογίες (10.4% για την αναλογία 1:2 και 3.5% για την αναλογία 2:1) (Σχήμα 5).



Σχήμα 5. Απόδοση προς βιοέλαιο % για τις αναλογίες διαλύτη/προϊόντων 1:1, 1:2 και 2:1 (με χρήση διαλύτη ETAC)

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με την τεχνολογία της υδροθερμικής υγροποίησης οι πρώτες ύλες οργανικών αποβλήτων μετασηματίστηκαν σε προϊόντα προστιθέμενης αξίας. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη των προϊόντων εμφανίζει αύξηση έως και 50 % σε σχέση με την αντίστοιχη των πρώτων υλών, ενώ η μέγιστη ανώτερη θερμογόνος δύναμη του βιοελαίου που παράχθηκε κατά τις συγκεκριμένες προκαταρκτικές δοκιμές είναι 9 MJ/kg. Η απόδοση προς βιοέλαιο για τα απόβλητα τροφίμων είχε αυξητική τάση στις υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ για τα γαλακτοκομικά απόβλητα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, και οι δύο με διαλύτη το διχλωρομεθάνιο. Οι μέγιστες αποδόσεις προς βιοέλαιο % για τα απόβλητα τροφίμων και τα γαλακτοκομικά απόβλητα είναι 14.4% και 22% αντίστοιχα. Για τα κουκούτσια ροδάκινου η αυξημένη πίεση είχε μεγαλύτερη επίδραση στην απόδοση σε σχέση με τη θερμοκρασία και με τη χρήση του διαλύτη οξικού αιθυλεστέρα (μέγιστη απόδοση 12%).

Η κατ' όγκο αναλογία προϊόντων/διαλύτη 1:1 θεωρείται η κατάλληλη όσον αφορά το διαχωρισμό. Επιπλέον, το μέγεθος σωματιδίων μπορεί να θεωρηθεί ότι δεν επηρεάζει σημαντικά την απόδοση του βιοελαίου.

Η αύξηση της αναλογίας νερού/πρώτων υλών που εισάγεται στον αντιδραστήρα φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την απόδοση προς βιοέλαιο και θα μπορούσε να εξεταστεί περαιτέρω σε μελλοντική έρευνα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ – ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνεΚ) (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-05079).



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] K. Malins, V. Kampars, J. Brings, I. Neibolte, R. Mournieks, R. Kampare. *Bioresour. Technol.* 187 (2015) 23–29.
- [2] D. C. Elliott, P. Biller, A.B. Ross, A.J. Schmidt, S.B. Jones *Bioresour. Technol.* 178 (2015) 147–156.
- [3] A. A. Peterson, F. Vogel, R. P. Lachance, M. Froling, M. J. Antal, J. W. Tester *Energy Environ. Sci.* 1 (2008) 32.
- [4] C. S. Theegala and J. S. Midgett *Bioresour. Technol.* 107 (2012) 456–463.
- [5] H. Wikberg, V. Grönberg, J. Jermakka, K. Kemppainen, M. Kleen, C. Laine, V. Paasikallio, A. Oasmaa *TAPPI J.* 14 (2015) 195–207.
- [6] A. Dimitriadis and S. Bezergianni *Renew. Sustain. Energy Rev.* 68 (2017) 113–125.
- [7] S. Yin, R. Dolan, M. Harris, Z. Tan *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 3657–3664.