

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

«Ανάλυση υπολειμμάτων από καύση μιγμάτων λιγνίτη και αγροτικής βιομάζας σε πειραματικό αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης.»

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η συμπεριφορά μιγμάτων λιγνίτη, από την περιοχή Κομάνου, και των κύριων αγροτικών υπολειμμάτων της Κρήτης, πυρηνόξυλου και ξύλου ελιάς, κατά την καύση τους σε ρευστοποιημένη κλίνη. Τα συστατικά αυτά των μιγμάτων χαρακτηρίστηκαν με βάση την προσεγγιστική και στοιχειακή τους ανάλυση. Η απομάκρυνση στοιχείων που προκαλούν επικαθίσεις και επισκωριώσεις κατά την καύση, πραγματοποιήθηκε με απλή εκχύλιση με νερό, καθώς και με χρήση πρόσθετων υλικών.

Στις ιπτάμενες τέφρες τόσο των μη εκχυλισμένων, όσο και των εκχυλισμένων μιγμάτων, καθώς και αυτών που προέκυψαν με τη χρήση πρόσθετων υλικών, έγιναν ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις. Στην τέφρα πυθμένα των μιγμάτων με πρόσθετα έγιναν επίσης ορυκτολογικές αναλύσεις, καθώς και σε ορισμένα μίγματα, εκχυλισμένα και μη. Ακόμα, σε ορισμένες τέφρες πυθμένα, έγινε και παρατήρηση της μορφολογίας με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας.

Ως γενικό συμπέρασμα μπορεί να διατυπωθεί ότι οι βιομάζες αυτές είναι κατάλληλες για συνκαύση με λιγνίτη σε ρευστοποιημένη κλίνη, χαρακτηριζόμενες από χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, τέφρα και θείο. Καθώς όμως οι βιομάζες έχουν αρκετά υψηλότερο ποσοστό σε αλκάλια από τους γαιάνθρακες, και τα αλκάλια θεωρούνται τα κατεξοχήν υπεύθυνα στοιχεία για την δημιουργία επικαθίσεων και επισκωρίσεων, η συμμετοχή τους στο καύσιμο μίγμα, αυξάνει τις πιθανότητες για τέτοια φαινόμενα.

Οι τεχνικές μείωσης των ανεπιθύμητων ανόργανων στοιχείων, όπως η εκχύλιση με νερό, πριν την καύση, ή η χρήση προσθέτων υλικών κατά τη διάρκεια της καύσης, επέδρασαν θετικά στην συμπεριφορά του καυσίμου, καθώς η ιπτάμενη τέφρα των εκχυλισμένων μιγμάτων αλλά και αυτών με πρόσθετα περιείχε λιγότερα αλκάλια και ασβέστιο και περισσότερο πυρίτιο και αργίλιο, σε σχέση με αυτήν χωρίς πρόσθετα. Τα αλκάλια και το ασβέστιο παρέμειναν κυρίως στον πυθμένα, ενώ η ιπτάμενη τέφρα, εμπλουτισμένη σε πυρίτιο και αργίλιο, απέκτησε πιο πυρίμαχο χαρακτήρα, γεγονός που μειώνει τις πιθανότητες εμφάνισης επικαθίσεων και επισκωρίσεων στη κλίνη.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Δρ. Δ. Βάμβουκα Καλουμένου για την ανάθεση του θέματος της διατριβής μου, την άψογη συνεργασία καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που προσέφερε.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους Καθηγητές κ.κ. Δρ. Α. Φώσκολο και Δρ. Μ. Γαλετάκη για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Ευχαριστώ επίσης τους επιστημονικούς συνεργάτες Δρ. Αλεβίζο Γ., Δρ. Ρεπούσκου Ε., Δρ. Δανιήλ Μωραίτη, Δρ. Πεντάρη Δ., Στρατάκη Α. για τη βοήθεια που μου προσέφεραν στο πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για όλη την ηθική και οικονομική υποστήριξη που μου παρείχαν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	6
---------------	---

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	8
2.1 Λιγνίτης-Η κύρια πηγή ενέργειας στην Ελλάδα.....	8
2.1.1 Ο ρόλος των ελληνικών λιγνιτών στο ενεργειακό ισοζύγιο της χώρας.....	8
2.1.2 Η σημασία της ποιότητας των ελληνικών λιγνιτών στην λειτουργία των Α.Η.Σ.....	14
2.2 Η αγροτική βιομάζα ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.....	15
2.2.1 Ενεργειακό δυναμικό και διαθεσιμότητα.....	17
2.2.2 Δυναμικό γεωργικών υπολειμμάτων στην Κρήτη.....	18
2.2.3 Φυσική και χημική σύνθεση.....	21
2.2.4 Προβλήματα συνδεδεμένα με τη καύση.....	27
2.3 Συν-καύση λιγνίτη/αγροτικής βιομάζας για παραγωγή ενέργειας.....	30
2.3.1 Χαρακτηριστικά συν- καύσης.....	30
2.3.2 Συστήματα καύσης.....	35
2.3.3 Ρευστοποιημένη κλίνη.....	37
2.3.3.1 Λειτουργικές παράμετροι και απόδοση.....	38
2.3.3.2 Οι επιπτώσεις την ανόργανης ύλης του καυσίμου στην λειτουργία της κλίνης.....	40
2.3.3.3 Μέθοδοι ελέγχου για τη μείωση των προβλημάτων που συνδέονται με την ανόργανη ύλη του καυσίμου.....	44

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	49
3.1 Φάσεις πειραματικής διαδικασίας.....	49
3.2 Προέλευση δειγμάτων - προετοιμασία - χημικός χαρακτηρισμός	51

.....	
3.3 Εκχύλιση δειγμάτων.....	59
3.4 Πρόσθετα υλικά.....	60
3.5 Σύστημα ρευστοποιημένης κλίνης.....	60
3.5.1 Σχεδιασμός αντιδραστήρα.....	60
3.5.2 Υπολογισμός παραμέτρων λειτουργίας.....	63
3.5.3 Μεθοδολογία εκτέλεσης των δοκιμών.....	73
3.6 Ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις τέφρας.....	74
3.6.1 Χημική ανάλυση.....	74
3.6.2 Ορυκτολογική ανάλυση.....	79
3.6.3 Ανάλυση με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας.....	80
3.7 Δείκτες επικαθίσεων, επισκωρώσεων και συσσωματώσεων.....	81

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ.....	84
4.1 Χημικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων.....	84
4.2 Χημική και ορυκτολογική σύσταση ιπτάμενης τέφρας μη εκχυλισμένων μιγμάτων λιγνίτη-βιομάζας.....	85
4.3 Επίδραση της τεχνικής της εκχύλισης στη σύσταση της ιπτάμενης τέφρας.....	91
4.3.1 Τάση για επικαθίσεις.....	91
4.3.2 Χημική, ορυκτολογική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας των εκχυλισμένων μιγμάτων.....	93
4.4 Ο ρόλος των πρόσθετων υλικών στη σύσταση της ιπτάμενης τέφρας των μιγμάτων.....	96
4.4.1 Χημική και ορυκτολογική σύσταση της τέφρας των μιγμάτων.....	96

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ..... 114

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ..... 117

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 121

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στον σύγχρονο ανεπτυγμένο κόσμο, ο βαθμός εκβιομηχάνισης βρίσκεται σε επίπεδο υψηλότερο από ποτέ, και βαίνει ολοένα αυξανόμενος. Η βιομηχανική αυτή εξέλιξη, συντελέστηκε στηριζόμενη κατά κύριο λόγο στα ορυκτά καύσιμα. Οι ενεργειακές απαιτήσεις όμως των σύγχρονων κοινωνιών αυξάνονται διαρκώς, κι αυτό σε συνδυασμό με την αύξηση του ανθρώπινου πληθυσμού, εξελίσσεται σε ένα ανησυχητικό μελλοντικό πρόβλημα, καθώς τα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων αρχίζουν να εξαντλούνται, ενώ ταυτόχρονα αρχίζουν να δημιουργούνται σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα. Ως εκ τούτου, μελετώνται πλέον εναλλακτικές πηγές ενέργειας, των οποίων η χρήση αφενός δεν θα έχει ένα χρονικό ορίζοντα λήξης και αφετέρου θα είναι πιο φιλικές προς το περιβάλλον. Τέτοιες είναι οι λεγόμενες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και είναι η ηλιακή ενέργεια, η αιολική, η υδροηλεκτρική, και η χρήση βιομάζας ως καύσιμο.

Η περίπτωση της βιομάζας παρουσιάζει πολλά θετικά στοιχεία, καθώς η ανάκτησή της περιεχόμενης ενέργειας γίνεται με χρήση υπαρχόντων τεχνολογιών, μειώνοντας την εξάρτηση της χώρας από συμβατικούς ενεργειακούς πόρους και ταυτόχρονα την ρύπανση του περιβάλλοντος από CO₂ και άλλες εκπομπές αερίων. Ειδικότερα, η περίπτωση της σύνκαυσης βιομάζας-λιγνίτη σε υπάρχοντες σταθμούς που χρησιμοποιούν λιγνίτη, βοηθά αφενός να παραταθεί η διάρκεια ζωής των λιγνιτικών αποθεμάτων, αφετέρου να ξεπεραστεί το πρόβλημα της εποχικότητας που χαρακτηρίζει την βιομάζα. Δηλαδή ανάλογα με την διαθεσιμότητα της βιομάζας κάθε εποχή του χρόνου, μπορεί να αυξομειώνεται το ποσοστό συμμετοχής της στο καύσιμο μίγμα.

Οι κλίβανοι τύπου ρευστοποιημένης κλίνης αποτελούν ένα από τους πιο πρόσφατους και εξελιγμένους τύπους κλιβάνων και είναι από τους πλέον κατάλληλους για την καύση της βιομάζας, διότι απαιτούν ελάχιστες έως και καθόλου μετατροπές, προκειμένου να συμπεριληφθεί ένα ποσοστό βιομάζας μαζί με τους γαιάνθρακες, στο καύσιμο μίγμα. Παρ'όλα αυτά, επειδή οι περισσότεροι σταθμοί παραγωγής είναι προσαρμοσμένοι και δοκιμασμένοι να λειτουργούν με γαιάνθρακες, η προσθήκη βιομάζας, ενδέχεται, λόγω

της διαφορετικής χημικής της σύστασης, να προκαλέσει ορισμένα προβλήματα στα συστήματα καύσης.

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που προκύπτουν από τη θερμική αξιοποίηση της βιομάζας είναι οι έντονες εναποθέσεις που προκαλεί σε σύγχρονα συστήματα καύσης, όπως στις ρευστοποιημένες κλίνες, σαν αποτέλεσμα της ανόργανης ύλης που περιέχει, και ειδικότερα του υψηλού ποσοστού των αλκαλίων.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση, με διάφορες μεθόδους, της επίλυσης των προαναφερθέντων προβλημάτων κατά την καύση μιγμάτων βιομάζας και λιγνίτη. Η απομάκρυνση των στοιχείων που προκαλούν εναποθέσεις αποπειράθηκε με τη μέθοδο της εκχύλισης με νερό, καθώς και με την προσθήκη διαφόρων υλικών στο καύσιμο μίγμα.

Στις τέφρες των μιγμάτων λιγνίτη και βιομάζας έγιναν ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις, ενώ σε ορισμένα μίγματα έγινε και παρατήρηση της μορφολογίας της τέφρας του πυθμένα. Μέσω των αναλύσεων αυτών μελετήθηκε κατά πόσο οι εφαρμοσθείσες μέθοδοι είχαν το επιθυμητό αποτέλεσμα, δηλαδή να μειώσουν τις πιθανότητες εμφάνισης των ανεπιθύμητων αυτών φαινομένων, δηλαδή επικαθίσεων, επισκωρίσεων και συσσωματώσεων, που δυσχεραίνουν την λειτουργία του καυστήρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Λιγνίτης-Η κύρια πηγή ενέργειας στην Ελλάδα

2.1.1. Ο ρόλος των ελληνικών λιγνιτών στο ενεργειακό ισοζύγιο της χώρας.

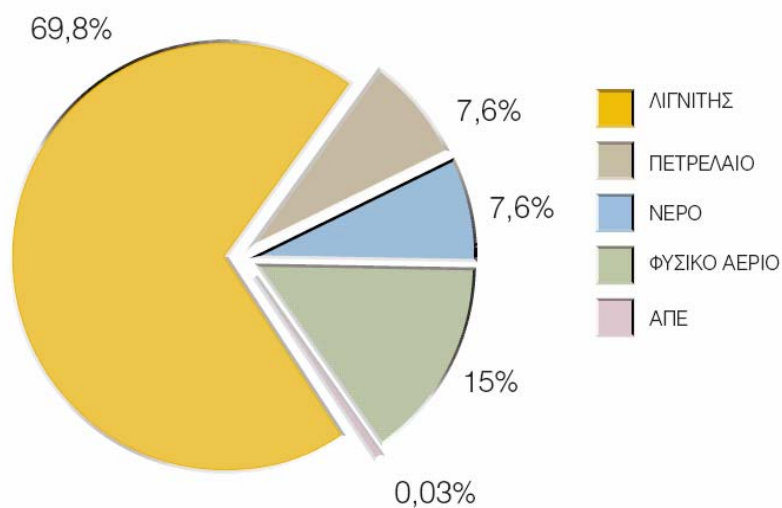
Η Ελλάδα διαθέτει σημαντικά κοιτάσματα φτωχών στερεών καυσίμων, όπως είναι ο λιγνίτης και η τύρφη. Η μέχρι σήμερα αξιοποίηση των λιγνιτικών κοιτασμάτων έχει συμβάλει αποφασιστικά στην ενεργειακή ανάπτυξη της χώρας μας.

Η Ελλάδα εισάγει ενέργεια ίση με το 70% των συνολικών ενεργειακών αναγκών. Το υπόλοιπο 30% που αντιστοιχεί στην εγχώρια παραγωγή βασίζεται σχεδόν αποκλειστικά στους λιγνίτες. Η συμμετοχή των λιγνιτικών μονάδων στην παραχθείσα ενέργεια από το διασυνδεδεμένο δίκτυο της ΔΕΗ κυμάνθηκε μεταξύ 70% - 77% κατά την τελευταία 5ετία, με μέγιστη τιμή της παραγωγής 32.100 GWh, η οποία σημειώθηκε το έτος 2001.

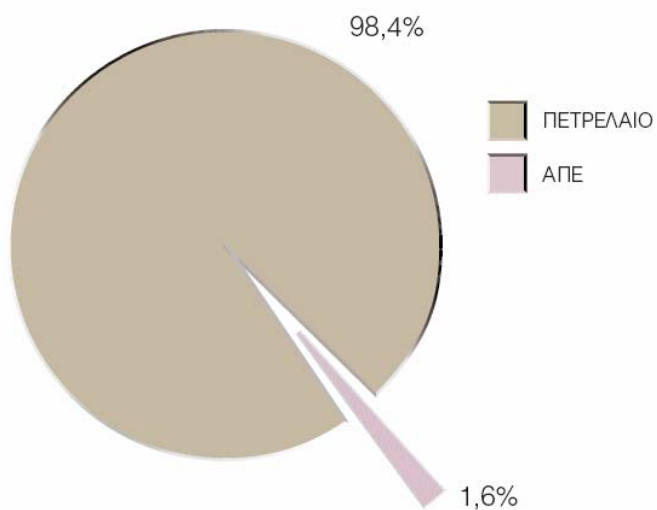
Από την παραγωγή αυτή, που αποτελεί και το ρεκόρ παραγωγής από συστάσεως των μονάδων, 26.790 GWh παρήχθησαν από τις λιγνιτικές μονάδες του Ενεργειακού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας (Καβουρίδης-Παυλουδάκης, 2004).

Η συμμετοχή των διαφόρων ειδών ενέργειας στην συνολική παραγωγή της χώρας για την τριετία 2000-2002, φαίνεται στο Σχήμα 2.1, ενώ η εξέλιξη της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ανά τύπο καυσίμου, για την χρονική περίοδο 1970-2001 παρίσταται στο Διάγραμμα 2.1.

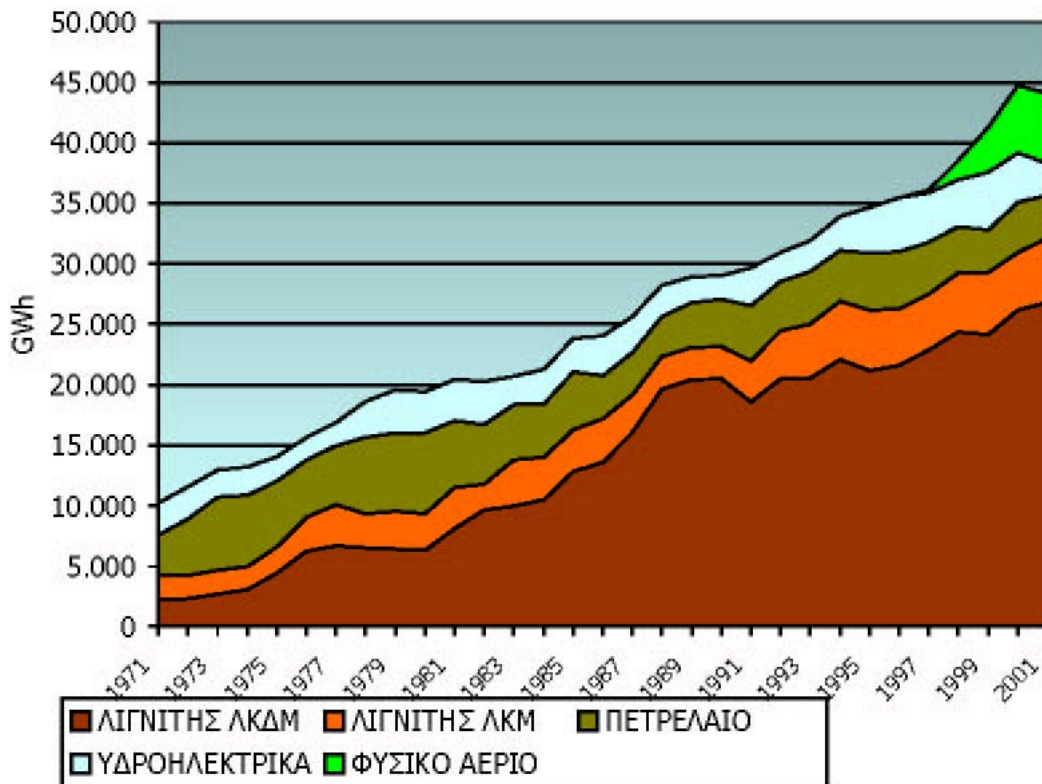
**Ποσοστό παραγωγής στο διασυνδεδεμένο
σύστημα ανά τύπο καυσίμου**



**Ποσοστό παραγωγής στα μη διασυνδεδεμένα
νησιά ανά τύπο καυσίμου**



Σχήμα 2.1: Ποσοστά παραγωγής διαφόρων πηγών ενέργειας στο διασυνδεδεμένο και μη ενεργειακό δίκτυο, την περίοδο 2000-2002 (ΔΕΗ, 2003).

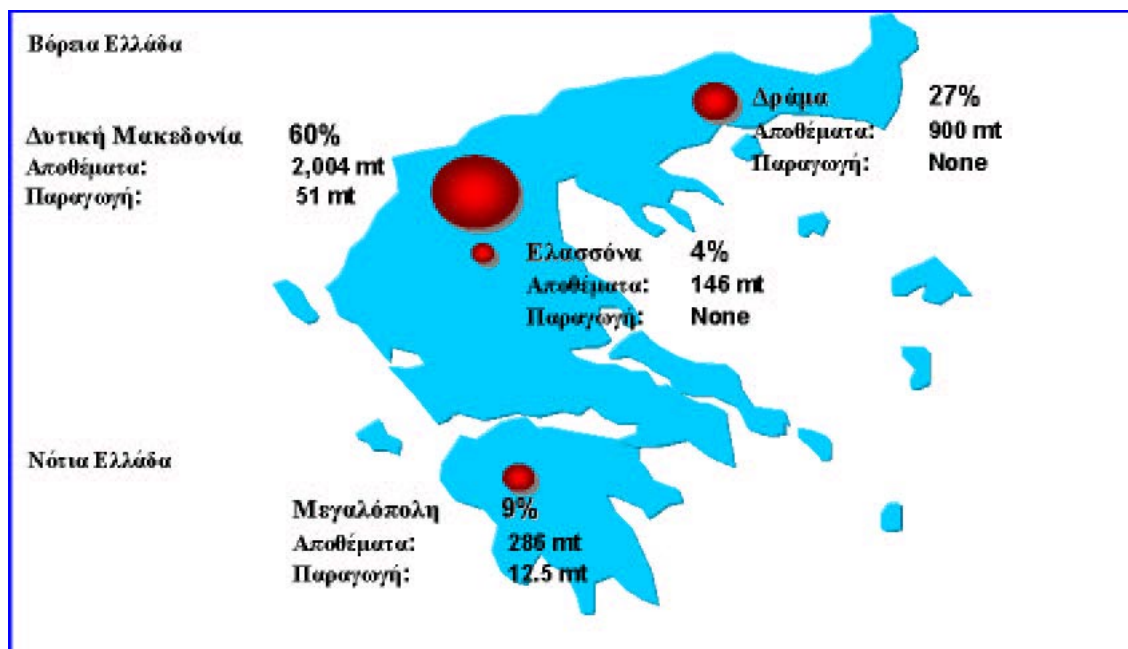


Διάγραμμα 2.1: Εξέλιξη της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ανά τύπο καυσίμου, για την χρονική περίοδο 1970-2001(Καβουρίδης-Παυλουδάκης, 2004).

Η κατανομή των λιγνιτικών αποθεμάτων στη χώρα μας δίνεται στο χάρτη του Σχήματος 2.2. Στο χάρτη αυτό δεν δίνονται τα αποθέματα των μικρών και μεγάλων κοιτασμάτων τύρφης, στα οποία περιλαμβάνεται και το τεράστιο κοίτασμα τύρφης και τυρφολιγνίτη των Φιλίππων με αποθέματα 4,3 δις κυβικών μέτρων.

Με τα σημερινά τεχνολογικά και οικονομικά δεδομένα και με βάση τις μέχρι σήμερα κοιτασματολογικές έρευνες, τα εναπομείναντα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα λιγνίτη ανέρχονται σε 3.485 εκ. τον. (01.01.2002), οι οποίοι ισοδυναμούν με 500 εκ. τον. πετρελαίου και έχουν σημερινή αξία περίπου 245 δις\$.

Μέχρι σήμερα από τα Ορυχεία της ΔΕΗ έχουν εξορυχθεί 1.235 εκ. τον. λιγνίτη (954 εκ. τον. από τα ορυχεία Δυτικής Μακεδονίας και 259 από τα ορυχεία Μεγαλόπολης και



Σχήμα 2.2: Κατανομή των λιγνιτικών αποθεμάτων(Καβουρίδης-Παυλουδάκης, 2004).

18,6 εκ. τον. από τα ορυχεία Αλιβερίου). Η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί στο 25% των αρχικών εκμεταλλεύσιμων αποθεμάτων.

Όπως προκύπτει και από τα στοιχεία του χάρτη, στη Δυτική Μακεδονία, συγκεκριμένα στην τεκτονική τάφρο που αναπτύσσεται στον άξονα Φλώρινα - Πτολεμαΐδα - Κοζάνη – Ελασσόνα, είναι συγκεντρωμένο το μεγαλύτερο λιγνιτικό δυναμικό της χώρας μας, το οποίο αποτελεί το 64% του συνολικού αποθέματος.

Άλλες περιοχές που διαθέτουν αξιόλογα λιγνιτικά κοιτάσματα είναι οι εξής:

- Η λεκάνη Μεγαλόπολης, στην οποία έχουν εντοπισθεί αξιόλογα κοιτάσματα φτωχού λιγνίτη της τάξεως των 500 εκ. τον. Τα εναπομείναντα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα ανέρχονται σε 280 εκ. τον. (01.01.2002).

- Η ευρύτερη περιοχή της Δράμας στην Ανατολική Μακεδονία, με εκμεταλλεύσιμο απόθεμα 900 εκ., σχέση εκμετάλλευσης $6,9:1 \text{ m}^3$: τον. και θερμογόνο δύναμη 1.030 kcal/ kg.

- Η περιοχή Ελασσόνας στη Θεσσαλία, με εκμεταλλεύσιμο απόθεμα 150 εκ. τον., σχέση εκμετάλλευσης $4,3:1 \text{ m}^3$: τον. και θερμογόνο δύναμη 2.050 kcal/kg.

Τα εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα της χώρας μας ανήκουν στην κατηγορία των φτωχών

στερεών καυσίμων. Η κατώτερη θερμογόνο δύναμη του εξορυσσόμενου λιγνίτη κυμαίνεται από 900 kcal/kg (Μεγαλόπολη) μέχρι 2.300 kcal/kg (Φλώρινα).

Η συστηματική εκμετάλλευση του λιγνίτη για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας άρχισε από το υπόγειο λιγνιτωρυχείο Αλιβερίου το 1951.

Η προσπάθεια, σε μεγάλη κλίμακα, συνεχίστηκε με το επιφανειακό λιγνιτωρυχείο της ΛΙΠΤΟΛ στη λεκάνη Πτολεμαΐδας το 1955.

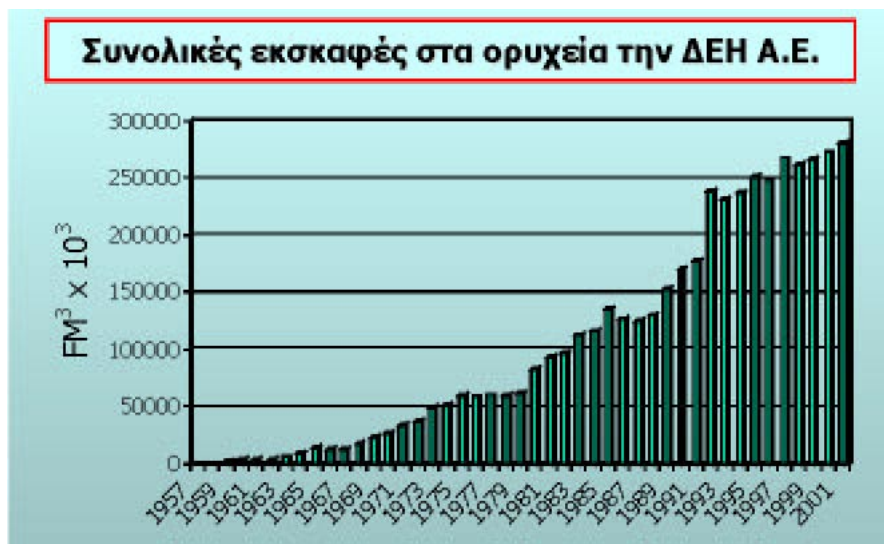
Λόγω της σπουδαιότητας που διαφάνηκε ότι θα έχει ο λιγνίτης Πτολεμαΐδας για την ενεργειακή ανάπτυξη της χώρας μας, οι μετοχές της ΛΙΠΤΟΛ που ανήκαν στο συγκρότημα ΜΠΟΔΟΣΑΚΗ περιήλθαν το 1959 στη ΔΕΗ (90%) και στην Εθνική Τράπεζα (10%). Το 1975 αποφασίσθηκε, με νομοθετική ρύθμιση, η πλήρης ενσωμάτωση της ΛΙΠΤΟΛ στη ΔΕΗ.

Το 1969 η ΔΕΗ ολοκλήρωσε την ενεργειακή αξιοποίηση πολύ φτωχού λιγνίτη με τη δημιουργία ενεργειακού κέντρου στη Μεγαλόπολη (ΛΚΜ). Το κοιτάσμα Μεγαλόπολης αποτελεί ιδιαίτερη περίπτωση σε παγκόσμιο επίπεδο, αφού σε αυτό εξορύσσεται ο φτωχότερος λιγνίτης που χρησιμοποιείται για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

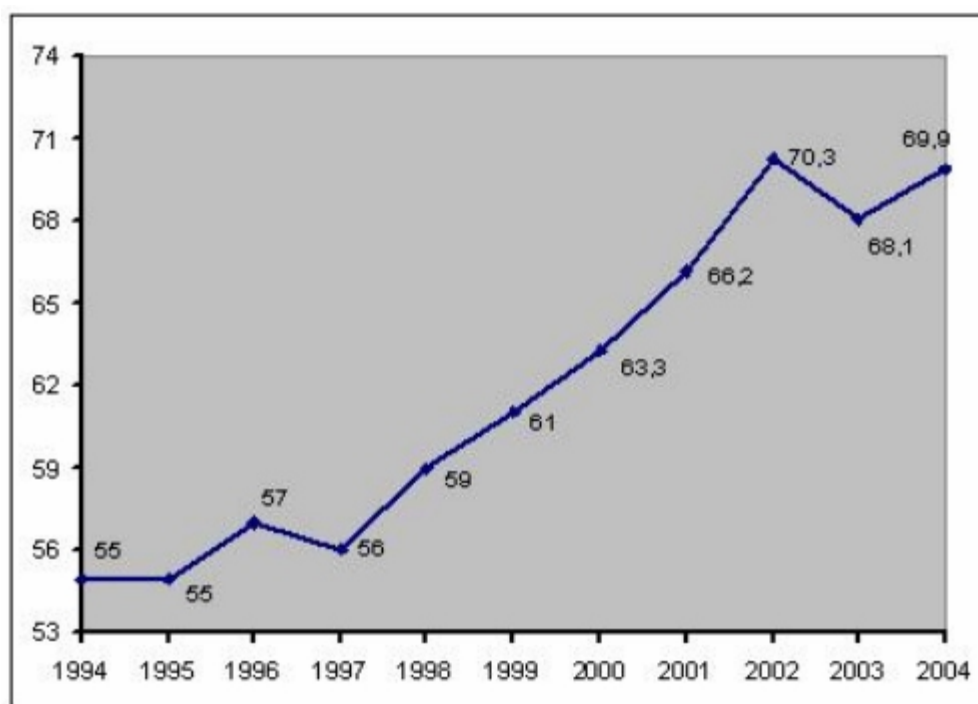
Το 2002 τα λιγνιτωρυχεία της ΔΕΗ έφτασαν ετήσιο ρυθμό παραγωγής 68 εκ. τον. Λιγνίτη και συνολικές εκσκαφές 314 εκ. m³. Η παραγωγή αυτή κατατάσσει την Ελλάδα 2η λιγνιτοπαραγωγό χώρα στην Ευρωπαϊκή Ένωση και 5η σ' όλο τον κόσμο (Καβουρίδης-Παυλουδάκης, 2004).

Η παραγωγή λιγνίτη από τα Ορυχεία της Δυτικής Μακεδονίας καλύπτει πάνω από το 79% της συνολικής παραγωγής λιγνίτη της ΔΕΗ.

Η ραγδαία ανάπτυξη των λιγνιτωρυχείων της ΔΕΗ, και ειδικότερα αυτών της Δυτικής Μακεδονίας, και τα εντυπωσιακά αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν διαχρονικά, φαίνονται παραστατικά στα Διαγράμματα 2.2 και 2.3, που δίνουν την απαρχής εξέλιξη των συνολικών εκσκαφών και της παραγωγής λιγνίτη.



Διάγραμμα 2.2: Εξέλιξη των συνολικών εκσκαφών από την έναρξη της εκμετάλλευσης των ορυχείων μέχρι σήμερα (Καβουρίδης-Παυλουδάκης, 2004).



Διάγραμμα 2.3: Εξέλιξη της παραγωγής λιγνίτη από την έναρξη της εκμετάλλευσης των ορυχείων μέχρι σήμερα (Καβουρίδης-Παυλουδάκης, 2004).

Τα εναπομείναντα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα λιγνίτη επαρκούν να τροφοδοτήσουν τις εγκατεστημένες μονάδες για 45 ακόμη χρόνια στη Δυτική Μακεδονία και για 25 ακόμη χρόνια στη Μεγαλόπολη. Η παραγωγή ενέργειας από λιγνίτη βαίνει αυξανόμενη σε απόλυτους αριθμούς, αλλά μειούμενη ως ποσοστό της συνολικής

παραγωγής. Είναι λοιπόν βέβαιο ότι θα εξακολουθήσει να αποτελεί την βασικότερη πηγή ενέργειας για την χώρα μας τις επρχόμενες δεκαετίες (Καβουρίδης-Παυλουδάκης, 2004).

2.1.2. Η σημασία της ποιότητας των ελληνικών λιγνιτών στην λειτουργία των Α.Η.Σ.

Διακρίνουμε μια σειρά από χαρακτηριστικά των λιγνιτών που επηρεάζουν την καύση τους στους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς:

- **Υγρασία:** Το ποσοστό υγρασίας των ελληνικών λιγνιτών είναι αρκετά υψηλό (56 έως 62%), με αποτέλεσμα την μειωμένη ικανότητα διακίνησης και απόδοσης της καύσης. Απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος ξήρανσης στους μύλους ανακυκλοφορίας, οπότε μειώνεται και η απόδοση τους.
- **Τέφρα:** Η ύπαρξη υψηλού ποσοστού τέφρας δημιουργεί μια σειρά από προβλήματα. Αφενός αυξάνει το κόστος εξόρυξης και διακίνησης και αφετέρου επιβαρύνει τις εγκαταστάσεις πρόθραυσης και άλεσης. Επίσης, απαιτείται υψηλή λεπτότητα άλεσης προκειμένου να έχουμε αποδοτική καύση. Εκτός αυτού, η τέφρα απάγει θερμότητα από τις εστίες καύσης, συμπαρασύρει άκαυστα σωματίδια προς τη βάση της εστίας και προκαλεί τοπικές επικαθίσεις στους κλιβάνους και στους εναλλάκτες θερμότητας. Τα πτητικά συστατικά της διαβρώνουν τους λέβητες καύσης. Τέλος, η ανόργανη ύλη επιβαρύνει το περιβάλλον, λόγω της εκπομπής ιπτάμενης τέφρας και αερίων ρύπων.
- **Πτητική ύλη:** Είναι το μέρος των λιγνιτών που απελευθερώνεται κατά την θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες (εκτός της υγρασίας), απουσία αέρα υπο μορφή ατμού ή αερίου, αναλόγως των συνθηκών. Η παρουσία αυτών των πτητικών συστατικών συμβάλλει στην έναρξη της καύσης στους λέβητες και στην ταχύτερη ανάφλεξη σε χαμηλές θερμοκρασίες κατά την διεργασία της καύσης.
- **Μόνιμος άνθρακας:** Είναι η οργανική μη πτητική ύλη, που αποτελεί την κύρια μάζα του λιγνίτη. Μαζί με την πτητική ύλη, αποτελούν τα δύο συστατικά που αποδίδουν θερμική ενέργεια.

2.2 Η αγροτική βιομάζα ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας

Ως ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) θεωρούνται η ηλιακή ακτινοβολία, η αιολική ενέργεια, η γεωθερμική ενέργεια, η ενέργεια που προκύπτει από αξιοποίηση της ροής του νερού (υδροηλεκτρικά έργα, αξιοποίηση παλιρροιών) και η βιομάζα.

Η βιομάζα εντάσσεται στις ΑΠΕ, λόγω του ότι θεωρείται ουδέτερη ως προς την εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) στην ατμόσφαιρα. Αυτό συμβαίνει γιατί οι εκπομπές που εκλύονται κατά την καύση βιομάζας, με προϋπόθεση την καλή καύση, εξισοροπούνται από το CO_2 που καταναλώνουν τα φυτά κατά την περίοδο της ανάπτυξης τους.

Σήμερα, η βιομάζα συνεισφέρει με ποσοστό 6% στην ενεργειακή κατανάλωση του πλανήτη, κυρίως όμως με διεργασίες καύσης μικρής απόδοσης μη ελεγχόμενες, οι οποίες έχουν να κάνουν με οικιακή χρήση και συνοδεύονται από περιβαλλοντολογικές επιπτώσεις (Jenkins, 1998).

Η καύσιμη βιομάζα διαιρείται σε 4 κατηγορίες, αυτή των γεωργικών και δασικών προϊόντων, αυτή των αποβλήτων της τροφικής διαδικασίας, αυτή των πολφών και χαρτιού, καθώς και αυτή των αστικών και άλλων αποβλήτων. Συγκεκριμένα, η κατηγορία των γεωργικών και δασικών προϊόντων περιλαμβάνει την τύρφη, υπολείμματα ξύλου και φλούδες, πριονίδι, φλοιούς ριζιού, υπολείμματα βαμβακοκαλλιεργειών, φλοιούς καρύδας, ελαιοπυρήνα και υπολείμματα από χρήση φοινίκων. Η κατηγορία των αποβλήτων της τροφικής διαδικασίας περιλαμβάνει υπολείμματα ψιλοκομμένου καφέ και τσαγιού, πολυχρησιμοποιημένα επιστρώματα φίλτρων, λασπώδη υπολείμματα και υπολείμματα λαχανικών. Η κατηγορία πολφών και χαρτιού περιλαμβάνει πολφούς από υπολείμματα επεξεργασίας οινοπνευματωδών ποτών και λασπώδη υπολείμματα αρχικών καθαρισμών. Τέλος, η κατηγορία των αστικών και άλλων αποβλήτων περιλαμβάνει λασπώδεις ακαθαρσίες υπονόμων, ακατέργαστα απορρίματα, απορριπτόμενους τύπους άλλων καυσίμων και εργοστασιακά απόβλητα βιομάζας (La Nauze, 1986).

Οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από καύση βιομάζας θεωρείται ότι έχουν πλεονεκτική θέση σε ενεργειακά και περιβαλλοντολογικά θέματα, σε πολλές περιοχές του κόσμου. Τυπικά πρόκειται για μικρούς σταθμούς μικρότερων των 50 MW, οι οποίοι βασίζονται σε ντόπιες ποσότητες καυσίμου. Χαρακτηριστικές αποδόσεις καυστήρων

ρευστοποιημένης κλίνης που χρησιμοποιούν βιομάζα ανέρχονται στο 23%, με διαθεσιμότητα πάνω από 90% (Baxter, 1998).

Η χρήση της αγροτικής βιομάζας ως μέσο παραγωγής ενέργειας παρουσιάζει σαφή πλεονεκτήματα, αλλά και μερικά μειονεκτήματα.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρήση βιομάζας ως μέσο παραγωγής ενέργειας είναι:

- Περιορισμός εκπομπών αερίων που επιταχύνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου, μια και το CO₂ θεωρείται κύριος υπαίτιος του φαινομένου αυτού.
- Αποφυγή της επιβάρυνσης της ατμόσφαιρας με διοξείδιο του θείου (SO₂) που παράγεται κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων, μια και η βιομάζα ως καύσιμο περιέχει εξαιρετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο(S).
- Χαμηλό ποσοστό τέφρας, σε σύγκριση με τους γαιάνθρακες.
- Καταστροφή των επικίνδυνων και παθογόνων συστατικών, μέσω της θερμικής επεξεργασίας και ταυτόχρονα σημαντική και γρήγορη μείωση της μάζας και του όγκου των αποβλήτων που συνοδεύεται με ανάκτηση ενέργειας.
- Μείωση της ενεργειακής εξάρτησης από τρίτες χώρες, λόγω της εισαγωγής καυσίμων.
- Εξοικονόμηση συναλλάγματος.
- Εξασφάλιση ενέργειας και συγκράτηση των αγροτικών πληθυσμών, πλεονέκτημα ιδιαίτερα χρήσιμο σε μια περίοδο κατα την οποία το φαινόμενο της ανεργίας είναι ιδιαίτερα έντονο.
- Εφικτή χρήση της χρησιμοποιώντας τις σημερινές τεχνολογικές δυνατότητες.
- Επίλυση του προβλήματος των γεωργικών πλεονασμάτων (χώρος εναπόθεσης, ανοικτή καύση) με την χρήση ενεργειακών καλλιεργειών.

Από την άλλη πλευρά,τα μειονεκτήματα από τη χρησιμοποίηση της αγροτικής βιομάζας για παραγωγή ενέργειας είναι:

- Μεγάλος όγκος και υψηλή περιεκτικότητα υγρασίας ανά μονάδα παραγόμενης ενέργειας.
- Δυσκολία στη συλλογή, μεταφορά, μεταποίηση και αποθήκευση σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα

- Υψηλότερο κόστος εγκαταστάσεων αξιοποίησης, σε σχέση με το αντίστοιχο των συμβατικών πηγών ενέργειας.
- Μεγάλη διασπορά και εποχιακή παραγωγή.
- Εξάρτηση από απρόβλεπτες συνθήκες όπως οι καιρικές.
- Χαμηλή έως μέτρια απόδοση μετατροπής.
- Δέσμευση μεγάλων εδαφικών εκτάσεων.
- Σχετικά υψηλό κόστος παραγόμενης ενέργειας, σύμφωνα με τα σημερινά δεδομένα.
- Εκπομπή πτητικών βαρέων μετάλλων όπως μόλυβδος(Pb), υδράργυρος(Hg), κάδμιο(Cd), και χρώμιο(Cr) με τη μορφή αερίων ή λεπτών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα κατά την καύση. Τα μη πτητικά τοξικά μέταλλα απελευθερώνονται με την τέφρα και απαιτείται ασφαλής εναπόθεση.

2.2.1 Ενεργειακό δυναμικό και διαθεσιμότητα

Η βιομάζα υπό μορφή αγροτικών υπολειμμάτων αποτελεί μια σημαντική ενεργειακή πηγή, η οποία μπορεί να έχει σημαντική απήχηση στη βιώσιμη ανάπτυξη της Ελλάδας. Τα σημαντικότερα αγροτικά υπολείμματα που βρίσκονται στον Ελληνικό χώρο αποτελούνται κυρίως από άχυρο, φλοιούς ρυζιού, στελέχη (κοτσάνια) από φυτείες βαμβακιού, καλαμποκιού και καπνού, κουκούτσια ροδάκινου και πυρηνόξυλο.

Η ενεργειακή εκμετάλλευση των υπολειμμάτων αυτών, αν και αποτελούν υλικά με μεγάλο ενεργειακό δυναμικό, γίνεται μόνο σε ένα μικρό ποσοστό της παραγόμενης ποσότητας. Το διαθέσιμο δυναμικό της Ελλάδας σε βιομάζα είναι αρκετό στο να συμβάλει κατά ένα μεγάλο ποσοστό στις ενεργειακές απαιτήσεις του βιομηχανικού και όχι μόνο τομέα. Σωστή διαχείριση και εκμετάλλευση του δυναμικού αυτού, θα μπορούσε να οδηγήσει σε κερδοφόρες διεργασίες και στον τομέα της γεωργίας.

Τα είδη της βιομάζας, τα οποία θα μπορούσαν να εκμεταλλευτούν σε εθνικό επίπεδο είναι (Koroneos, 2000):

- Βιομάζα που προκύπτει από καλλιέργεια και επεξεργασία βαμβακιού: Λόγω καλλιέργειας βαμβακιού στην Ελλάδα καταλαμβάνονται 4.000.000 στρέμματα,

από τα οποία παράγονται ετησίως 1.200.000 τόνοι βαμβάκι. Από τη διεργασία αυτή προκύπτουν 120.000 τόνοι αγροτικού υπολείμματος, το οποίο αντιστοιχεί σε 42.000 τόνους ισοδύναμου πετρελαίου. Εκτός αυτού, υπολείμματα παράγονται κατά τη συλλογή του βαμβακιού, τα οποία ανέρχονται σε 350 kg/km² και τα οποία χαρακτηρίζονται από ένα θερμικό περιεχόμενο 3.400 kcal/kg. Η ετήσια παραγωγή των υπολειμμάτων αυτών φτάνει τους 1.400.000 τόνους, μια ποσότητα που ισοδυναμεί με 408.000 τόνους ισοδύναμου πετρελαίου.

- Υπολείμματα ελιάς: Τα στερεά που περιέχονται στα υγρά απόβλητα κατά τη διεργασία παραγωγής ελαιολάδου αντιστοιχούν στο 12% της σοδειάς. Η ενέργεια η οποία μπορεί να ανακτηθεί από αυτά ετησίως, εκτιμάται σε 100.000 τόνους ισοδύναμου πετρελαίου, χωρίς να υπολογίζεται η ποσότητα που χρησιμοποιείται για άλλες χρήσεις.
- Βιομάζα από καλαμπόκι: Η καλλιέργεια του καλαμποκιού λαμβάνει χώρα σε 2.000.000 στρέμματα και παράγονται 1200 – 1500 kg/στρέμμα ετησίως. Θεωρητικά, η ετήσια καύση των υπολειμμάτων που προκύπτουν ισοδυναμεί με 800.000 τόνους ισοδύναμου πετρελαίου.
- Βιομάζα από ρύζι: Ρύζι καλλιεργείται στην Ελλάδα σε έκταση 250.000 στρέμματα, δίνοντας ετησίως ποσότητα ρυζιού 700 kg/km². Κατά τη διεργασία αυτή παράγονται 35.000 τόνοι υπολειμμάτων, που ισοδυναμούν με 10.000 τόνους ισοδύναμου πετρελαίου.

2.2.2. Δυναμικό γεωργικών υπολειμμάτων στην Κρήτη

Τα κύρια γεωργικά υποπροϊόντα της Κρήτης, προέρχονται από την καλλιέργεια και επεξεργασία της ελιάς, καθώς και από την παραγωγή του ελαιολάδου. Σημαντικές επίσης ποσότητες γεωργικών υπολειμμάτων παράγονται από την καλλιέργεια των αμπελώνων και την επεξεργασία των σταφυλιών για την παραγωγή κρασιού, όπως επίσης από την καλλιέργεια των εσπεριδοειδών και την επεξεργασία τους για την παραγωγή χυμού

(χυμοποίηση). Τα λαχανικά, αν και καλλιεργούνται σε σχετικά μεγάλες εκτάσεις στην Κρήτη, δεν αφήνουν σημαντικές ποσότητες υπολειμμάτων (Λυριντζής 1995).

Τα υποπροϊόντα από την καλλιέργεια της ελιάς είναι το πυρηνόξυλο, τα λιοφύλλα, τα λιόζουμα και τα κλαδοδέματα των ελαιοδέντρων. Το πυρηνόξυλο χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ενέργειας στα πυρηνελαιουργεία και σε κατοικίες, τα λιοφύλλα κυρίως ως ζωοτροφές και λίπασμα στις καλλιέργειες, τα κλαδοδέματα των ελαιοδέντρων κυρίως ως καυσόξυλα, ενώ τα λιόζουμα απορρίπτονται στο περιβάλλον. Τα υποπροϊόντα από την καλλιέργεια των αμπελιών είναι οι βόστρυχοι, οι φλοιοί και τα κουκούτσια των σταφυλιών, καθώς και οι κλιματίδες των αμπελιών. Οι κλιματίδες χρησιμοποιούνται κυρίως για παραγωγή θερμικής ενέργειας (καυσόξυλα), ενώ οι βόστρυχοι, οι φλοιοί και τα κουκούτσια ως γεωργικό λίπασμα. Τα υποπροϊόντα από την καλλιέργεια των εσπεριδοειδών είναι οι φλούδες των πορτοκαλιών, των μανταρινιών και των λεμονιών, καθώς και τα κλαδοδέματα των δέντρων των εσπεριδοειδών. Οι φλούδες των εσπεριδοειδών χρησιμοποιούνται ως ζωοτροφές και βελτιωτικό του εδάφους, ενώ τα κλαδοδέματα ως καυσόξυλα. Η μέση ετήσια παραγωγή φαίνεται στον Πίνακα 2.1

Από όλα τα είδη της βιομάζας της Κρήτης, αυτά με τη μεγαλύτερη σπουδαιότητα ως πηγές ενέργειας είναι το πυρηνόξυλο και η ξυλεία η οποία προέρχεται από την κλάδευση των ελαιοδέντρων, των αμπελιών και των δέντρων των εσπεριδοειδών. Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζεται η συνολική ετήσια παραγωγή θερμικής ενέργειας από την καύση των κύριων γεωργικών υποπροϊόντων της Κρήτης. Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι η συνολική προσδιδόμενη ενέργεια από την καύση των κύριων γεωργικών υποπροϊόντων της Κρήτης ανέρχεται σε $7.822,15 \cdot 10^9$ kcal ή 32.696,59 kJ ετησίως. Η θερμογόνο δύναμη του πετρελαίου είναι περίπου ίση με 10.000 kcal/kg. Αρα η συνολική προσδιδόμενη ενέργεια από την καύση των κύριων γεωργικών υποπροϊόντων της Κρήτης ισοδυναμεί με την ενέργεια που παράγεται από την καύση 782.215 τόνων πετρελαίου.

Πίνακας 2.1: Μέση ετήσια παραγωγή διαφόρων γεωργικών υποπροϊόντων στην Κρήτη
(Εθνική Στατιστική Υπηρεσία της Ελλάδας).

Είδος γεωργικών υποπροϊόντων	Παραγωγή (ton)	Μέσος ρυθμός μεταβολής (ton/year)
Πυρηνόξυλο	103695	+8.553
Λιόφυλλα	21162	+1.746
Λιόζουμα	687770	+56.729
Κλαδοδέματα ελαιοδέντρων	1550723	+57.670
Βόστρυχοι σταφυλιών	7445	-454
Φλοιοί σταφυλιών	5956	-363
Κουκούτσια σταφυλιών	1489	-91
Κληματίδες	175843	-6.468
Φλούδες πορτοκαλιών	33129	-208
Φλούδες μανταρινιών	3675	-71
Φλούδες λεμονιών	3426	-76
Κλαδοδέματα δέντρων εσπεριδοειδών	31534	-201

Πίνακας 2.2:Ετήσια παραγωγή θερμικής ενέργειας από την καύση των κύριων γεωργικών υποπροϊόντων της Κρήτης(Εθνική Στατιστική Υπηρεσία της Ελλάδας).

Υποπριόν	Μέση Κ.Θ.Δ. (cal/g)	Ετήσια παραγωγή (ton)	Παραγωγή θερμικής ενέργειας (10 ⁹ kcal)
Πυρηνόξυλο	4624,1	103.695	479,5
Ξύλα ελαιοδέντρων	4244,7	1.550.723	6582,3
Ξύλα δέντρων εσπεριδοειδών	4075,1	31.534	128,5
Κληματίδες	3593,3	175.843	631,8

2.2.3 Φυσική και χημική σύνθεση

Κάθε είδος αγροτικής βιομάζας έχει συγκεκριμένες ιδιότητες, οι οποίες καθορίζουν την απόδοση της ως καύσιμο σε συστήματα καύσης και αεριοποίησης. Οι σημαντικότερες ιδιότητες που συνδέονται με τη θερμική μετατροπή της βιομάζας είναι:

- Το ποσοστό της υγρασίας,
- Το ποσοστό της τέφρας,
- Το ποσοστό της πτητικής ύλης,
- Η στοιχειακή σύνθεση,
- Η θερμογόνος δύναμη,
- Η πυκνότητα.

Η αναλογία της υγρασίας, της τέφρας και της καύσιμης ύλης στη βιομάζα είναι σημαντική για την αξιολόγηση της ως καύσιμο.

Περιεκτικότητα σε υγρασία

Το ποσοστό της υγρασίας στην αγροτική βιομάζα ορίζεται ως η περιεχόμενη σε αυτή ποσότητα νερού, εκφρασμένη σε ποσοστό στο συνολικό της βάρος. Το ποσοστό αυτό μπορεί να αναφέρεται σε υγρή βάση – ως έχει (wet base), σε ξηρή βάση (dry base) ή σε ξηρή και χωρίς τέφρα βάση (dry-and-ash-free base).

Αν το ποσοστό της υγρασίας καθορίζεται σε υγρή βάση, το βάρος του περιεχόμενου νερού εκφράζεται ως ποσοστό του αθροίσματος του βάρους του νερού, της τέφρας και της καύσιμης ύλης. Αν η περιεκτικότητα σε υγρασία υπολογίζεται σε ξηρή βάση, το βάρος του νερού εκφράζεται ως ποσοστό του αθροίσματος της τέφρας και της καύσιμης ύλης, ενώ αν ο υπολογισμός γίνεται σε ξηρή χωρίς τέφρα βάση, η υγρασία εκφράζεται ως ποσοστό του βάρους της καύσιμης ύλης.

Λόγω του ότι το ποσοστό της υγρασίας επηρεάζει την αξία της βιομάζας ως καύσιμο, η βάση στην οποία μετράται πρέπει να αναφέρεται απαραίτητως. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, λόγω του ότι διάφορα είδη βιομάζας παρουσιάζουν υγρασία (σε

υγρή βάση) σε ποσοστά που κυμαίνονται από λιγότερο από 10% έως 50% - 70% (Quaak, 1999).

Περιεκτικότητα σε τέφρα

Τα περιεχόμενα ανόργανα συστατικά της αγροτικής βιομάζας (τέφρα) μπορούν να εκφραστούν με τον ίδιο τρόπο όπως και για την υγρασία, δηλαδή ως έχει, σε ξηρή βάση καθώς και σε ξηρή χωρίς τέφρα βάση. Συνήθως, όμως, το ποσοστό της τέφρας εκφράζεται σε ξηρή βάση.

Εκτός της περιεκτικότητας, είναι εξίσου σημαντική και η χημική σύνθεση της τέφρας. Η χημική σύνθεση αυτής επηρεάζει τη συμπεριφορά της στην θερμοκρασία που γίνεται η καύση ή η αεριοποίηση τη βιομάζας. Για παράδειγμα, εύτηκτες τέφρες προκαλούν σημαντικά προβλήματα στους αντιδραστήρες καύσης, όπως επικαθίσεις (fouling) και επισκωριώσεις (slagging) ή επηρεάζουν τη λειτουργία του συστήματος προκαλώντας συσσωματώματα (agglomeration) στο αδρανές υλικό αν χρησιμοποιείται ρευστοποιημένη κλίνη (Quaak, 1999).

Ποσοστό πτητικής ύλης

Με τον όρο πτητική ύλη περιγράφεται το συστατικό της βιομάζας το οποίο αποδεσμεύεται με θέρμανση στους 400 °C με 500 °C. Κατά τη θέρμανση, η βιομάζα διαχωρίζεται σε πτητικά αέρια (volatile gases) και στερεό εξανθράκωμα (char).

Ως καύσιμο, η αγροτική βιομάζα χαρακτηρίζεται από αρκετά μεγάλο ποσοστό πτητικής ύλης (έως και 80%), σε αντίθεση με τους γαιάνθρακες (λιγότερο από 20%), όπου η περιεχόμενη πτητική ύλη μειώνεται αυξανόμενου του βαθμού ενανθράκωσης.

Χημική σύνθεση οργανικής ύλης

Η σύσταση της οργανικής ύλης στα διάφορα είδη βιομάζας είναι σχετικά ομοιόμορφη. Τα κύρια συστατικά είναι άνθρακας (C), οξυγόνο (O) και υδρογόνο (H), ενώ σε μικρές ποσότητες συναντούνται άζωτο (N) και θείο (S).

Στον Πίνακα 2.3 δίνονται τα όρια των περιεκτικότητων των στοιχείων αυτών σε ξηρή χωρίς τέφρα βάση.

Πίνακας 2.3 Τυπικά όρια στοιχειακής ανάλυσης βιομάζας (BTG – 1987: Thermochemical conversion of biomass to energy, UNIDO, Vienna)

Στοιχείο	Σύμβολο	Περιεκτικότητα (%)
Ανθρακας	C	44-51
Οξυγόνο	O	5.5-6.7
Υδρογόνο	H	41-50
Αζωτο	N	0.12-0.60
Θείο	S	0.0-0.2

Θερμογόνος δύναμη

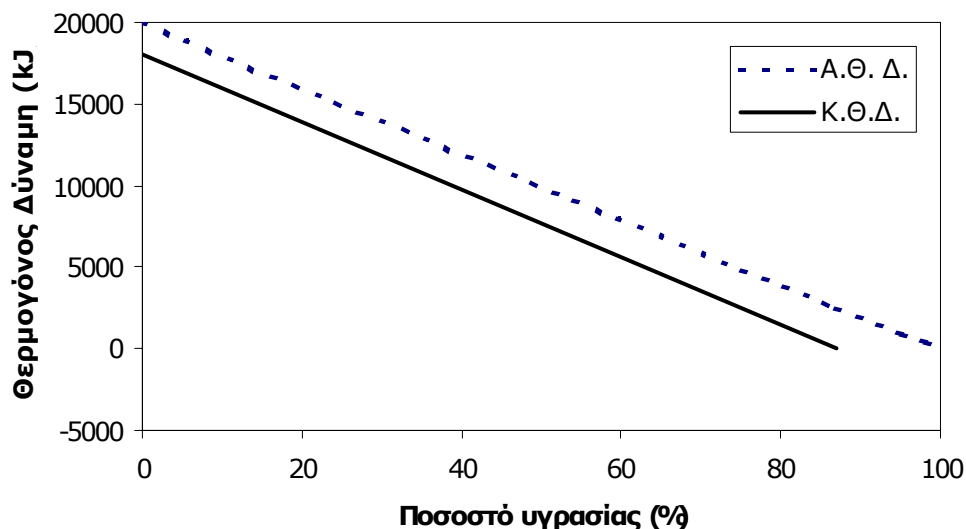
Η θερμογόνος δύναμη ενός καυσίμου αποτελεί ένδειξη της περιεχόμενης ενέργειάς του, υπό μορφή χημικών δεσμών, η οποία και εκλύεται κατά τη καύση.

Η ενέργεια αυτή εκφράζεται σε joule/kg καυσίμου. Η θερμογόνος δύναμη δεν μετράται άμεσα, αλλά αναφορικά σε σχέση με μια κατάσταση. Ανάλογα λοιπόν με το που αναφέρεται, υπάρχουν αντίστοιχες εκφράσεις της θερμογόνου δύναμης. Οι γνωστότερες και πιο συχνά χρησιμοποιούμενες είναι η κατώτερη θερμογόνος δύναμη – Κ.Θ.Δ. (Lower Heating Value – L.H.V.) και η ανώτερη θερμογόνος δύναμη – Α.Θ.Δ. (Higher Heating Value – H.H.V.).

Όσο αφορά στη κατώτερη θερμογόνου δύναμη, αναφέρεται στην αέρια φάση του νερού, αντίστοιχα η ανώτερη θερμογόνος δύναμη αναφέρεται στην υγρή φάση του νερού.

Η βιομάζα πάντα περιέχει κάποια ποσότητα υγρασίας, η οποία απελευθερώνεται ως ατμός κατά τη θέρμανση. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι μέρος της θερμότητας που απελευθερώνεται λόγω χημικών αντιδράσεων στο καύσιμο, απορροφάται από την εξάτμιση. Για το λόγο αυτό, η Κ.Θ.Δ. μειώνεται καθώς αυξάνεται το περιεχόμενο ποσοστό υγρασίας στο καύσιμο. Ένα άλλο γεγονός που συμβάλει στο παραπάνω φαινόμενο είναι το ότι αυξανόμενου του ποσοστού υγρασίας, μειώνεται το ποσοστό (ως έχει) της καύσιμης ύλης, άρα και η Κ.Θ.Δ. που αντιστοιχεί σε δεδομένη ποσότητα καυσίμου (Quaak, 1999).

Στο Διάγραμμα 2.4 απεικονίζεται η σχέση μεταξύ θερμογόνου δύναμης (Κ.Θ.Δ. και Α.Θ.Δ.) και ποσοστού υγρασίας.



Διάγραμμα 2.4 Θερμογόνος δύναμη βιομάζας ως συνάρτηση του περιεχομένου ποσοστού υγρασίας (BTG – 1995)

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, σε ποσοστό υγρασίας (ως έχει) περίπου 87% η Κ.Θ.Δ. θα ήταν μηδέν. Στη πράξη, για να έχουμε ανάφλεξη του καυσίμου και ανάκτηση ενέργειας, το μέγιστο επιτρεπόμενο ποσοστό υγρασίας (ως έχει) δεν πρέπει να ξεπερνά το 55%.

Η μόνη επίδραση του ποσοστού υγρασίας στην Α.Θ.Δ. είναι το ότι μειώνει το ποσοστό της καύσιμης ύλης στο καύσιμο. Η θερμότητα που απαιτείται για την εξάτμιση, ανακτάται πλήρως από την συμπύκνωση των ατμών, όταν τα αέρια της καύσης εξετάζονται στο επίπεδο αναφοράς της Α.Θ.Δ.

Στη πράξη, η θερμογόνος δύναμη δίνεται σε υγρή βάση (ως έχει), σε ξηρή βάση ή ξηρή χωρίς τέφρα βάση. Για όλα τα καύσιμα βιομάζας, η τιμή της Α.Θ.Δ. σε ξηρή χωρίς τέφρα βάση είναι της τάξης των 20.400 kJ/kg ($\pm 5\%$).

Πυκνότητα

Ως πυκνότητα ορίζεται το βάρος του καυσίμου στη μονάδα του όγκου του. Όσο αφορά στη βιομάζα, συνήθως εκφράζεται σε ξηρή βάση ή ως έχει, αναφέροντας όμως παράλληλα και το ποσοστό υγρασίας.

Όπως και στο ποσοστό υγρασίας, η πυκνότητα ενός βιοκαυσίμου διαφέρει αρκετά ανάλογα το είδος του καυσίμου. Έτσι, συναντώνται πυκνότητες της τάξης των 150-200

kg/m³ σε αγροτικά υπολείμματα, όπως άχυρο και δημητριακά ή priονίδια και της τάξης των 600-900 kg/m³ για συμπαγές ξύλο.

Ο συνδυασμός της θερμογόνου δύναμης και της πυκνότητας ενός βιοκαυσίμου καθορίζει την ενεργειακή του πυκνότητα, δηλαδή την ενέργεια που απελευθερώνεται ανά μονάδα όγκου του καυσίμου. Γενικά, οι ενεργειακές πυκνότητες βιοκαυσίμων έχουν τιμές περίπου 1/10 των αντίστοιχων τιμών των ορυκτών καυσίμων, όπως πετρέλαιο ή υψηλής ποιότητας γαιάνθρακα.

Κριτήριο για την επιλογή τόσο της βιομάζας ως καύσιμο, όσο και της τεχνολογίας μετατροπής της σε ενέργεια, αποτελούν η θερμογόνος της δύναμη, καθώς και τα φυσικά (ποσοστό υγρασίας και πυκνότητα), τα χημικά (ποσοστό πτητικής ύλης και τέφρας καθώς και σύσταση αυτής) και τα μορφολογικά (μέγεθος και κατανομή μεγέθους) χαρακτηριστικά αυτής.

Εύκολα καύσιμα, όπως κομάτια ξύλου ή συμπαγές ξύλο μπορούν να χρησιμοποιηθούν από ένα μεγάλο αριθμό διαθέσιμου εξοπλισμού, ενώ δύσκολα καύσιμα όπως φλοιός ρυζιού ή ζαχαροκάλαμο απαιτούν πολύ συγκεκριμένες και πολλές φορές αρκετά δαπανηρές τεχνολογικές λύσεις, είτε όσο αφορά στη τεχνολογία μετατροπής ή στις εγκαταστάσεις προετοιμασίας και εμπλουτισμού του καυσίμου (Quaak, 1999).

Στον Πίνακα 2.4 αναφέρονται διάφορα αγροτικά βιοκαύσιμα που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανική κλίμακα για παραγωγή ενέργειας, καθώς και τα ποσοστά τους σε υγρασία (ως έχει), τέφρα (επί ξηρού) και κατώτερη θερμογόνο δύναμη.

Πίνακας 2.4 Τυπικά χαρακτηριστικά διάφορων βιοκαυσίμων που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανική κλίμακα για παραγωγή ενέργειας (Quaak, 1999)

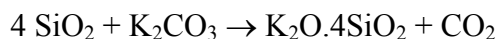
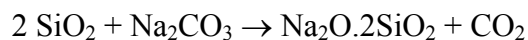
Είδος βιομάζας	Κ.Θ.Δ. (ως έχει) (kJ/kg)	Υγρασία (ως έχει) (%)	Τέφρα (επί ξηρού) (%)
Ζαχαροκάλαμο	7700-8000	40-60	1.7-3.8
Φλοιός κακάο	13000-16000	7-9	7-14
Φλοιός καρύδας	18000	8	4
Φλοιός καφέ	16000	10	0.6
Υπολείμματα βαμβακιού			
<i>Κοτσάνια</i>	16000	10-20	0.1
<i>Υπόλ/μα διεργ/ας</i>	14000	9	12
Καλαμπόκι			
<i>Καρπός</i>	13000-15000	10-20	2
<i>Καλάμι</i>			3-7
Ελαιοφαινόενδρα			
<i>Μίσχοι φρούτων</i>	5000	63	5
<i>Τνες</i>	11000	40	
<i>Φλοιοί</i>	15000	15	
Υπολείμματα (debris)	15000	15	
Τύρφη	9000-15000	13-15	1-20
Φλοιός ρυζιού	14000	9	19
Άχυρο	12000	10	4,4
Ξύλο	8400-17000	10-60	0.25-1.7
Charcoal	25000-32000	1-10	0.5-6

2.2.4 Προβλήματα συνδεόμενα με την καύση

Τα προβλήματα που δημιουργούνται από την παρουσία μεγάλων ποσοτήτων των ανόργανων στοιχείων της τέφρας της βιομάζας περιλαμβάνουν συσσωρεύσεις (agglomeration) στο αδρανές υλικό της κλίνης, επικαθίσεις (fouling), επισκωριώσεις (slagging) και διαβρώσεις των επιφανειών εναλλαγής θερμότητας και των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα (Arvelakis, 1999).

Ως **επισκωριώσεις** περιγράφονται τα φαινόμενα κατά τα οποία οι εναποθέσεις είναι σε μορφή τήγματος ή υψηλού ιξώδους, και ως **επικαθίσεις** οι εναποθέσεις που δημιουργούνται από άκαυστα κομμάτια, τα οποία αρχικά εξαερώθηκαν και εναποτέθηκαν σταδιακά. Οι επισκωριώσεις συχνά απαντώνται σε ζώνες που είναι εκτεθειμένες σε εκπομπή φλόγας (στα θερμότερα σημεία του καυστήρα), ενώ οι επικαθίσεις συναντώνται σε ψυχρότερες περιοχές του κλιβάνου (τμήματα μεταφοράς) (Serggiani, 1999).

Όσο αφορά στις **συσσωρεύσεις**, αυτές λαμβάνουν χώρα όταν σωματίδια της τέφρας της κλίνης μεταβαίνουν στην υγρή φάση, με αποτέλεσμα την προσκόλληση τους σε επιφάνειες της κλίνης ή όταν κολλούν μεταξύ τους σχηματίζοντας συσσωματώματα. Συσσωρεύσεις προκαλούνται όταν αλληλεπιδράσουν βασικά σωματίδια με όξινες επιφάνειες, σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών. Αν η θερμοκρασία των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται είναι χαμηλότερη της θερμοκρασίας της κλίνης, τότε έχουμε την εμφάνιση συσσωρεύσεων. Οι κυριότερες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην περίπτωση μιας ρευστοποιημένης κλίνης είναι:



Οι αντιδράσεις αυτές υποδεικνύουν ότι καλιούχα και νατριούχα άλατα αντιδρούν με το SiO_2 του υλικού της κλίνης, σχηματίζοντας ευτηκτικά μίγματα χαμηλών σημείων τήξης. Σε αντίθεση με τους γαιάνθρακες, τα περισσότερα καύσιμα βιομάζας χαρακτηρίζονται από μικρό ποσοστό παραγόμενης τέφρας και ως εκ τούτου απαιτείται περιοδική πρόσθεση αδρανούς, ώστε να διατηρηθεί το επίπεδο της κλίνης. Σε μεγαλύτερες

συγκεντρώσεις K/Na το σημείο τήξης των ευτηκτικών μιγμάτων είναι της τάξης των 650 με 700°C, αρκετά χαμηλότερο από μια τυπική θερμοκρασία λειτουργίας μιας ρευστοποιημένης κλίνης (Bapat, 1997).

Το μεγαλύτερο πρόβλημα που επιφέρουν οι συσσωρεύσεις είναι η δημιουργία μεγάλων συσσωματωμάτων αδρανούς της κλίνης και τέφρας, που οδηγούν στη απορρευστοποίηση της κλίνης και κατά συνέπεια την διακοπή λειτουργίας του συστήματος καύσης (Baxter, 1998).

Όσο αφορά τις **επικαθίσεις** και **επισκωριώσεις**, τα συστατικά της τέφρας, που σχηματίζονται ως αποτέλεσμα της διαδικασίας καύσης, αντιδρούν με τα ρέοντα αέρια ή μεταξύ τους με ένα πολύπλοκο τρόπο και σχηματίζουν διάφορα προϊόντα, τα οποία μπορεί να βρίσκονται σε υγρή, αέρια ή στερεή φάση. Οι αέριες ή υγρές φάσεις των προϊόντων αυτών σχηματίζουν εναποθέσεις σε ψυχρές επιφάνειες ή στα τοιχώματα του κλιβάνου, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως καθιζήσεις ή σκωριάσεις αντίστοιχα. Πολλοί ερευνητές προσπάθησαν να μελετήσουν τη συμπεριφορά της τέφρας κατά τη δημιουργία σκωρίας ή καθίζησης. Ο Hupa (1989) συμπέρανε ότι ο μηχανισμός σχηματισμού τέφρας διαφέρει ανάλογα με τις συνθήκες καύσης, καθώς και ότι ο σχηματισμός θεϊκών αλκαλίων είναι καθοριστικός στον σχηματισμό των καθιζήσεων (Bapat, 1997).

Σκωρίες πλούσιες σε πυρίτιο σχηματίζονται συχνά στις περιοχές υψηλής θερμοκρασίας του φούρνου, καθώς αλκαλικά και αλκαλικές γαίες αντιδρούν με πυρίτιο ή θείο προς σχηματισμό τήγματος και γυαλιού. Το κύριο μέρος των σκωριών σχηματίζεται και συσσωρεύεται στις εσχάρες. Οι ρέουσες σκωρίες μπορεί να σχηματιστούν στα τοιχώματα και κυρίως σε πυρίμαχους τοίχους με επιφάνειες υψηλών θερμοκρασιών, όπως επίσης και στις επιφάνειες των σωληνώσεων νερού. Σκωρίες στα τοιχώματα συνήθως συναντώνται στην περιοχή της τροφοδοσίας του καυσίμου. Οι μορφές υπό τις οποίες συναντώνται χαρακτηρίζονται ως πετρώδεις, ταινιώδεις, ινώδεις ή μορφές άλλης δομής.

Επικαθίσεις συμβαίνουν σε όλες τις επιφάνειες μεταφοράς θερμότητας, αλλά κυρίως σε σωληνώσεις διασταυρωμένης ροής (cross flow tubes), που αποτελούν διόδους ροής των προϊόντων της καύσης. Τα προβλήματα επικαθίσεων στις επιφάνειες των σωληνώσεων νερού του καυστήρα δεν χαρακτηρίζονται ανησυχητικά, λόγω της δράσης απόξεσης που παρατηρείται από τα σωματίδια της κλίνης. Οι επικαθίσεις στις σωληνώσεις

διασταυρωμένης ροής, θεωρούνται σοβαρότερες από αυτές που συμβαίνουν στις διόδους ροής και στις επιφάνειες των σωληνώσεων νερού. Οι συσκευές διαχωρισμού των σωματιδίων, όπως οι κυκλώνες, οι οποίες βρίσκονται στις εξόδους των κλιβάνων σε ρευστοποιημένες κλίνες συνδυασμένου κύκλου, υπόκεινται επίσης σε έντονες επικαθίσεις.

Όλων των ειδών οι εναποθέσεις επιφέρουν στις κλίνες τις εξής επιπτώσεις:

- Οι εναποθέσεις επιβραδύνουν την μεταφορά θερμότητας και οδηγούν τελικά σε πτώση της απόδοσης και παραγωγικότητας του καυστήρα, αν δεν έχει προβλεφθεί η δυνατότητα αφαίρεσης τους κατά το σχεδιασμό του καυστήρα.
- Οι εναποθέσεις μπορεί να αυξηθούν σε τέτοιο βαθμό, ώστε να είναι δύσκολη η ροή αέρα μέσω των σωληνώσεων και να προκληθεί μηχανική ζημιά.
- Συσσώρευση εναποθέσεων, για παράδειγμα στο σιλό και τις εσχάρες, υπό τη μορφή ποσοτήτων που δεν μπορούν να διαχειριστούν από την εγκατάσταση, οδηγεί σε πρόωρο κλείσιμο για συντήρηση και σχετίζεται με μείωση της διαθεσιμότητας της μονάδας.
- Οι εναποθέσεις σχετίζονται άμεσα με διαβρώσεις και άρα καταστροφή του εξοπλισμού.

Εναποθέσεις οι οποίες είναι λιγότερο συνεκτικές και μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν με μεθόδους όπως οι φυσητήρες αιθάλης, αντιπροσωπεύουν μικρό πρόβλημα για τις εγκαταστάσεις. Μεγάλο πρόβλημα αποτελούν οι εναποθέσεις οι οποίες εξάγονται δύσκολα και απαιτούν κλείσιμο του καυστήρα για να καθαριστούν.

Σημαντικός παράγοντας για τον σχηματισμό πάσης φύσεως εναποθέσεων αποτελεί ο σχεδιασμός και οι συνθήκες λειτουργίας της κλίνης. Έτσι έχουν παρατηρηθεί μεγάλες διαφορές στο σχηματισμό επισκωριώσεων και επικαθίσεων για διάφορους τύπους εσχάρων (grate), ρευστοποιημένης κλίνης και διαθεσιμότητας του καυστήρα (Baxter, 1998- Hansen, 1999).

Άλλοι σημαντικοί παράγοντες είναι η σύσταση της αέριας και στερεάς φάσης, καθώς και η θερμοκρασία, παράγοντες οι οποίοι ευθύνονται επίσης για τη δομή και το ρυθμό αύξησης των εναποθέσεων (Dayton, 1999).

2.3 Συν-καύση λιγνίτη/αγροτικής βιομάζας για παραγωγή ενέργειας

Η μικτή καύση βιομάζας με γαιάνθρακα σε συμβατικούς σταθμούς έχει εφαρμοσθεί με επιτυχία για αντικατάσταση του γαιάνθρακα από βιομάζα σε ποσοστό 20% της προσδιδόμενης ισχύος. Το αντίστοιχο ποσοστό για τη χρησιμοποίηση αχύρου σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης ανέρχεται σε 60%. Γενικότερα, η μικτή καύση βιομάζας αποτελεί μια από τις φθηνότερες προοπτικές για τη θερμική χρησιμοποίηση μεγάλων ποσοτήτων βιοκαυσίμου. Η τεχνολογία είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη στις Σκανδιναβικές χώρες, στην Ολλανδία και στη Δανία και διατυπώνεται έντονα η τάση τα τελευταία χρόνια για αύξηση του ποσοστού συμμετοχής της βιομάζας στο καύσιμο μίγμα. Η μικτή καύση ελαιοπυρηνόξυλου και λιγνίτη έχει δοκιμασθεί στις Μονάδες I και II του Θερμικού Σταθμού της Μεγαλόπολης-ισχύος 125MWe η καθεμιά – ενώ έχει εφαρμοσθεί η καύση απορριπτόμενης ξυλείας σε συνδυασμό με λιγνίτη σε λέβητα με κινούμενη εσχάρα (Γραμμέλης, 2003).

2.3.1. Χαρακτηριστικά συν-καύσης.

Η συνκαύση της βιομάζας με τον άνθρακα μπορεί να είναι :

- **Άμεση**, όταν η βιομάζα και ο άνθρακας καίγονται στον ίδιο λέβητα, ή
- **Έμμεση**, όταν η καύση και η αεριοποίηση της βιομάζας λαμβάνει χώρα σε διαφορετική μονάδα.

Άμεση καύση βιομάζας με άνθρακα

Η άμεση σύνκαυση έχει να κάνει με την καύση του γαιάνθρακα και της βιομάζας στον ίδιο λέβητα. Αυτή είναι η απλούστερη και η περισσότερο εφαρμοσμένη μέθοδος συνκαύσης της βιομάζας. Καθώς όλα τα συστατικά της βιομάζας εισάγονται μέσα στον καυστήρα, διάφορα τεχνικά ζητήματα μπορούν να προκύψουν. Η μετατροπή ενός καυστήρα βιομάζας σε έναν καυστήρα σύνκαυσης απαιτεί μετατροπές στην μεταχείριση των καυσίμων, την αποθήκευση και τα συστήματα τροφοδοσίας. Η βιομάζα μπορεί να εισάγεται στον καυστήρα μόνη της ή μαζί με τον γαιάνθρακα. Η συνκαύση έως και 2-3% βιομάζας σε θερμική βάση, είναι δυνατή, χρησιμοποιώντας τους ήδη υπάρχοντες

κονιορτοποιητές, αναμιγνύοντας πριν την βιομάζα με τον γαιάνθρακα. Καίγοντας μια μεγαλύτερη ποσότητα βιομάζας από την παραπάνω, απαιτεί χωριστό σύστημα τροφοδοσίας να λειτουργεί παράλληλα με το σύστημα τροφοδοσίας του γαιάνθρακα. Το σύστημα τροφοδοσίας με συγκερασμό των καυσίμων απαιτεί μικρότερα κεφάλαια κόστους, σε σχέση με ένα ξεχωριστό σύστημα τροφοδοσίας για το κάθε καύσιμο, αλλά έχει το πλεονέκτημα του ξεχωριστού ελέγχου των επιπέδων της βιομάζας και του γαιάνθρακα.

Η εμπειρία σε σταθμούς παραγωγής που περιλαμβάνουν κονιοποίηση του γαιάνθρακα, δείχνει ότι βάζοντας γαιάνθρακα στα βιοκαύσιμα, μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά η δυνατότητα κονιοποίησης, εξ' αιτίας των αλλαγών στην υγρασία. Τέτοιος συγκερασμός μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική πτώση της δυναμικότητας στους λέβητες, εκτός αν έχουμε περίσσεια δυναμικότητας στην άλεση και τη δυνατότητα ξήρανσης. Υπολογισμοί και πειράματα έχουν δείξει ότι όταν 7-10% από το θερμικό εισαγόμενο είναι από τη βιομάζα, υπάρχει μια πτώση της απόδοσης του καυστήρα κατά 0,3-1 %. Η χωριστή μίξη είναι χρήσιμη για τα βιοκαύσιμα με χαμηλή πυκνότητα, τα οποία δεν είναι εύκολα αναμίξιμα με τον γαιάνθρακα (Laux & others, 2000; Paul & Maronde, 2001). Οι κυκλωνικοί λέβητες είναι κατάλληλοι για την καύση της βιομάζας. Οι καυστήρες τους είναι μεγάλοι, οριζόντια τοποθετημένοι κύλινδροι, όπου το καύσιμο, το οποίο μοιάζει περισσότερο συνθλιμένο παρά κονιοποιημένο, καίγεται κοντά στο στρώμα σκωρίας στα τοιχώματα του λέβητα. Επειδή μπορούν να δεχτούν καύσιμα με μεγαλύτερα επιμέρους κομμάτια, οι κυκλωνικοί καυστήρες δεν έχουν το ίδιο όριο του 2% στην συνκαύση το οποίο ισχύει στις περισσότερες εγκαταστάσεις κονιοποιημένου γαιάνθρακα. Στους κυκλωνικούς λέβητες ένα 10% θερμικό εισαχθέν βιομάζας είναι δυνατό, χρησιμοποιώντας το χαμηλότερου κόστους σύστημα για μίξη (Hughes, 2000).

Το βασικό κόστος για τέτοια τροφοδοτικά συστήματα είναι 10-20\$/kW, σε σύγκριση με 165-200\$/kW για ξεχωριστό τροφοδοτικό σύστημα. Το κόστος κονιορτοποίησης φαίνεται να είναι μικρότερο, περίπου 50\$/kW για κυκλωνικούς λέβητες ρευστοποιημένης κλίνης, οι οποίοι συγκαίουν έως 10% της βιομάζας. Επιπλέον χρήματα απαιτούνται αν η βιομάζα περιέχει υψηλά επίπεδα από εδαφικά αλκαλικά μέταλλα ή χλωρίδια. Αυτά τα στοιχεία μπορούν να αντιδράσουν με την πτητική ύλη του γαιάνθρακα και με το διοξείδιο του θείου κατά τη διάρκεια της καύσης και να δημιουργήσουν ψιλά σωματίδια

τα οποία αποτίθενται στις σωληνώσεις των καυστήρων. Επιπλέον, σχεδιαστικές τροποποιήσεις για τον έλεγχο του αέρα της καύσης και την εξαγωγή του καπνού μπορεί να χρειάζονται, για να περιορίσουν αυτά τα φαινόμενα. Το συνολικό κόστος για την μετατροπή ενός καυστήρα κονιοποίησης γαιάνθρακα είναι 50-350\$/kW ή κατ' εξαίρεση μπορεί να φθάσει και τα 700\$/kW.

Τα σημεία μεγαλύτερου τεχνικού ενδιαφέροντος, στην άμεση σύνκαυση βιομάζας με γαιάνθρακα σε λέβητες κονιοποιημένου γαιάνθρακα είναι (Hein and Scheurer, 2000):

- Αν το μερίδιο της βιομάζας είναι υψηλό, π.χ. 10% από το θερμικό εισαχθέν, ο συνολικός όγκος καυσίμου θα αυξηθεί αισθητά και αυτό θα επιβαρύνει τη συνδυασμένη άλεση και τροφοδοσία. Επιπροσθέτως, τα βιοκαύσιμα με χαμηλά σημεία τήξης μπορεί να οδηγήσουν σε σχηματισμό συμπαγούς μάζας ή κρούστας στους μύλους και στους αγωγούς.
- Τα χαμηλά σημεία τήξης ορισμένων ειδών τέφρας από την συνκαύση θα αυξήσουν την πιθανότητα εναπόθεσης των υπολειμμάτων της καύσης και δημιουργίας επισκωρίσεων στους τοίχους του θαλάμου καύσης και στους σωλήνες των λεβήτων.
- Ορισμένα καύσιμα, όπως το άχυρο, που περιέχουν υψηλές δόσεις χλωρίου, μπορούν να οδηγήσουν σε διάβρωση υψηλών θερμοκρασιών. Οι επιφάνειες των υπερθερμαντών επιρρεάζονται περισσότερο, εξ αιτίας των υψηλών θερμοκρασιών των ατμών. Οποιαδήποτε προσπάθεια για αύξηση της απόδοσης, μέσω αύξησης της θερμοκρασίας των ατμών, θα επιδείνωνε αυτό το πρόβλημα.
- Η πιθανότητα επικαθίσεων, στις θερμαινόμενες επιφάνειες, είναι μεγαλύτερη για καύσιμα με χαμηλό σημείο τήξης της τέφρας. Συνκαίοντας οικιακά απόβλητα μπορεί να αυξηθεί η διάβρωση, εξ' αιτίας της περιεκτικότητάς τους σε τέφρα, αλλά αυτό δεν θα είναι πρόβλημα για τα καύσιμα με μικρή περιεκτικότητα σε τέφρα.
- Η σύσταση της τέφρας θα αλλάξει κατά τη διάρκεια της σύνκαυσης, και αυτό θα επηρεάσει την εκμετάλλευση της τέφρας και τις δυνατότητες απόθεσης. Η σύνθεση της τέφρας των βιοκαυσίμων είναι κατά βάση διαφορετική από αυτήν της τέφρας του γαιάνθρακα. Η αλκαλικότητα στην περίπτωση της βιομάζας είναι πολύ υψηλότερη από αυτήν των γαιανθράκων, έως και διπλάσια. Επιπλέον, τα

αλκάλια στην τέφρα της βιομάζας είναι περισσότερο διαθέσιμα και χημικώς ενεργά από ότι του γαιάνθρακα. Υπάρχουν και άλλοι παράγοντες, που περιορίζουν τη χρήση της τέφρας από την συνκαύση ως πρόσθετο τσιμέντου ή σκυροδέματος. Πρώτον, γιατί η τέφρα θα μπορούσε να έχει μεγάλο περιεχόμενο σε άνθρακα, αφού το βιοκαύσιμο θα είναι πιθανόν σχετικά υγρό και με μεγάλο μέγεθος σωματιδίων. Δεύτερον, γιατί ορισμένα συστατικά της ιπτάμενης τέφρας προέρχονται από φυλλώδη καύσιμα, όπως το άχυρο, τα οποία μπορεί να υποβαθμίσουν τις αντοχές του τσιμέντου (ENERGIE, 2000).

- Η παρουσία πτητικών βαρέων μετάλλων, όπως ο υδράργυρος στο βιοκαύσιμο θα οδηγήσει στην αύξηση των εκπομπών από την καπνοδόχο.

Η καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη (fluidised bed combustion - FBC), είτε σε Λέβητες Φυσαλίδων Ρευστοποιημένης Κλίνης (Bubbling Fluidised Bed Boilers- BFB), είτε σε Λέβητες Επανακυκλοφορίας Ρευστοποιημένης Κλίνης (Circulating Fluidised Bed Boilers - CFB) έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη συνκαύση της βιομάζας με γαιάνθρακα ιδιαίτερα στην Σκανδιναβία. Αυτό οφείλεται στη μεγάλη ευελιξία των συστημάτων ρευστοποιημένης κλίνης σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων του καυσίμου, την πυκνότητα, την περιεχόμενη υγρασία και το περιεχόμενο της τέφρας του καυσίμου. Η κυκλοφορία του υλικού των κλινών- δηλαδή του στρώματος αυτού- και η μεγάλη ανακίνηση στο θάλαμο της καύσης εξασφαλίζει την καλή ανάμιξη του καυσίμου και του αέρα της καύσης. Αυτό διευκολύνει την καύση των καυσίμων με μεγάλο πτητικό περιεχόμενο και επιπροσθέτως βοηθάει την ικανή μετάδοση της θερμότητας στον καυστήρα. Η μεγάλη θερμαντική ικανότητα των υλικών των κλινών επιτρέπει τη χρήση υλικών με μεγάλη περιεχόμενη υγρασία, όπως η βιομάζα. Οι CFB λέβητες έχουν μεγάλα περιθώρια για αλλαγές όσον αφορά την ποιότητα των καυσίμων και είναι εύκολο να αλλάξουν από καυστήρες γαιάνθρακα σε καυστήρες βιομάζας και το αντίθετο. Όταν καίγεται η βιομάζα οι διαδικασίες της λήψης, μεταχείρισης, προετοιμασίας, αποθήκευσης, καθαρισμού, συγκερασμού, διαβίβασης και τροφοδοσίας του καυσίμου στο λέβητα απαιτούν χώρο και εξοπλισμό σχεδιασμένο σύμφωνα με πολύ συγκεκριμένες απαιτήσεις. Αν και οι καυστήρες ρευστοποιημένης κλίνης έχουν τεχνολογία με μεγάλα περιθώρια αλλαγής, ένας δεύτερος τροφοδότης πιθανόν θα χρειαστεί αν τα χαρακτηριστικά τροφοδοσίας στο δεύτερο καύσιμο διαφέρουν πολύ από

αυτά του πρώτου. Άλλα προβλήματα που μπορούν να εμφανιστούν κατά την καύση της βιομάζας σε καυστήρες ρευστοποιημένης κλίνης σχετίζονται με τη μεταβολή του κατακόρυφου προφίλ της θερμοκρασίας, τις επισκωριώσεις που μπορεί να προκύψουν στα τοιχώματα του λέβητα -όταν τα υλικά με μεγάλη περιεκτικότητα σε αλκάλια καίγονται-, τη συσσώρευση στις κλίνες διάφορων ουσιών -όταν τα καύσιμα καίγονται-, οπότε και διαβρώνουν τις επιφάνειες που μεταφέρεται η θερμότητα.

Τα μεγάλα τεχνικά ζητήματα τα οποία πρέπει να διερευνηθούν όταν συγκαίεται βιομάζα με γαιάνθρακα σε διαφορετικού τύπου λέβητες έχουν να κάνουν με την τροφοδοσία, την καύση, το καθάρισμα των αερίων των σωλήνων, και την χρησιμοποίηση των παραπροϊόντων της καύσης. Το Πανευρωπαϊκό Δίκτυο Βιοενέργειας αποτίμησε 21 εγκαταστάσεις σύνκαυσης βιομάζας στη Φιλανδία, στη Σουηδία, στη Δανία, στη Γερμανία, στην Ιταλία, στην Αυστρία, στην Πορτογαλία. Οι σταθμοί αυτοί συνκαίουν βιομάζα με τύρφη και απόβλητα. Σε εννιά από αυτές η βιομάζα συνκαίεται με γαιάνθρακα. Η συνεισφορά της βιομάζας σε λέβητες με εσχάρες κυμαίνεται από 20-95%, σε λέβητες ρευστοποιημένης κλίνης από 22-90%, σε εγκαταστάσεις με κονιοποιημένο καύσιμο από 3-20%, και εγκαταστάσεις με αεριοποίηση 3-8%, της συνολικής κατανάλωσης καυσίμου. Το μέγεθος αυτών των εγκαταστάσεων κυμαίνεται από <1 έως 300 MWth. Έχει βρεθεί ότι τα κύρια προβλήματα στην σύνκαυση και την αεριοποίηση σχετίζονται με τη διαχείριση και την τροφοδοσία των καυσίμων. Οι περισσότερες τεχνολογίες σύνκαυσης λειτουργούν ικανοποιητικά, αλλά είναι δύσκολο να ομογενοποιηθούν τα καύσιμα βιομάζας, που είναι κατάλληλα για καύση. Αυτά που έχουν υψηλό περιεχόμενο σε αλκάλια, είναι προβληματικά και η χρήση διαφορετικών καυσίμων βιομάζας μαζί με γαιάνθρακα απαιτούσε επιπλέον έλεγχο και εξειδικευμένες τεχνολογίες διαχείρισης.

Στις Η.Π.Α. από το 1980, διάφορες δοκιμές σύνκαυσης ολοκληρώθηκαν με επιτυχία σε πολλούς τύπους καυστήρων σε εγκαταστάσεις που είχαν δυνατότητες από 15 έως 500MWe. Τα αποτελέσματα αυτών των επιδείξεων έδειξαν ότι οι κυκλωνικοί λέβητες είναι κατάλληλοι για την σύνκαυση της βιομάζας αφού απαιτούν τις λιγότερες δυνατές μετατροπές για τους λόγους που ήδη αναφέραμε. Οι κυκλωνικοί λέβητες συνκαίουν ξύλο σε ένα εύρος 1-10% και με θερμικό εισαχθέν έως και 15%. Οι καυστήρες για την καύση του γαιάνθρακα μπορούν να συνκαύσουν το ξύλο σε ένα εύρος 2-10%. Οι βασικοί

παράγοντες που επηρεάζουν την καύση είναι το μέγεθος των σωματιδίων καυσίμου, η ξηρότητα τους, και η χημική τους σύσταση. Επίσης οι απώλειες στην απόδοση ενός λέβητα κατά τη διάρκεια της σύνκαυσης είναι μόνο 0,3-0,6%, και αυτό λόγω της υγρασίας των καυσίμων. Το 2000 υπήρχαν 6 εγκαταστάσεις στις Η.Π.Α. που λειτουργούσαν με συνκαύση γαιάνθρακα με υπολείμματα ξύλου, σε εμπορική βάση, και άλλες έξι σε πειραματική βάση. Τέλος από πρακτικής άποψης, τέτοια εγχειρήματα εξαρτώνται πάρα πολύ και από την τιμή της βιομάζας σε σχέση με αυτή του γαιάνθρακα, καθώς και τη διαθεσιμότητα της βιομάζας σε ακτίνα 80-160km από το εργοστάσιο (Costello, 1999 – Baxter, 2000).

Έμμεση συνκαύση βιομάζας και γαιάνθρακα

Η έμμεση ή υβριδική σύνκαυση, όπως καμιά φορά αποκαλείται, αφορά είτε την προ-αεριοποίηση του βιοκαυσίμου σε μια ξεχωριστή μονάδα, ή την καύση του σε χωριστό καυστήρα και τη διόδευση του ατμού που παράγεται στην κυρίως τουρμπίνα, όπου αναβαθμίζεται σε υψηλότερες συνθήκες. Αυτή η τελευταία διαδικασία είναι γνωστή και ως παράλληλη καύση.

Η έμμεση σύνκαυση χρησιμοποιείται σπανιότερα από την άμεση. Έχει το σοβαρό πλεονέκτημα ότι η τέφρα από τον γαιάνθρακα δεν «μολύνεται» από κάποιο συστατικό των βιοκαυσίμων και ότι αυτά τα συστατικά δεν μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση ή οποιαδήποτε επισκωρίωση στην εγκατάσταση. Επιπλέον, η δυναμικότητα του συνολικού βιοκαυσίμου δεν περιορίζεται στις δυνατότητες του ήδη εγκατεστημένου συστήματος, και τα όποια προβλήματα από την εγκατάσταση του σταθμού της βιομάζας δεν θα έχουν σαν αντίκτυπο να κλείσει όλη η εγκατάσταση. Παρόλα αυτά, το βασικό μειονέκτημα της έμμεσης σύνκαυσης είναι ότι τα κόστη της εγκαταστάσεις είναι πολύ υψηλότερα από αυτά της άμεσης. Η έμμεση καύση είναι κατάλληλη για βιοκαύσιμα που περιέχουν σχετικά δύσκολα συστατικά ή όταν μας ενδιαφέρει να εμποδιστεί η «μόλυνση» της τέφρας του γαιάνθρακα.

2.3.2. Συστήματα καύσης

Σύμφωνα με τα όσα αναφέρονται στην βιβλιογραφία και στις διάφορες πηγές, τα συστήματα καύσης που έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για συνκαύση γαιάνθρακα και βιομάζας είναι τα εξής:

Κλίβανοι κονιοποιημένου γαιάνθρακα: Σε τέτοιους λέβητες το στερεό καύσιμο κονιοποιείται πριν εισαχθεί στο θάλαμο καύσης και στους περισσότερους σταθμούς θα πρέπει το 70-80% του καυσίμου να είναι κάτω από 75μm. Μετά την κονιοποίηση του, το καύσιμο μεταφέρεται με πρωτογενή αέρα σε έναν καυστήρα μέσα στον κλίβανο, ενώ δευτερογενής αέρας θερμαίνεται και εισάγεται μέσω των θυρών του καυστήρα, για να εξασφαλίσει την πλήρη καύση (Βάμβουκα, 2002). Η τεχνική αυτή είναι η πλέον διαδεδομένη για καύση γαιάνθρακα, προκειμένου όμως να εφαρμοστεί για συνκαύση απαιτούνται κάποιες αλλαγές. Απαιτείται η χρήση κονιοποιητών μεγάλης χωρητικότητας, το λειτουργικό κόστος των οποίων αποτελεί, σε μεγάλο βαθμό, μέρος του συνολικού κόστους παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Στην περίπτωση της συνκαύσης θα πρέπει είτε ο ήδη υπάρχων κονιοποιητής να είναι αρκετά μεγάλης δυναμικότητας, είτε να εγκατασταθεί ένας δεύτερος, που ενδεχομένως να συνοδεύεται και από δεύτερο σημείο τροφοδοσίας του καυσίμου, αν τα χαρακτηριστικά της βιομάζας καθιστούν την ομογενοποίηση δύσκολη. Αυτό οφείλεται στην συνήθη μεγάλη υγρασία και χαμηλή πυκνότητα και θερμογόνο δύναμη της βιομάζας, που αφενός επιβαρύνουν το σύστημα κονιοποίησης, και αφετέρου δημιουργούν μεγάλο όγκο βιομάζας σε σχέση με τον γαιάνθρακα.

Τα κύρια πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι η υψηλή αποδοτικότητα, η υψηλή αξιοπιστία, η προσαρμοστικότητα σε όλες τις τάξεις γαιάνθρακα, ο πλήρης αυτοματισμός και η άριστη δυνατότητα αύξησης του μεγέθους της μονάδας. Τα κύρια μειονεκτήματα είναι η υψηλή κατανάλωση ενέργειας για την κονιοποίηση του καυσίμου, τα υψηλά επίπεδα σωματιδιακών εκπομπών και εκπομπών SO₂ και NO_x (Βάμβουκα, 2002).

Κλίβανοι τύπου κυκλώνα: Αυτός ο τύπος κλιβάνου είναι ένας υδρόψυκτος οριζόντιος κύλινδρος με πυρίμαχη επένδυση, όπου ο αέρας εισέρχεται εφαιπτομενικά και μεταδίδει μία περιστροφική κίνηση. Το καύσιμο και ο πρωτογενής αέρας εισάγονται στο άκρο του κυλίνδρου που βρίσκεται ο καυστήρας. Τα σωματίδια του καυσίμου παρασύρονται στο ρεύμα υψηλής ταχύτητας και προσκρούουν στα τοιχώματα του κλιβάνου από την

φυγόκεντρο δύναμη, όπου παραμένουν στο στρώμα της τηγμένης τέφρας. Ο επαπτομενικά παρεχόμενος υψηλής ταχύτητας αέρας παρέχει το οξυγόνο της καύσης στα σωματίδια του καυσίμου και απομακρύνει τα προϊόντα της καύσης. Η θερμοκρασία του κλιβάνου στους 1650°C , είναι αρκετή για να τήξει την περισσότερη τέφρα του καυσίμου στα πυρίμαχα τοιχώματα. Η τηγμένη τέφρα ρέει στον πυθμένα του κλιβάνου και απορρίπτεται, ενώ τα αέρια προϊόντα ρέουν από την έξοδο απευθείας στην περιοχή μεταφοράς θερμότητας με ακτινοβολία του λέβητα (Βάμβουκα, 2002).

Τα χρησιμοποιούμενα καύσιμα ή μίγματα καυσίμων θα πρέπει να έχουν τέφρα πάνω από 7%, ώστε να προστατεύεται ο κυκλώνας από φθορά με την αποφυγή της συμπαράσυρσης ιπτάμενης τέφρας και καυσίμου, αλλά και να διατηρείται μια μέση θερμοκρασία τήξης της τάξης των 1870°C . Αν το καύσιμο δεν παρέχει τέτοια θερμοκρασία, ενδείκνυται η προξήρανσή του (Βάμβουκα, 2002).

Ένα σημαντικό πρόβλημα αυτού του τύπου κλιβάνου είναι οι πολύ υψηλές εκπομπές σε NO_x , λόγω των αυξημένων θερμοκρασιών. Κατά την συνκαύση γαιάνθρακα με βιομάζα πάντως, παρατηρείται γενικά αισθητή μείωση των εκπομπών αυτών σε σχέση με την καύση σκέτου γαιάνθρακα.

Κλίβανος τύπου Ρευστοποιημένης κλίνης: Αποτελεί την πλέον υποσχόμενη τεχνική για την συνκαύση βιομάζας και γαιάνθρακα και κερδίζει συνεχώς έδαφος, αντικαθιστώντας πολλές παλαιότερες τεχνολογίες. Εκτενέστερη αναφορά σε αυτόν τον τύπο κλιβάνου γίνεται στο ακόλουθο Υποκεφάλαιο 2.3.3.

2.3.3. Ρευστοποιημένη κλίνη

Η ρευστοποιημένη κλίνη είναι μια κλίνη στερεών σωματιδίων, τα οποία αιωρούνται στην τυρβώδη ροή του αέρα της καύσης, που παρέχεται από κάτω. Τα στερεά σωματίδια είναι κυρίως αδρανή σωματίδια, όπως τέφρα γαιάνθρακα ή απορροφητικά υλικά θείου, όπως ασβεστόλιθος ή δολομίτης. Τα σωματίδια του καυσίμου αποτελούν μόνο το 1% της μάζας της κλίνης. Σε μικρές ταχύτητες ο αέρας περνά μέσα από τα κενά, μεταξύ των στερεών σωματιδίων, ενώ η κλίνη παραμένει σταθερή. Σε μεγάλες ταχύτητες ο αέρας ρέει μέσω της κλίνης υπό μορφή φυσαλίδων και το σύστημα συμπεριφέρεται σαν ένα αναδεδυμένο ρευστό, απ' όπου προήλθε και το όνομα «ρευστοστερεά κλίνη» ή

«ρευστοποιημένη κλίνη». Σε ταχύτητες που προσεγγίζουν ή είναι μεγαλύτερες από την ταχύτητα ελεύθερης πτώσης των σωματιδίων, τα σωματίδια παρασύρονται έξω από τον κλίβανο, συλλέγονται σε κυκλώνες και ανακυκλώνονται στην κλίνη. Τα πλεονεκτήματα που έχουμε έναντι της συμβατικής καύσης κονιοποιημένου καυσίμου είναι (Βάμβουκα, 2002):

- Υψηλότεροι ρυθμοί μεταφοράς θερμότητας στην κλίνη, άρα μείωση του μεγέθους των μονάδων και συνεπώς μείωση των κεφαλαιουχικών επενδύσεων και του κόστους συντήρησης.
- Αυξημένη απόδοση καύσης και αυξημένοι ρυθμοί απαγωγής θερμότητας, μέχρι 3MW/m^2 εμβαδού κλίνης.
- Μειωμένες επικαθίσεις και διαβρώσεις των κλιβάνων, επειδή οι θερμοκρασίες καύσης είναι σημαντικά υποδεέστερες των θερμοκρασιών τήξης της τέφρας.
- Καύση σε σημαντικά χαμηλότερη θερμοκρασία (κάτω από 1000°C) και ομαλότερη κατανομή θερμοκρασιών, που έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση των εκπομπών NO_x .
- Σημαντική μείωση των εκπομπών SO_x λόγω της χρήσης υλικών που απορροφούν το θείο στην κλίνη, εξαλείφοντας την ανάγκη ελέγχου εκπομπών οξειδίων του θείου μετά την καύση
 - Εύχρηστο και χρήσιμο υποπροϊόν.
 - Ευελιξία στην επιλογή καυσίμου.

2.3.3.1. Λειτουργικές παράμετροι και απόδοση.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά την εξέλιξη των φαινομένων κατά την καύση του στερεού καυσίμου είναι κυρίως το είδος και η φυσική σύσταση του, η θερμοκρασία και η πίεση που επικρατούν στο θάλαμο καύσης όπου τοποθετείται το σωματίδιο, ο ρυθμός θέρμανσης του, το μέγεθος του σωματιδίου και οι υπόλοιπες συνθήκες, όπως είναι η συγκέντρωση του οξυγόνου στο όριο της επιφάνειας του καυσίμου, η ταχύτητα των επιμέρους αντιδράσεων κλπ. (Γραμμέλης, 2003).

Όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία, οι διαφορές που παρατηρούνται στη μετατροπή των δειγμάτων γαιάνθρακα και βιομάζας, τόσο στο στάδιο της πυρόλυσης όσο και στην καύση του εξανθρακώματος, είναι αξιοσημείωτες. Εξίσου σημαντικές διαφοροποιήσεις έχουν καταγραφεί ακόμη και μεταξύ ειδών γαιανθράκων η και μεταξύ ειδών βιομάζας, λόγω της διαφορετικής σύστασης τους. Για παράδειγμα η εξέλιξη της πυρόλυσης και καύσης του εξανθρακώματος στο λιθάνθρακα διαφέρει από τη συμπεριφορά των δειγμάτων λιγνίτη. Επομένως, η σύσταση του καυσίμου είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας, ο οποίος πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό των χαρακτηριστικών μεγεθών και του απαιτούμενου χρόνου για τη συνολική μετατροπή του καυσίμου.

Η θερμοκρασία του θαλάμου καύσης είναι η παράμετρος που επηρεάζει περισσότερο τα αρχικά στάδια της διεργασίας της καύσης, καθώς μέσω αυτής προσδίδεται η απαιτούμενη ενέργεια στα σωματίδια του καυσίμου για την εκκίνηση της αποσύνθεσης και την έναυση τους. Ενώ λοιπόν η επίδραση της θερμοκρασίας του θαλάμου καύσης είναι καθοριστική για τη διάρκεια της ξήρανσης του σωματιδίου και της έκλυσης των πτητικών, ο ρόλος της είναι περιορισμένος στην καύση του εξανθρακώματος. Το τελευταίο στάδιο της καύσης ολοκληρώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες που είναι κοντά στη θερμοκρασία της εστίας και επομένως η μετάδοση θερμότητας προς το σωματίδιο κυμαίνεται σε χαμηλότερα επίπεδα. Η εξάρτηση της χημικής κινητικής κάθε αντίδρασης από τη θερμοκρασία, τόσο στο στάδιο της έκλυσης των πτητικών όσο και στην καύση του εξανθρακώματος, συνυπολογίζεται σε όλα τα μοντέλα χημικής κινητικής των αντιδράσεων. Επιπροσθέτως έχει αποδειχθεί ότι η απόδοση της καύσης βελτιώνεται με την αύξηση της πίεσης στο χώρο της εστίας (Γραμμέλης, 2003). Ωστόσο, η πίεση είναι μια παράμετρος που δεν πρόκειται να εξετασθεί στα πλαίσια αυτής της εργασίας. Πάντως, οι περισσότερες εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης λειτουργούν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Μια άλλη παράμετρος, όπου διαφοροποιείται η τεχνολογία καύσης κονιοποιημένου καυσίμου σε σχέση με τη ρευστοποιημένη κλίνη, είναι το μέγεθος του σωματιδίου. Πιο συγκεκριμένα, η κοκκομετρία του γαιάνθρακα στη συμβατική τεχνολογία κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 50-200μm, ενώ σημαντική είναι η διασπορά της κατανομής διαμέτρων των κόκκων καυσίμων που παρατηρείται σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης π.χ.

από 0 έως 3mm με μέση διάμετρο 1-1.2mm. Επιπλέον η μείωση της διαμέτρου των σωματιδίων λόγω του τεμαχισμού κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης (fragmentation) και της σύγκρουσης των κόκκων καυσίμου με τα σωματίδια του αδρανούς υλικού (attrition) εμφανίζονται ως ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της καύσης σε ρευστοποιημένη κλίνη. Κατά συνέπεια, η κατανομή του μεγέθους των κόκκων του καυσίμου αναμένεται να επηρεάσει σημαντικά τη συμπεριφορά της καύσης, κυρίως όσον αφορά τη θερμοκρασία των σωματιδίων και την εξέλιξη του σταδίου μετατροπής του εξανθρακώματος (Γραμμέλης, 2003) .

Από τις υπόλοιπες συνθήκες, η συγκέντρωση του οξυγόνου γύρω από την επιφάνεια του κόκκου του καυσίμου παίζει καθοριστικό ρόλο στην ολοκλήρωση της καύσης και στην έκλυση των αερίων προϊόντων κατά την καύση του εξανθρακώματος. Ανάλογα με το προφίλ της συγκέντρωσης του οξυγόνου γύρω από το εξανθράκωμα και τη διάμετρο του σωματιδίου, καθορίζονται οι αντιδράσεις οξείδωσης που λαμβάνουν χώρα για το σχηματισμό CO και CO₂.

2.3.3.2. Οι επιπτώσεις της ανόργανης ύλης των μιγμάτων στην λειτουργία της κλίνης.

Η χρήση καυσίμων βιομάζας σε σύγχρονα συστήματα καύσης μπορεί να δημιουργήσει σημαντικά προβλήματα κατά τη διάρκεια λειτουργίας τους, ακόμα και να οδηγήσει σε απενεργοποίηση των μονάδων, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο το λειτουργικό κόστος των μονάδων αυτών. Η πλειοψηφία των προβλημάτων αυτών συνδέονται με το χαμηλό σημείο ρεύστωσης της τέφρας των βιοκαυσίμων, λόγω των μεγάλων ποσοστών της σε αλκαλικά μέταλλα δηλαδή κάλιο(K) και νάτριο(Na), αλκαλικές γαίες, δηλαδή ασβέστιο(Ca) και μαγνήσιο (Mg), καθώς και σε πυρίτιο(Si), χλώριο(Cl) και (S), τα οποία θεωρούνται τα κυριότερα προβληματικά στοιχεία.

Η επίδραση των παραπάνω στοιχείων κατά τη λειτουργία της κλίνης είναι απαραίτητο να διερευνηθεί, προκειμένου να προταθεί τρόπος αντιμετώπισης των φαινομένων που προκαλούν (Miles,1996-Baxter, 1998).

Επίδραση του καλίου.

Οι βιομάζες περιέχουν κάλιο σε οργανική μορφή, το οποίο εξαερώνεται και ανασυνθέτεται κατά την καύση σχηματίζοντας οξείδια, υδροξείδια, χλωρίδια και θειϊκά άλατα, η παρουσία των οποίων εξαρτάται από τη σύσταση και το χρόνο παραμονής του καυσίμου στις συνθήκες καύσης. Τα παραπάνω συστατικά παρουσιάζουν πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ρευστώσης. Η συνεισφορά τους στις επικαθίσεις εξαρτάται από την πίεση εξαέρωσης τους. Όσον αφορά την συμπεριφορά του καλίου, μπορεί να συμπυκνωθεί ομογενώς στις επιφάνειες των σωληνώσεων δημιουργώντας ένα ρευστοποιημένο φλοιό ή μπορεί να συμπυκνωθεί ετερογενώς προκαλώντας αρχικά το σχηματισμό κολλώδους επιφάνειας στην ιπτάμενη τέφρα και να προσκρούσει στη συνέχεια στην επιφάνεια των σωληνώσεων.

Όταν το K υγροποιηθεί σε ένα σωματίδιο ιπτάμενης τέφρας, σχηματίζει ένα σωματίδιο εμπλουτισμένο σε K, συνεπώς, η θερμοκρασία ρευστώσης και η κολλώδης υφή της επιφάνειας του θα εξαρτώνται από τους ρυθμούς υγροποίησης και διάχυσης του K στον πυρήνα του σωματιδίου και θα είναι μοκρότερες από αυτές των κόκκων SiO_2 που εξαρχής βρίσκεται στο σωματίδιο (Miles, 1996-Baxter, 1998).

Το κάλιο είναι ένα πολύ ευκίνητο στοιχείο των φυτών και βρίσκεται σε νεότερους και αναπτυσσόμενους ιστούς σε μεγαλύτερο ποσοστό, από ότι στον κορμό ή στα κοτσάνια. Το γεγονός αυτό σκιαγραφεί την τάση σε διάφορα είδη βιομάζας να προκαλούν επικαθίσεις. Έτσι τα ξύλα από κορμούς αναμένεται να παρουσιάσουν καλύτερη συμπεριφορά από ένα φυλλώδες καύσιμο, όσον αφορά στις επικαθίσεις.

Επίδραση του νατρίου

Το νάτριο έχει παρόμοια δράση με το κάλιο, αλλά είναι λιγότερο σημαντικό από το κάλιο στη δημιουργία επικαθίσεων. Αντίθετα το νάτριο είναι ιδιαίτερα σημαντικό στη δημιουργία παρόμοιων φαινομένων με καύσιμη ύλη γαιάνθρακες.

Επίδραση ασβεστίου και μαγνησίου

Τα στοιχεία αυτά έχουν την τάση να αντιδρούν με το θείο, το χλώριο, το φωσφόρο καθώς και με διάφορα μέταλλα, όπως ψευδάργυρο, υδράργυρο. Απ' αυτές τις ενώσεις,

δημιουργούνται συμπυκνώματα κατά την ψύξη των αερίων της καύσης υπό μορφή λεπτομερών σωματιδίων, τα οποία στη συνέχεια δημιουργούν ανεπιθύμητες επικαθίσεις.

Επίδραση του θείου

Γενικά, τα βιοκαύσιμα τα οποία είναι πλούσια σε θείο προκαλούν επικαθίσεις πλούσιες σε K_2SO_4 και $CaSO_4$. Το θείο, όπως και τα αλκάλια, εξαερώνεται κατά την καύση και υγροποιείται, αφού αντιδράσει με τα αλκάλια και το χλώριο στα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας, ή απευθείας πάνω στις επιφάνειες που είναι παράλληλες στο ρέον αέριο, σχηματίζοντας μια λευκή επίστρωση. Το θείο με τη μορφή του $CaSO_4$ λειτουργεί ως σύνδεσμος μεταξύ των σωματιδίων που είναι προσκολλημένα στις σωληνώσεις των υπερθερμαντών. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι το θείο δεν αντιδρά με αλκάλια δεσμευμένα σε πυριτικές ενώσεις (Miles, 1996 – Baxter, 1998).

Επίδραση του χλωρίου

Κατά τη διάρκεια της καύσης παράγονται σταθερά αέρια, που περιέχουν χλώριο υπό μορφή χλωρικών αλκαλίων και υδροχλωρίου (HCl). Ιδιαίτερα σημαντική είναι η καταλυτική δράση του χλωρίου στην αεριοποίηση των αλκαλίων. Το χλώριο είναι από τα λίγα στοιχεία που αντιδρούν εύκολα με τα πυριτικά αλκάλια. Η αντίδραση αυτή σχηματίζει αέριο χλωρικό αλκάλιο, το οποίο είναι συγχρόνως σταθερό και πτητικό, ενώ έχει την ιδιότητα να προκαλεί την υγροποίηση των αερίων που βρίσκονται μέσα στον καυστήρα. Η περιεκτικότητα του χλωρίου καθορίζει το ποσό των αλκαλίων που εξαερώνονται και μέσω αυτών το βαθμό των εναποθέσεων. Για το λόγο αυτό, η περιεκτικότητα του χλωρίου και των αλκαλίων σε ένα καύσιμο είναι πολύ σημαντικοί παράγοντες στο σχηματισμό επικαθίσεων. Είναι συνηθισμένο, καύσιμα με μεγάλη περιεκτικότητα σε αλκάλια και μικρή σε χλώριο να προκαλούν λιγότερα προβλήματα επικαθίσεων σε σύγκριση με καύσιμα μέσης συγκέντρωσης αλκαλίων και μεγαλύτερης σε χλώριο.

Ο εμπλουτισμός της τέφρας σε χλώριο και θείο, καθώς και των παραγώγων τους (χλωρίδια, σουλφίδια και οξείδια) εμφανίζεται μεγαλύτερος στην ιπτάμενη τέφρα του φίλτρου. Μια σημαντική ποσότητα χλωρίου και θείου παραμένει στην αέρια φάση και

εκπέμπεται με το ρέον αέριο, γεγονός που ενισχύει τη σημασία της σωστής λειτουργίας του φίλτρου (Obernberger, 1998).

Επίδραση του πυριτίου, υπό μορφή διοξειδίου του πυριτίου.

Το SiO_2 σχηματίζει ευτηκτικά μίγματα χαμηλής θερμοκρασίας ρευστώσης αντιδρώντας με ενώσεις αλκαλίων. Έτσι, ενώ το SiO_2 ως ένωση τήκεται στους 1700°C , ως μίγμα 68% SiO_2 και 32% K_2O τήκεται στους 769°C . Σημειώνεται ότι το ποσοστό των αλκαλίων που βρίσκονται στην τέφρα είναι της τάξης του 25 με 35%. Οι επικαθίσεις σε ρευστοποιημένες κλίνες σε θερμοκρασίες 760°C - 900°C αποτελούνται κυρίως από ενώσεις SiO_2 (Miles, 1996 – Baxter, 1998).

Επίδραση των βαρέων μετάλλων

Η συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στην τέφρα, αυξάνεται από την τέφρα στον πυθμένα της κλίνης προς την ιπτάμενη τέφρα στα φίλτρα, όπου μειώνεται η θερμοκρασία και το μέγεθος των σωματιδίων, για τα οικολογικού ενδιαφέροντος βαρέα μέταλλα όπως ο ψευδάργυρος (Zn), ο μόλυβδος (Pb) και το κάδμιο (Cd). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα στοιχεία αυτά εξαερώνονται ή αντδρούν σχηματίζοντας αέριες φάσεις κατά την διαδικασία της καύσης. Στη συνέχεια και κατά την ψύξη του ρέοντος αερίου τα βαρέα αυτά μέταλλα σχηματίζουν αεροζόλ και συγκεντρώνονται στα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας.

Ο υδράργυρος (Hg) διαφεύγει εξολοκλήρου με το ρέον αέριο λόγω της υψηλής του πίεσης εξαέρωσης (vapor pressure). Οι συγκεντρώσεις όμως Hg στα μη χημικά επεξεργασμένα βιοκαύσιμα είναι πολύ χαμηλές και συγκεκριμένα μεταξύ 0,01 και 0,1mg/kg (Obernberger, 1998).

Οι ποσότητες Zn και Cd στην τέφρα είναι ιδιαίτερα οικολογικής σημασίας, αν η τέφρα πρόκειται να ανακυκλωθεί σε δασικές ή αγροτικές καλλιέργειες. Η μεγαλύτερη ποσότητα των στοιχείων αυτών συγκεντρώνεται στο διαχωριστήρα ιπτάμενης τέφρας, γεγονός που υποδεικνύει τη χρήση αποτελεσματικού διαχωριστήρα προκειμένου να αποφευχθεί η εκπομπή βαρέων μετάλλων με το ρέον αέριο.

Έχει αποδειχθεί ότι την πιο σημαντική παράμετρο της συμπεριφοράς των βαρέων μετάλλων κατά την καύση της βιομάζας αποτελεί η θερμοκρασία. Εκτός της

θερμοκρασίας, το μέγεθος των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας, καθώς και η αέρια ατμόσφαιρα στην ζώνη καθίζησης παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο (Obernberger, 1998). Η συγκέντρωση χρωμίου (Cr), χαλκού (Cu), νικελίου (Ni), στην τέφρα βιομάζας δεν έχουν οικολογική σπουδαιότητα, καθώς έχουν την ίδια συμπεριφορά όταν βρίσκονταν στο καύσιμο. Το ίδιο ισχύει με τα αρσενικό (As), κοβάλτιο (Co), μολυβδαίνιο (Mo) και βολφράμιο (V).

Όσο αφορά στα βιοκαύσιμα, όσο μικρότερη είναι η περιεκτικότητα τους σε χλώριο και κάλιο, τόσο καλύτερη είναι η ποιότητα τους. Κατά συνέπεια, η ποιότητα του βιοκαυσίμου μπορεί να επηρεασθεί από την εμπορική του διαχείριση. Σημαντικοί παράγοντες, από αυτή την άποψη, αποτελούν το είδος των λιπασμάτων, η τεχνική και ο χρόνος της συγκομιδής, το κλίμα, όπως επίσης και το είδος της καλλιέργειας (Obernberger, 1998).

Επίσης, έχει παρατηρηθεί, ότι όσο χαμηλότερη είναι η συγκέντρωση του αζώτου, θείου και χλωρίου στην τέφρα, τόσο καλύτερες είναι οι συνθήκες της καύσης (Obernberger, 1998).

2.3.3.3. Μέθοδοι ελέγχου για την μείωση των προβλημάτων που συνδέονται με την ανόργανη ύλη των μειγμάτων.

Όπως προαναφέραμε, τα συστατικά που είναι κυρίως υπεύθυνα για τις δυσμενείς συνέπειες στους αντιδραστήρες, είναι τα αλκάλια (K και Na) και το χλώριο (Cl), το πυρίτιο υπό μορφή SiO_2 , καθώς και το ασβέστιο (Ca) και το μαγνήσιο (Mg). Η εξάλειψη ή μείωση των αλκαλικών μετάλλων στο καύσιμο μειώνει τις συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών, τόσο στην αέρια όσο και στη στερεή φάση. Ακόμη, μειώνει τον ρυθμό της συμπύκνωσης και των χημικών αντιδράσεων, καθώς και τις επικαθίσεις, που δημιουργούνται από πρόσκρουση σωματιδίων.

Παρόλο που ο κύριος μηχανισμός των επικαθίσεων και των επισκωρώσεων είναι αρκετά κατανοητός, δραστικά μέτρα για την καταπολέμηση των φαινομένων αυτών, από τη στιγμή που το καύσιμο έχει εισαχθεί στον κλίβανο ή στον αντιδραστήρα, δεν υπάρχουν. Τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας βασίζουν την επιλογή καυσίμων στο αν τα καύσιμα αυτά περιέχουν τέφρα χαμηλής περιεκτικότητας σε αλκαλικά μέταλλα και χλώριο, ώστε

να αποφευχθούν οι επικαθίσεις στους κλιβάνους και στους καυστήρες. Η πρακτική αυτή εξαιρεί πολλά είδη καυσίμων, που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας με μικρότερο κόστος και σε μερικές περιπτώσεις εμποδίζει τη βιομηχανία να χρησιμοποιήσει αγροτικά υπολείμματα και άλλα καύσιμα, τα οποία θα μπορούσαν να βελτιώσουν την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα σε τοπικό επίπεδο και να ελαττώσουν την επίδραση που έχουν στο έδαφος διεργασίες, όπως η καύση σε ανοιχτό χώρο (open burning) και ο ενταφιασμός στη γη (land filing).

Πολλά από τα προβληματικά στοιχεία, συμπεριλαμβανομένου του καλίου και του χλωρίου είναι κατά κάποιο τρόπο διαλυτά στο νερό και μπορούν να απομακρυνθούν σε μεγάλο ποσοστό με εκχύλιση, η οποία βελτιώνει σημαντικά της ιδιότητες της καύσης της βιομάζας. Η εκχύλιση λοιπόν αποτελεί έναν πιθανό τρόπο να αμβλυνθούν οι ανεπιθύμητες επιδράσεις της τέφρας της βιομάζας στα θερμικά συστήματα, με την απλή τεχνική της εξάλειψης των προβληματικών στοιχείων του καυσίμου, πριν εισέλθει στον κλίβανο ή τον αντιδραστήρα (Dayton, 1999).

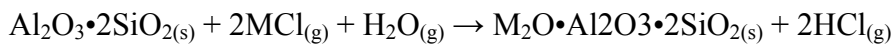
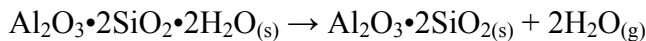
Ο μηχανισμός λειτουργίας της εκχύλισης βασίζεται στο ότι στοιχεία στα οποία οφείλονται τα προβλήματα που αναφέρθηκαν είναι υδατοδιαλυτά και άρα μπορούν σχετικά εύκολα να απομακρυνθούν από το καύσιμο πριν την χρήση του σε κάποιο καυστήρα. Τα συστατικά τα οποία εκχυλίζονται αποτελούνται κυρίως από αλκάλια ($K_2O + Na_2O$) και χλώριο (Cl).

Εναλλακτικός τρόπος αντιμετώπισης των ανόργανων «προβληματικών» στοιχείων και ειδικότερα των αλκαλίων, είναι η δέσμευσή τους με κάποιο τρόπο σε κατάλληλα ορυκτά, αφού εισαχθούν στον καυστήρα. Με αυτό τον τρόπο, εμποδίζεται η αλληλεπίδραση τους με τη τέφρα του καυσίμου και άρα η δημιουργία ευτηκτικών ενώσεων. Τα ορυκτά αυτά αποκαλούνται πρόσθετα (additives) και εισάγονται σε κατάλληλη αναλογία στον καυστήρα, μαζί με το καύσιμο (Kyí, 1999).

Ανάλογα με το είδος του προσθέτου, ο έλεγχος των συσσωματώσεων γίνεται είτε μέσω μιας χημικής διεργασίας μεταξύ αυτού και της τέφρας, ή λόγω αραίωσης των συγκεντρώσεων των μη επιθυμητών ουσιών της τέφρας. Τα περισσότερα πρόσθετα με τη θέρμανση μετασχηματίζονται σε υλικά με ιδιαίτερα πορώδη δομή, κατακρατώντας μέσα σε αυτήν τη τηγμένη τέφρα, η οποία έχει χαμηλό ιξώδες (Tangsathitkulchai, 2001).

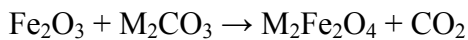
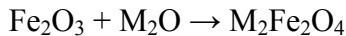
Τα πρόσθετα, τα οποία χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό, αποτελούνται από αλουμινοπυριτικά ορυκτά, ορυκτά που περιέχουν στη δομή τους σίδηρο και ορυκτά που περιέχουν ασβέστιο και μαγνήσιο.

Τα αργιλοπυριτικά ορυκτά δεσμεύουν τα αλκάλια από τις ενώσεις χλωριούχων αλκαλίων, οι οποίες θεωρούνται καταλυτικές στο σχηματισμό επικαθίσεων, επισκωριάσεων και συσσωματώσεων. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη περίπτωση αυτή είναι οι ακόλουθες (Coda, 2001):



M: K ή Na.

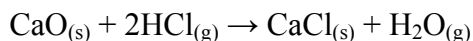
Ορυκτά τα οποία περιέχουν σίδηρο, συμβάλουν στη μείωση των προβλημάτων που συνδέονται με την ύπαρξη αλκαλίων, δεσμεύοντας τα αλκάλια στη δομή τους. Με τη διεργασία αυτή δημιουργούνται ενώσεις με υψηλότερα σημεία τήξης, όπως φαίνεται από τις παρακάτω εξισώσεις (Coda, 2001):



M: K ή Na.

Το παραγόμενο μίγμα ($\text{M}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$) αποτελεί υλικό με θερμοκρασία τήξης 1135 °C.

Τα ορυκτά του ασβεστίου χρησιμεύουν στη δέσμευση του χλωρίου, στοιχείο που δρα ως καταλύτης στο σχηματισμό ευτηκτικών μιγμάτων. Η δέσμευση του χλωρίου γίνεται σύμφωνα με τη παρακάτω εξίσωση (Coda, 2001):



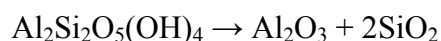
Μελέτες που έγιναν (Kyι, 1998), με πρόσθετα υλικά όπως ο μπεντονίτης, ο καολινίτης, miclay (διοξείδιο πυριτίου), ο διατομίτης, έδειξαν ότι με αυτά επιτυγχάνεται υψηλή κατακράτηση των αλκαλίων στην τέφρα, με σχετικά μικρές δόσεις μέσα στο καύσιμο

(1%), γεγονός που μειώνει τις πιθανότητες εμφάνισης επικαθίσεων. Από αυτά, την υψηλότερη κατακράτηση παρουσιάζουν ο μπεντονίτης και ο καολινίτης. Άλλες μελέτες (Vuthaluru, 2000), σε καυστήρες ρευστοποιημένης κλίνης, με πρόσθετα miclay (silica dioxide), kaosil (μίγμα καολινίτη και συλλιμανίτη), βωξίτη, γυψίτη, έδειξαν σημαντική μείωση των φαινομένων συσσωμάτωσης και άρα μείωση του κινδύνου απορευστοποίησης της κλίνης. Αναλύσεις που έγιναν τόσο στις ιπτάμενες τέφρες, όσο και στο αδρανές υλικό, έδειξαν ότι τα αλκάλια είχαν όντως δεσμευτεί σε ενώσεις με πυρίτιο και αργίλιο, οι οποίες είχαν υψηλά σημεία τήξης, γεγονός που απέτρεψε τα φαινόμενα συσσωμάτωσης, καθώς η τέφρα ήταν πλέον λιγότερο κολλώδης. Ακόμα, αναφέρεται η χρήση ασβεστολίθου ως πρόσθετο κατά την καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη, όπου παρατηρήθηκε ικανοποιητική κατακράτηση HCl και SO₂ (Coda, 2004). Το χλώριο αποδεσμεύθηκε από την αέρια φάση και συγκρατήθηκε στην ιπτάμενη τέφρα, ιδιαίτερα στο χονδρόκοκκο κλάσμα της.

Επίσης, έχουν δοκιμαστεί ως πρόσθετα και ορισμένες χαλαζιακές άμμοι, ιπτάμενες τέφρες, καθώς και άργιλοι, με έμφαση σε αυτές με αλουμινοπυριτική σύσταση, σε καυστήρες ρευστοποιημένης κλίνης. Οι δοκιμές αυτές έδειξαν σημαντική παράταση του χρόνου λειτουργίας του καυστήρα, μέχρι να επέλθει απορευστοποίηση λόγω φαινομένων συσσωμάτωσης. (Bhattacharya, 2001-2003).

Χαρακτηριστικά προσθετικά υλικά που χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία αποτελούν ο δολομίτης (dolomite), ο βωξίτης (bauxite), ο γυψίτης (gibbsite), ο καολίνης (kaolin), αλλά και τέφρα. Από τα πρόσθετα υλικά, περισσότερο υποσχόμενα αποτελούν αυτά με αλουμινοπυριτική σύσταση (Tran, 2003).

Ο καολινίτης αποτελεί ένα πολύ διαδεδομένο πρόσθετο. Η δράση του ως πρόσθετο, οφείλεται στο ότι όταν θερμαίνεται σε θερμοκρασίες 400 °C – 600 °C απελευθερώνεται νερό και σχηματίζεται ένα άμορφο μίγμα αλούμινας (Al₂O₃) και σίλικας (SiO₂), το οποίο ονομάζεται μετακαολινίτης (metakaolinite), σύμφωνα με την αντίδραση



Όταν ο μετακαολινίτης βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία, αντιδρά με χλωριούχα αλκάλια και κατακρατά τα αλκάλια. Η θεωρητική ικανότητά του στην απορρόφηση χλωριούχων αλκαλίων κυμαίνεται από 0,29 – 0,58 κιλά αλκαλίων ανά κιλό καολινίτη.

Τέλος, ένας ακόμα τρόπος αντιμετώπισης των προαναφερθέντων προβλημάτων στους καυστήρες ρευστοποιημένης κλίνης, είναι η επιλογή κατάλληλου αδρανούς υλικού, το οποίο, σε συνδυασμό με το εκάστοτε είδος καυσίμου, να επιφέρει τις ελάχιστες δυνατές επικαθήσεις και επισκωριώσεις. Το αδρανές υλικό της κλίνης μπορεί να έχει είτε όξινη είτε βασική σύσταση.

Η χρήση ορυκτών με βασική σύσταση αποσκοπεί στην αποφυγή της δημιουργίας ενώσεων των αλκαλίων με το πυρίτιο (Barat, 1997). Όταν περιορίζεται η παρουσία του πυριτίου, περιορίζεται και ο σχηματισμός των ευτηκτικών μιγμάτων που οδηγούν στην δημιουργία συσσωματωμάτων. Τέτοια υλικά είναι οι άστριοι, οι ασβεστόλιθοι, ο δολομίτης και ο μαγνησίτης.

Η χρήση ορυκτών με όξινη σύσταση ευνοεί τις αντιδράσεις μεταξύ όξινων και βασικών συστατικών προς σχηματισμό ουσιών με σημεία τήξης αρκετά πάνω από τις συνήθεις θερμοκρασίες λειτουργίας μιας ρευστοποιημένης κλίνης. Ένα τέτοιο υλικό είναι το οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3), το οποίο αντιδρώντας με τα οξείδια των αλκαλίων σχηματίζει ενώσεις με υψηλά σημεία τήξης (Barat, 1997).

Άλλα υλικά που έχουν προταθεί ή χρησιμοποιηθεί ως αδρανή υλικά των ρευστοποιημένων κλινών, είναι ο συλλιμανίτης και ο βωξίτης (Vuthaluru, 2001).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Φάσεις πειραματικής διαδικασίας.

Η όλη πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τις εξής επιμέρους φάσεις:

1. Προετοιμασία όλων των στερεών δειγμάτων (αδρανές υλικό, μίγματα λιγνίτη και βιομάζας).
2. Τοποθέτηση αδρανούς υλικού στον θάλαμο καύσης.
3. Ενεργοποίηση της κλίνης και ρεύστωσή της.
4. Τροφοδοσία, σε δόσεις, του καυσίμου.
5. Παραμονή του συστήματος στη θερμοκρασία καύσης για 2h.
6. Απενεργοποίηση του αντιδραστήρα.
7. Αναμονή μερικές ώρες μέχρι να κατέλθει η θερμοκρασία του συστήματος.
8. Αποφόρτωση της κλίνης.
9. Κοσκίνιση του υλικού της κλίνης και της τέφρας του κυκλώνα και διαχωρισμός των διαφόρων κλασμάτων.
10. Επιλογή συγκεκριμένων κλασμάτων για χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις, καθώς και για αναλύσεις της μορφολογίας της επιφάνειας τους με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας.

Αναλυτικότερα, έγινε συλλογή και προετοιμασία των δειγμάτων βιομάζας, καθώς και του αδρανούς υλικού που χρησιμοποιήθηκε στη ρευστοποιημένη κλίνη. Επιλέχθηκε και το δείγμα λιγνίτη, από την περιοχή Κομάνου του ευρύτερου κοιτάσματος της Πτολεμαΐδας. Τα δείγματα βιομάζας επιλέχθηκαν με βάση την τοπική τους αφθονία και συνίστανται σε πυρηνόξυλο και ξύλο ελιάς, ενώ ως αδρανές υλικό επιλέχθηκε Να-ούχος άστριος. Ακολούθησε λειοτρίβηση προκειμένου τα δείγματα λιγνίτη και βιομάζας να αποκτήσουν κοκκομετρία +710 –850 μm και το αδρανές +710 –1000 μm . Λειοτριβήθηκαν επαρκείς ποσότητες για την παρασκευή όλων των επιθυμητών μιγμάτων, ενώ τα δείγματα βιομάζας και λιγνίτη αναμίχθηκαν και ομογενοποιήθηκαν, αφού προηγήθηκε ξήρανση τους. Τα μίγματα που θα καίγονταν ως έχουν, παρασκευάστηκαν στις ακόλουθες αναλογίες: λιγνίτης 95%-βιομάζα 5%, λιγνίτης 90%-

βιομάζα 10%, λιγνίτης 80%-βιομάζα 20%, και για τα δύο είδη βιομάζας. Τα εκχυλισμένα μίγματα παρασκευάστηκαν στις αναλογίες λιγνίτης 90%-βιομάζα 10%, λιγνίτης 80%-βιομάζα 20%, και τα μίγματα με τα πρόσθετα λιγνίτης 90%-βιομάζα 10%. Επίσης, τα χρησιμοποιηθέντα πρόσθετα λειοτριβήθηκαν και ελήφθη η κοκκομετρία -250 μ m για χρήση στα πειράματα. Η κοκκομετρία όλων των δειγμάτων προσδιορίστηκε πειραματικά, με γνώμονα την ορθότερη συμπεριφορά τους κατά τη διεργασία της καύσης στη ρευστοποιημένη κλίνη.

Ακολούθησε ο χημικός χαρακτηρισμός των αρχικών δειγμάτων λιγνίτη και βιομάζας, ο προσδιορισμός δηλαδή της περιεκτικότητάς τους σε υγρασία, καύσιμη ύλη και τέφρα, η στοιχειακή τους ανάλυση, ο προσδιορισμός δηλαδή της περιεκτικότητάς τους σε άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο και θείο, καθώς επίσης και ο υπολογισμός της θερμογόνου δύναμης.

Στη συνέχεια εφαρμόστηκαν οι διεργασίες της εκχύλισης και των πρόσθετων υλικών, ως μέθοδοι απομάκρυνσης ή κατακράτησης κάποιων στοιχείων που προκαλούν προβλήματα κατά τη διεργασία της θερμικής εκμετάλλευσης του λιγνίτη και της βιομάζας, τόσο στα δείγματα λιγνίτη και βιομάζας, όσο και στα μίγματα αυτών.

Αφού υπολογίστηκαν οι παράμετροι λειτουργίας του καυστήρα ρευστοποιημένης κλίνης, για την διεξαγωγή των πειραμάτων ξηραίνονταν οι απαραίτητες ποσότητες λιγνίτη και βιομάζας και κατόπιν αναμιγνύονταν στην επιθυμητή κάθε φορά αναλογία, και το μίγμα ομογενοποιούνταν. Αφού φορτώνονταν η κλίνη με το αδρανές υλικό, ξεκινούσε η παροχή αέρα για την ρευστώση της, κι όταν το σύστημα αποκτούσε την επιθυμητή θερμοκρασία (900 °C) γίνονταν η εισαγωγή του καύσιμου μίγματος στον καυστήρα σε δόσεις των 25gr. Κατά τα πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκαν πρόσθετα, τα βήματα ήταν ακριβώς τα ίδια, όμως κατά την ομογενοποίηση των μιγμάτων πριν την εισαγωγή τους, συμπεριλαμβάνονταν και το εκάστοτε πρόσθετο.

Στις τέφρες όλων των δειγμάτων, που συλλέχθηκαν στον κυκλώνα, πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση με τη μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (XRF) και ορυκτολογική ανάλυση με τη χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD).

Στο αδρανές υλικό της κλίνης πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση με τη χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), καθώς και παρατήρηση της μορφολογίας του

με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), με σκοπό τον προσδιορισμό των επιπτώσεων της διεργασίας της καύσης σε αυτό.

Τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραματικών διεργασιών μελετήθηκαν με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων που αφορούν στην επίδραση της ανόργανης ύλης κατά την καύση μιγμάτων λιγνίτη και αγροτικών υπολειμμάτων σε ρευστοποιημένη κλίνη, καθώς και προτάσεων για περαιτέρω έρευνα στο αντικείμενο το οποίο πραγματεύεται η παρούσα εργασία.

3.2 Προέλευση δειγμάτων/Προετοιμασία /Χημικός χαρακτηρισμός.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τα δύο πιο αντιπροσωπευτικά δείγματα βιομάζας της Κρήτης και ειδικότερα του νομού Χανίων, καθώς και λιγνίτης από την περιοχή Κομάνου.

- Πυρηνόξύλο, από την εταιρία A.B.E.A.
- Ξύλα ελιάς, από το Ινστιτούτο Υποτροπικών Φυτών και Ελιάς (Ι.Υ.Φ.Ε.)

Λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων και χημικός χαρακτηρισμός αυτών

Λιγνίτης

Τα δείγματα του λιγνίτη είχαν αρχικό μέγεθος περίπου 3-12 cm (μέγιστη διάμετρος) και ακανόνιστο σχήμα. Αρχικά έλαβε χώρα θραύση με τη βοήθεια σφυριού σε κομμάτια μεγέθους 2-4cm. Κατόπιν ακολούθησαν διαδοχικές θραύσεις με τη βοήθεια σιαγονωτού σπαστήρα μοντέλου Pulverisette 1 της εταιρίας FRITSCH. Από τα προϊόντα αυτών των θραύσεων, αφού προηγήθηκε ομογενοποίηση, συλλέχθηκε αφενός επαρκής ποσότητα σε κοκκομετρία 710-850μm για την διεξαγωγή των πειραμάτων και αφετέρου οι απαιτούμενες αντιπροσωπευτικές ποσότητες για τις στοιχειακές και προσεγγιστικές αναλύσεις.

Πυρηνόξύλο

Η αρχική κοκκομετρία του δείγματος ήταν 3-4mm. Η επιθυμητή μείωση επήλθε με τη χρήση λειοτριβέα περιστρεφόμενων δίσκων της εταιρίας BICO (Disc Pulveriser), και

πλανητικού λειοτριβέα της εταιρίας FRITSCH (Pulverisette V- Planetary Mill). Το τελικό μέγεθος που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα ήταν 710-850 μ m.

Ξύλο ελιάς

Τα δείγματα είχαν διαστάσεις περίπου κυλινδρικές μήκους 30cm και ακτίνας 5cm. Αρχικά κόπηκαν σε ροδέλες σε τοπικό ξυλουργείο και μετά σε μικρότερα κομμάτια με τη βοήθεια σφυριού. Στη συνέχεια το μέγεθος τους μειώθηκε στα 2mm περίπου με τη βοήθεια σιαγονωτού σπαστήρα μοντέλου Pulverisette 1 της εταιρίας FRITSCH και κατόπιν ακολούθησε λειοτρίβηση με τη βοήθεια μαχαιρόμυλου μοντέλου Pulverisette 15 της εταιρίας FRITSCH. Η κοκκομετρία για χρήση στα πειράματα ήταν επίσης 710-850 μ m.

Από όλα τα δείγματα λήφθηκαν και επαρκείς αντιπροσωπευτικές ποσότητες για τον χαρακτηρισμό τους. Η λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων έγινε με τη βοήθεια διαχωριστή Jones(riffler), καθώς και με τη μέθοδο του κώνου και της τεταρτοτόμησης. Η τυπική κοκκομετρία των αντιπροσωπευτικών δειγμάτων ήταν -425 μ m.

Όσον αφορά την παρασκευή των μιγμάτων, οι απαιτούμενες ποσότητες των συστατικών των μιγμάτων ξηράνθηκαν μέχρι τελικής υγρασίας 1%, αναμίχθηκαν μεταξύ τους και ομογενοποιήθηκαν, ενώ πριν την διεξαγωγή κάθε πειράματος γίνονταν ξανά ξήρανση του εκάστοτε μίγματος για την απομάκρυνση υγρασίας που ενδεχομένως να διείσδυσε κατά την αποθήκευση του.

Για τον χημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις τόσο στα καύσιμα, όσο και στις τέφρες αυτών. Συγκεκριμένα, στα καύσιμα έγιναν προσεγγιστική ανάλυση σε προγραμματιζόμενους κλιβάνους υψηλών θερμοκρασιών (προσδιορισμός του ποσοστού υγρασίας, καύσιμης ύλης και τέφρας), στοιχειακή ανάλυση με τον στοιχειακό αναλυτή τύπου CHN – 600 της εταιρίας LECO. Στις τέφρες έγιναν χημική ανάλυση με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας ακτίνων X (XRF) και ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD).

Στο Υποκεφάλαιο αυτό γίνεται εκτενέστερη περιγραφή των μεθόδων των αναλύσεων των καυσίμων, ενώ στο Κεφάλαιο 4 παρατίθενται τα αποτελέσματα όλων των αναλύσεων που έγιναν τόσο στα καύσιμα όσο και στις τέφρες αυτών.

Προσεγγιστική Ανάλυση

Προσδιορισμός Υγρασίας

Σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM (E871) για την βιομάζα και ASTM (D 1412-99) για τον λιγνίτη, αντιπροσωπευτικό δείγμα 2g ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 0,1mg και θερμαίνεται για 1 ώρα και 15 λεπτά στους 100°C-105 °C (105°C-110 °C για λιγνίτη). Στη συνέχεια φυλάσσεται για 30 λεπτά σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας και κατόπιν ξαναζυγίζεται. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου 2 διαδοχικές τιμές έχουν διαφορά βάρους μικρότερη από 0,1mg. Η υγρασία υπολογίζεται από τη σχέση (3.1).

$$\text{Υγρασία}\% = [(W-B)/W] \cdot 100 \quad (3.1)$$

Όπου, W=το αρχικό βάρος του δείγματος σε g.

B=το τελικό βάρος του δείγματος μετά ξήρανση σε g.

Προσδιορισμός τέφρας.

Ο προσδιορισμός της τέφρας της βιομάζας πραγματοποιήθηκε κατά τα πρότυπα ASTM (D 1102-84) σύμφωνα με τα οποία τα δείγματα καίγονται σε θερμοκρασία 600°C για 1h και 20' με ρυθμό θέρμανσης 12°C/min. Για τον λιγνίτη ακολουθήθηκε η αντίστοιχη διαδικασία σε θερμοκρασία 750°C, η ASTM (D 3174-04). Μετά την καύση, τα δείγματα μεταφέρονται σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, για την εξισορρόπηση των θερμοκρασιών μεταξύ του χωνευτηρίου και της ατμόσφαιρας. Κατόπιν ζυγίζονται στον αναλυτικό ζυγό και ο προσδιορισμός της τέφρας υπολογίζεται από την σχέση (3.2).

$$\text{Τέφρα}\% = [(F-G)/W] \cdot 100 \quad (3.2)$$

Όπου F= βάρος χωνευτηρίου και τέφρας σε gr.

G= βάρος χωνευτηρίου σε gr.

W= αρχικό βάρος δείγματος σε gr.

Προσδιορισμός καύσιμης ύλης.

Η καύσιμη ύλη που αποτελεί το άθροισμα των πτητικών συστατικών και του μόνιμου άνθρακα της βιομάζας υπολογίζεται από τη σχέση (3.3)

$$\text{Καύσιμη Ύλη επί Ξηρού}\% = 100 - \text{Τέφρα επί Ξηρού}\% \quad (3.3)$$

Στοιχειακή ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση του καυσίμου έγινε στο εργαστήριο Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων καθώς και στο εργαστήριο του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος και περιλαμβάνει τις εξής διεργασίες:

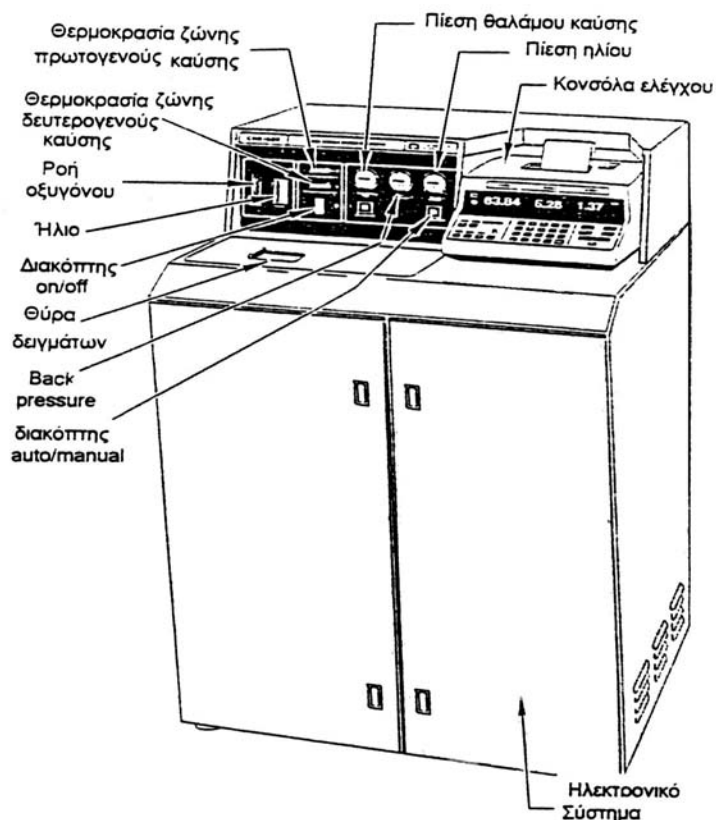
- Προσδιορισμό άνθρακα (C), υδρογόνου (H) και αζώτου (N).
- Προσδιορισμό θείου (S).
- Προσδιορισμό οξυγόνου (O).

Προσδιορισμός άνθρακα(C), υδρογόνου(H) και αζώτου(N).

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του άνθρακα, του υδρογόνου και του αζώτου έγινε στο εργαστήριο Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων με τη βοήθεια με τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή της LECO τύπου CHN-600. Η αρχή λειτουργίας του μηχανήματος, που φαίνεται στο Σχήμα 3.1 είναι η ακόλουθη:

Ποσότητα δείγματος της τάξης των mgs εισάγεται στο μηχανήμα σε ειδικό υποδοχέα και καίγεται πλήρως σε καθαρή ατμόσφαιρα οξυγόνου. Κατά την καύση παράγονται υδρατμοί, CO_2 , NO_x και SO_x . Από το CO_2 υπολογίζεται ο άνθρακας, από τους υδρατμούς το υδρογόνο και από το υπόλοιπο αέριο το άζωτο.

Αρχικά με μία δευτερογενή καύση παρουσία CaO δεσμεύονται τα SO_x , με σκοπό την αποφυγή δημιουργίας θειϊκού οξέος, το οποίο θα έφθειρε τη συσκευή. Στη συνέχεια, δεσμεύονται σε δύο στήλες οι υδρατμοί και το CO_2 , ενώ το οξυγόνο απομακρύνεται με χρήση κατάλληλου καταλύτη. Στο αέριο που διαφεύγει με χρήση υπέρθερμου χαλκού μετατρέπονται τα NO_x σε N_2 . Κατόπιν το αέριο μεταφέρεται σε ένα ηλεκτρονικό στοιχείο που αποτελείται από μια γέφυρα Wheatstone, όπου λόγω διαφορετικής αγωγιμότητας αζώτου και ηλίου (αέριο που μεταφέρει από την αρχή το αέριο της καύσης) μετριέται το άζωτο. Από τους υδρατμούς και το CO_2 που έχουν δεσμευτεί υπολογίζονται φασματοφωτομετρικά το H_2 και ο C.



Σχήμα 3.1 Στοιχειακός αναλυτής της LECO τύπου CHN-600

Αφού ολοκληρωθούν όλες οι διαδικασίες, γίνονται διορθώσεις ως προς τη βαρυτομετρική πίεση και ως προς τις άλλες παρεμβολές που λαμβάνουν χώρα κατά την διαδικασία της καύσης και λαμβάνονται καταγραφμένα τα συνολικά ποσοστά C, H, N συμπεριλαμβανομένων του άνθρακα των ανθρακικών ενώσεων, του υδρογόνου της υγρασίας και της ενυδάτωσης των πυριτικών ενώσεων. Αν το ποσοστό της υγρασίας είναι γνωστό, τα αποτελέσματα μπορούν να υπολογιστούν επί ξηρού.

Προσδιορισμός θείου (S)

Ο υπολογισμός του στοιχειακού θείου έγινε με χρήση του επαγωγικού φούρνου HF-10 και του αυτόματου αναλυτή θείου της LECO 532-500. Ποσότητα δείγματος της τάξεως των mg τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο καύσης και αφού σκεπάστηκε με ειδικό κάλυμμα, κήκε στους 2000 °C στον επαγωγικό φούρνο παρουσία οξυγόνου. Σε κάθε

δείγμα προστέθηκε σαν επιταχυντής της καύσης 1 g σιδήρου (ελευθέρου θείου) που παρέχει αγωγή μάζα και επιταχύνει την καύση και 1g κασσιτέρου (ελευθέρου θείου) που λειτουργεί σαν συλλίπασμα.

Κατά την καύση του δείγματος το θείο οποιασδήποτε μορφής μετατρέπεται σε διοξείδιο του θείου, το οποίο αυτόματα ογκομετρείται παρουσία αμύλου με διάλυμα KI-KIO₃. Στον υποδοχέα τιτλοδότησης περιέχεται HCl, KI και αρκετό KIO₃, το οποίο παρουσία αμύλου δίδει ένα έντονο μπλε χρώμα. Όταν το SO₂ εισέρχεται στον υποδοχέα αντιδρά και διαυγάζει τον διαλύτη, λόγω αντίδρασης με το ιώδιο. Τότε, αυτόματα, μέσω ενός φωτοκύτταρου, απελευθερώνεται KIO₃ από την προχοίδα και η διαυγάζουσα διάλυση επανέρχεται στο αρχικό της μπλε χρώμα. Το καταναλωθέν KIO₃ προσδιορίζεται από την προχοίδα, η οποία είναι ήδη βαθμονομημένη σε αντίστοιχα ποσοστά θείου.

Το συνολικό θείο των δειγμάτων υπολογίζεται με τη βοήθεια προτύπων και διορθώνεται ως προς τη μάζα του ως εξής:

Στην πραγματική τιμή 0,135% S (περιεκτικότητα σε θείο των προτύπων) μετράται μια μέση τιμή β προτύπων % S, οπότε στην μέση τιμή α % S των δειγμάτων αντιστοιχεί πραγματική τιμή 0,135*α/β.

$$\text{Το \% S διορθωμένο ως προς τη μάζα υπολογίζεται από τον τύπο } S\% = \frac{0,135 * \alpha}{\frac{\beta}{m}},$$

όπου m η μέση τιμή μάζας σε g των ως προς μελέτη δειγμάτων. Οι εργαστηριακές μετρήσεις %S έγιναν τόσο στα αρχικά δείγματα όσο και στις τέφρες αυτών. Με αυτόν τον τρόπο, από την πρώτη μέτρηση υπολογίζεται το ολικό θείο και από την δεύτερη το ανόργανο.

Για τον έλεγχο της ορθής λειτουργίας του οργάνου, μετρήθηκαν και τέσσερα πρότυπα δείγματα.

Προσδιορισμός οξυγόνου (O)

Το ποσοστό του οξυγόνου (επί ξηρού δείγματος) προσδιορίζεται από την διαφορά των C, H, N συμπεριλαμβανομένου του ποσοστού τέφρας (επί ξηρού δείγματος) από το 100, όπως φαίνεται από τη σχέση (3.4):

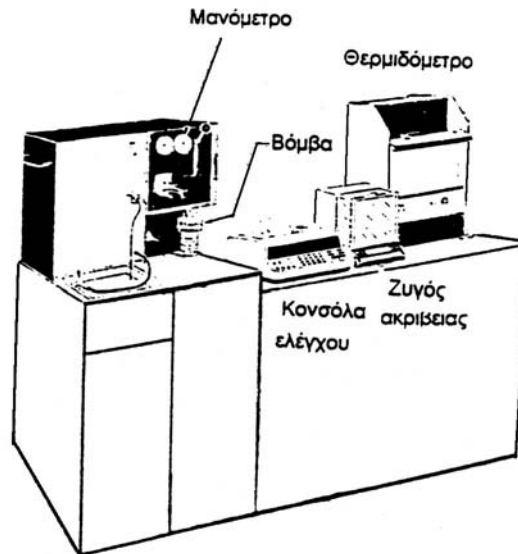
$$\%O = 100 - [\%C + \%H + \%N + \% \text{ Τέφρα}] \quad (3.4)$$

Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης.

Η θερμογόνος δύναμη των δειγμάτων προσδιορίστηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων με τη βοήθεια αυτόματου θερμιδομέτρου AC-300 της LECO, το οποίο φαίνεται στο Σχήμα 3.2.

Μια ποσότητα δείγματος τοποθετείται σε ειδικό υποδοχέα, μέσα από τον οποίο περνά ένα λεπτό σύρμα, που χρησιμοποιείται για την ανάφλεξη του. Η όλη συσκευασία τοποθετείται 440psi και σε ατμόσφαιρα καθαρού O_2 . Η οβίδα περιβάλλεται από νερό, του οποίου η θερμοκρασία μετράται με ένα ηλεκτρονικό θερμόμετρο ακριβείας 1/20.000 του ενός βαθμού Κελσίου. Σε ένα ισοθερμικό σύστημα υπάρχει δυνατότητα ανταλλαγής μερικής ενέργειας μεταξύ του εξωτερικού περιβάλλοντος και του νερού που περιβάλλει την οβίδα. Αυτό μπορεί να υπολογισθεί μετρώντας την αλλαγή θερμοκρασίας του νερού, όταν η οβίδα περιβάλλεται από νερό και πριν η οβίδα καεί.

Η θερμική ανταλλαγή λόγω συνθηκών περιβάλλοντος υπολογίζεται κατά την διάρκεια της ανάλυσης. Ένας μικροεπεξεργαστής διαβάζει την θερμοκρασία του νερού κάθε έξι λεπτά. Η επίδραση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος υπολογίζεται και τα αποτελέσματα διορθώνονται σύμφωνα με αυτή και με το μήκος του καμένου σύρματος. Επιπρόσθετα γίνεται διόρθωση βάσει της περιεκτικότητας N_2 , S και υγρασίας του δείγματος και εκτυπώνονται τα αποτελέσματα.



Σχήμα 3.2 Αυτόματο θερμιδόμετρο AC-300 της LECO

Με βάση την ανώτερη θερμογόνο δύναμη επί ξηρού, το ποσοστό υγρασίας επί του φυσικού δείγματος $W\phi$, το ποσοστό τέφρας επί του φυσικού δείγματος $A\phi$, το ποσοστό υγρασίας επί του αεροξηραθέντος δείγματος $W\alpha$ και της τέφρας του αεροξηραθέντος δείγματος $A\alpha$ μπορούν να υπολογιστούν οι εξής παράμετροι :

- Ανώτερη θερμογόνος δύναμη επί του φυσικού δείγματος (Α.Θ.Δ.) ϕ
- Ανώτερη θερμογόνος δύναμη επί του αεροξηραθέντος δείγματος (Α.Θ.Δ.) α
- Κατώτερη θερμογόνος δύναμη επί του φυσικού δείγματος (Κ.Θ.Δ.) ϕ
- Κατώτερη θερμογόνος δύναμη επί του αεροξηραθέντος δείγματος (Κ.Θ.Δ.) α
- Κατώτερη θερμογόνος δύναμη επί του ξηρού δείγματος (Κ.Θ.Δ.) ξ

Οι σχέσεις που προσδιορίζουν τις παραπάνω τιμές έχουν ως εξής :

$$(A.\Theta.\Delta.)\phi = (A.\Theta.\Delta.)\xi * (1 - W\phi) \quad (3.5)$$

$$(A.\Theta.\Delta.)\alpha = (A.\Theta.\Delta.)\xi * (1 - W\alpha) \quad (3.6)$$

$$(K.\Theta.\Delta.)\phi = (A.\Theta.\Delta.)\phi - A \quad (3.7)$$

Όπου,

$$A = \{[100 - (W\phi + A\phi)] * 0,45 + W\phi\} * 5,85$$

$$(K.\Theta.\Delta.)\alpha=(A.\Theta.\Delta.)\alpha-\ddot{A}$$

$$\ddot{A}=\{[100-(W_a+A_a)]*0,45+W_a\}*5,85$$

$$(K.\Theta.\Delta.)\xi=(K.\Theta.\Delta.)\alpha/(1-W_a).$$

0,45: Συντελεστής ο οποίος υπολογίζεται από την περιεκτικότητα του δείγματος σε υδρογόνο.

5,85: Λανθάνουσα θερμότητα εξαέρωσης του νερού σε calories.

3.3 Εκχύλιση δειγμάτων

Η μέθοδος της εκχύλισης, όπως αναφέρθηκε πριν, δύναται να μειώσει σε μεγάλο βαθμό τα επιβλαβή στοιχεία του καυσίμου πριν την εισαγωγή του στον καυστήρα. Οι διάφορες τεχνικές εκχύλισης που κατά καιρούς έχουν προταθεί είναι (Varhegyi, 1994 – Jenkins, 1996 – Dayton, 1999):

- Όξινη εκχύλιση σε θερμοκρασία δωματίου με 0,1 M / l. HCl. Στην περίπτωση αυτή 1 g δείγματος τοποθετείται σε 20 ml διαλύματος HCl 0,1 mole / lt. και αναδεύεται για 4 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Το αιώρημα φιλτράρεται και ξεπλένεται με απεσταγμένο νερό μέχρι να ουδετεροποιηθεί.
- Η ίδια διαδικασία μόνο που χρησιμοποιείται διάλυμα 1 M / l CH₃COOH αντί HCl.
- Παρόμοια εκχύλιση με καθαρό, διπλά απιονισμένο νερό. Στην περίπτωση αυτή, 1g δείγματος τοποθετείται σε 120ml νερού και αναδεύεται για 2 ώρες σε θερμοκρασία 80°C.
- Ψεκασμός με νερό σε στρώμα βιο-υλικού πάχους 30mm. Ο ψεκασμός έχει διάρκεια 1min και το νερό έχει τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) ίση με 485 mS cm⁻¹. Μερικά λεπτά σωματίδια χάνονται με αυτή την μέθοδο, λόγω του ότι η στήριξη του υλικού γίνεται πάνω σε σίτες.
- Καταβύθιση του δείγματος σε απιονισμένο νερό. Σύμφωνα με αυτή την τεχνική, 100g δείγματος βυθίζονται πλήρως σε 7 λίτρα νερού για 24 ώρες.

Από όλες τις μεθόδους που προαναφέρθηκαν, επιλέξαμε την εκχύλιση με 120 ml διπλά απιονισμένου νερού ανά g δείγματος και ανάδευση για 2 ώρες σε θερμοκρασία 80°C, για την βιομάζα και 1g δείγματος ανα 20ml νερού για τον λιγνίτη, επίσης στους 80°C. Η

επιλογή αυτή έγινε με βασικό κριτήριο την απλότητα και την οικονομικότητα της μεθόδου. Αφού τα καύσιμα υπέστησαν εκχύλιση και κατόπιν ξήρανση, αναμίχθηκαν στις επιθυμητές αναλογίες πριν από κάθε καύση.



Εικόνα 3.1 Πειραματική διάταξη της διεργασίας της εκχύλισης

3.4. Προσθετικά υλικά

Όπως αναφέρθηκε στο Υποκεφάλαιο 2.3.3.3, τα πρόσθετα αποτελούν ένα τρόπο ελέγχου των επικαθίσεων, επισκωρώσεων και συσσωματώσεων. Τα πρόσθετα, τα οποία χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό, αποτελούνται από αλουμινοπυριτικά ορυκτά, ορυκτά που περιέχουν στη δομή τους σίδηρο και ορυκτά που περιέχουν ασβέστιο και μαγνήσιο.

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκε η συμβολή που έχουν τα πρόσθετα στο σχηματισμό επικαθίσεων, επισκωρώσεων και συσσωματώσεων. Για το σκοπό αυτό, 5 πρόσθετα αναμίχθηκαν με τα καύσιμα βιομάζας πριν την εισαγωγή τους στο αντιδραστήρα. Το ποσοστό των προσθέτων στο καύσιμο ήταν 5% και η ανάμιξη έγινε μηχανικά σε ξηρή βάση. Η κοκκομετρία των προσθέτων ήταν $-250\ \mu\text{m}$. Τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν βωξιτικό υλικό (κυρίως διάσπορο, $\text{AlO}(\text{OH})$), χλωρίτης $((\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{OH})_8(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10})$,

Μοντμοριλονίτης $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, χλωριούχο άλας του αργιλίου, $(\text{AlCl}_3, \text{anhydrous})$ και εξαενδατωμένο μονοπεροξειφθαλικό μαγνήσιο (Magnesium monoperoxyphthalate hexahydrate $(\text{HO}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_3)_2\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

3.5. Σύστημα ρευστοποιημένης κλίνης

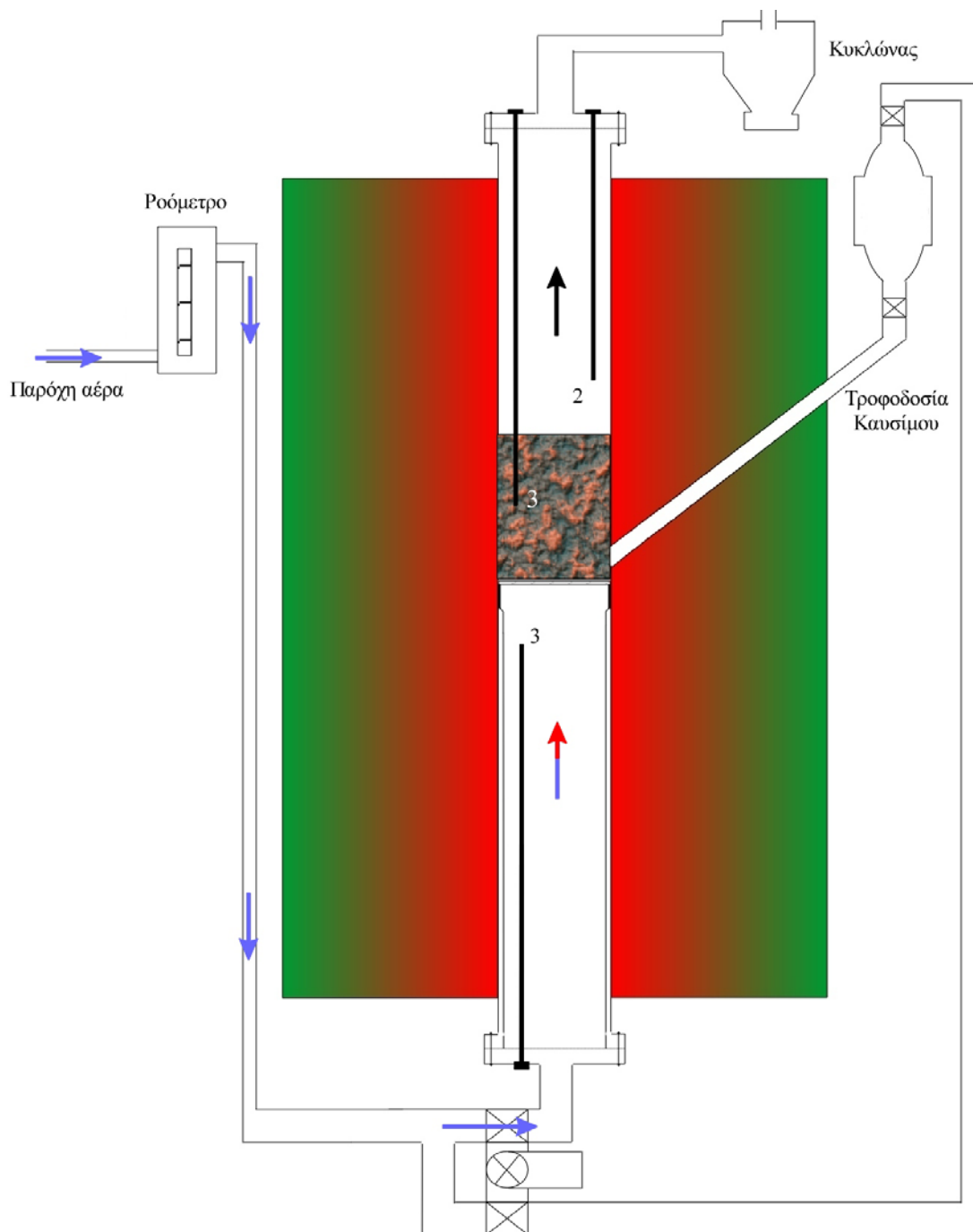
3.5.1. Σχεδιασμός αντιδραστήρα

Το εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης διαθέτει στον εξοπλισμό του έναν αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης, ο οποίος φαίνεται στην Εικόνα 3.2 και χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των τεφρών των δειγμάτων βιομάζας, τα οποία μελετήθηκαν στη παρούσα εργασία. Ο πυρήνας του αντιδραστήρα αποτελείται από ένα κύλινδρο από ανοξείδωτο ατσάλι, διαμέτρου 7 εκατοστών και ύψους 120 εκατοστών, καθώς και από έναν δεύτερο κύλινδρο, ο οποίος ολισθαίνει εσωτερικά από τη βάση του πυρήνα. Στο πάνω μέρος του κυλίνδρου αυτού τοποθετείται μια πορώδης πλάκα από χαλαζία, η οποία συγκρατεί το αδρανές υλικό στο κέντρο περίπου του πυρήνα, ενώ επιτρέπει στον αέρα, ο οποίος εισέρχεται από τη βάση του 2^{ου} κυλίνδρου, να περνάει και να προκαλεί τη ρευστοποίηση του αδρανούς υλικού.

Η θέρμανση του αντιδραστήρα γίνεται μέσω ηλεκτρικών αντιστάσεων, οι οποίες είναι τοποθετημένες γύρω από τον πυρήνα. Ο πυρήνας με τις αντιστάσεις μονώνεται θερμικά από κεραμικό υλικό, ενώ οι σωληνώσεις που οδηγούν τα αερία εκτός αντιδραστήρα καλύπτονται με κεραμοβάμβακα.



Εικόνα 3.2 Πειραματική διάταξη συστήματος ρευστοποιημένης κλίνης που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία.



Σχήμα 3.3 Διάταξη αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία. Με 1,2,3 συμβολίζονται οι θέσεις των θερμοστοιχείων που μας δίνουν τις ενδείξεις της θερμοκρασίας.

3.5.2. Υπολογισμός παραμέτρων λειτουργίας.

Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί η ρευστοποιημένη κλίνη, η οποία περιγράφεται στο Υποκεφάλαιο 3.5.1, πρέπει να καθοριστούν κάποιοι παράμετροι. Οι παράμετροι αυτοί έχουν να κάνουν τόσο με τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα, όσο και με χαρακτηριστικά του αδρανούς και του καυσίμου που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν.

Οι παράμετροι που αφορούν στη λειτουργία του αντιδραστήρα είναι η θερμοκρασία λειτουργίας του, η ελάχιστη ταχύτητα του εισαγόμενου αέρα, ώστε να επιτυγχάνεται ρευστοποίηση του αδρανούς, ο ρυθμός και η ποσότητα του εισαγόμενου αέρα, καθώς και ο χρόνος παραμονής του καυσίμου στη κλίνη.

Επίσης, θα πρέπει να καθοριστούν το είδος, η κοκκομετρία και η ποσότητα τόσο του αδρανούς υλικού της κλίνης, όσο και του καυσίμου. Τέλος, για το αδρανές που έχει επιλεγεί, θα πρέπει να υπολογιστεί το ελάχιστο πορώδες του στη κλίνη.

Θερμοκρασία λειτουργίας

Ως θερμοκρασία λειτουργίας της κλίνης επιλέχθηκε αυτή των 900°C. Αυτή η περιοχή τιμών αντιπροσωπεύει τη θερμοκρασία υπό την οποία λειτουργούν οι καυστήρες ρευστοποιημένης κλίνης, ενώ ταυτόχρονα είναι δυνατή η μελέτη της επίδρασης που ασκεί αυτή, στην ορυκτολογία και τη χημεία της ιπτάμενης τέφρας που προκύπτει, καθώς και στη τάση του καυσίμου να προκαλεί επικαθίσεις, επισκωριώσεις και συσσωματώματα.

Είδος, ποσότητα και κοκκομετρία αδρανούς

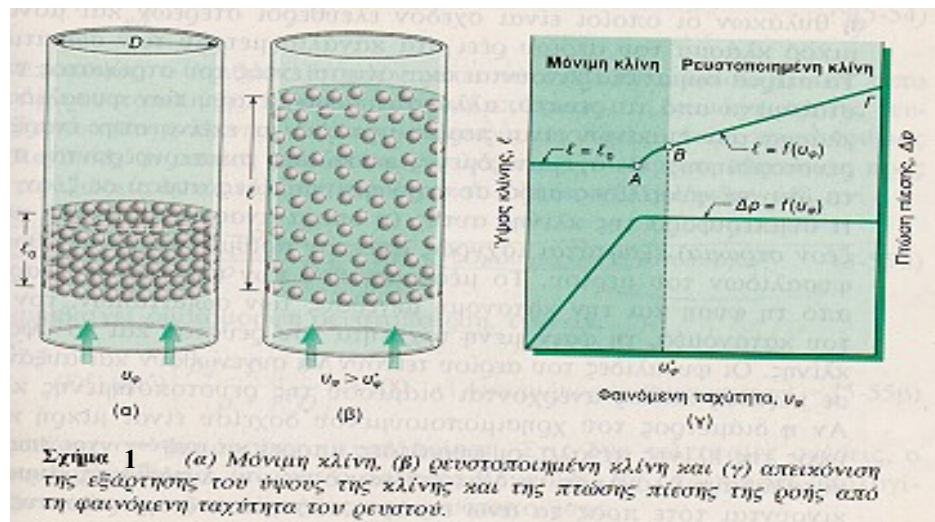
Οι τρεις αυτοί παράμετροι του αδρανούς υλικού της κλίνης προσδιορίστηκαν πειραματικά. Αρχικά επιλέχθηκε ως αδρανές υλικό δολομίτης, αλλά αντικαταστάθηκε με άστριο, λόγω της μεγάλης ευθρυπτότητας που παρουσίαζε. Η ποσότητα και η κοκκομετρία του αστρίου προσδιορίστηκε παραμετρικά, με στόχο να μπορεί να επιτευχθεί ρευστοποίηση, χωρίς το αδρανές υλικό να παρασύρεται εκτός αντιδραστήρα και να γίνεται διαχωρισμός μεταξύ αυτού και της παραγόμενης από τη καύση τέφρας. Έτσι χρησιμοποιήθηκαν 800 γραμμάρια άστριου κοκκομετρίας 710 μm – 1000 μm .

Είδος, ποσότητα και κοκκομετρία καυσίμου

Το είδος της βιομάζας, δηλαδή το πυρηνόξυλο και το ξύλο ελιάς, επιλέχθηκε, όπως έχει αναφερθεί στο Υποκεφάλαιο 3.2, με βάση την τοπική του αφθονία, ο δε λιγνίτης ως αντιπροσωπευτικός των κοιτασμάτων της Μακεδονίας, που είναι και τα μεγαλύτερα της χώρας μας. Η ποσότητα συνδέεται άμεσα με τη ποσότητα του αδρανούς της κλίνης, αφού αποτελεί περίπου το 3% αυτού, οπότε κάθε εισαγωγή περιλάμβανε 25 γραμμάρια καυσίμου. Τέλος, η κοκκομετρία προσδιορίστηκε παραμετρικά, με σκοπό να αποφεύγονται φαινόμενα άκαυστων σωματιδίων και να είναι σαφής ο διαχωρισμός της παραγόμενης από το καύσιμο τέφρας και του αδρανούς υλικού της κλίνης. Έτσι, με βάση τις απαιτήσεις αυτές, η κοκκομετρία που προέκυψε είναι 850 μm – 1180 μm .

Ελάχιστο πορώδες της κλίνης του αδρανούς.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4, το πορώδες μιας ρευστοποιημένης κλίνης αυξάνεται με την αύξηση της φαινόμενης ταχύτητας. Το ελάχιστο πορώδες ρευστοποίησης είναι το πορώδες ε^* του στρώματος, όταν αρχίζει η αληθής ρευστοποίηση (σημείο Β). Το πορώδες ε^* της κλίνης εξαρτάται από το είδος του υλικού και γενικώς αυξάνεται με την



Σχήμα 3.4 (Παπαϊωάννου, 1996). (α) Μόνιμη κλίνη, (β) ρευστοποιημένη κλίνη και (γ) απεικόνιση της εξάρτησης του ύψους της κλίνης και της πτώσης πίεσης της ροής από τη φαινόμενη ταχύτητα του ρευστού

ελάττωση του μεγέθους των σωματιδίων. Σημειώνεται ότι στις τεχνικές εφαρμογές, ως ελάχιστο πορώδες λαμβάνεται το πορώδες της σταθερής κλίνης

Ως γνωστόν το πορώδες, ε , εκφράζεται με το πηλίκο του όγκου των κενών, προς τον ολικό όγκο, οπότε:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{κενών}}}{V_{\text{ολικό}}} = \frac{V_{\text{ολικό}} - V_{\text{στερεών}}}{V_{\text{ολικό}}} = 1 - \frac{V_{\text{στερεών}}}{V_{\text{ολικό}}} \quad (1)$$

Στο Υποκεφάλαιο 3.2 αναφέρεται η πυκνότητα του άστριου, ρ_s , που χρησιμοποιήθηκε, η οποία ισούται με $\rho_s = 2670 \text{ kg/m}^3$, ενώ, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η μάζα του αστρίου που τοποθετείται στον αντιδραστήρα είναι 800 g., οπότε:

$$V_{\text{στερεών}} = \frac{m_{\text{στερεών}}}{\rho_{\text{στερεών}}} = \frac{0.8 \text{ kg}}{2670 \text{ kg/m}^3} = 2.99 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \quad (2)$$



Εικόνα 3.3 Προσομοίωση αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης (κρύο μοντέλο)

Το εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων διαθέτει εκτός του αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης και μία προσομοίωση αυτού, από plexiglas, η οποία φαίνεται στην Εικόνα 3.3 και θα αναφέρεται ως κρύο μοντέλο. Με τη βοήθεια του κρύου μοντέλου είναι δυνατή η οπτική παρατήρηση του ύψους, h , που καταλαμβάνει το αδρανές στον πυρήνα του αντιδραστήρα, το οποίο είναι 14.5 εκατοστά του μέτρου. Επίσης στο Υποκεφάλαιο 3.5.1 αναφέρονται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πυρήνα του αντιδραστήρα, όπου στην ουσία πρόκειται για έναν κύλινδρο με διάμετρο βάσης, d , τα 7 εκατοστά του

μέτρου. Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα, ο όγκος, τον οποίο καταλαμβάνει στον αντιδραστήρα το αδρανές υλικό υπολογίζεται ως εξής:

$$V_{ολικό} = \pi * \frac{d^2}{4} * h = 3,14 * \frac{0,07^2 m^2}{4} * 0,145 m = 5.58 * 10^{-4} m^3 \quad (3)$$

Με τη βοήθεια των σχέσεων (2) και (3), η σχέση (1) μας προσδιορίζει το πορώδες του αδρανούς υλικού της κλίνης $\varepsilon = 0.46$ ή **46%**

Ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης

Ως ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης ορίζεται η ταχύτητα, υπό την οποία ο αέρας, που εισάγεται στη κλίνη, είναι ικανός να προκαλέσει το φαινόμενο της ρευστοποίησης στο αδρανές υλικό αυτής. Η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης υπολογίστηκε τόσο πειραματικά, με τη βοήθεια της συσκευής του κρύου μοντέλου (Σχήμα 3.2), όσο και θεωρητικά με βοήθεια εξισώσεων.

Α) Θεωρητικός τρόπος υπολογισμού της ελάχιστης ταχύτητας ρευστοποίησης.

Η φαινόμενη ταχύτητα στις συνθήκες ελάχιστης ρευστοποίησης δίνεται, για σωματίδια ισότροπου σχήματος, από την εξίσωση του Ergun:

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{\min}^3 \phi_s} \left(\frac{d_p u_{\min} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{\min})}{\varepsilon_{\min}^3 \phi_s^2} \left(\frac{d_p u_{\min} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \quad (4)$$

όπου ε_{\min} : πορώδες στρώματος στο σημείο έναρξης της ρευστοποίησης

d_p : διάμετρος σωματιδίου (m)

ϕ_s : σφαιρικότητα σωματιδίου (=επιφάνεια σφαίρας/ επιφάνεια σωματιδίου ίδιου όγκου)

u_{\min} : ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης (φαινόμενη) (m/s)

ρ_g : πυκνότητα αέρα (kg/m³)

ρ_s : πυκνότητα σωματιδίου (kg/m³)

g : επιτάχυνση βαρύτητας (m/s²)

μ : ιξώδες αέρα (kg/(m*s))

Ο παραπάνω τύπος στη θερμοκρασία περιβάλλοντος ($\sim 25^\circ\text{C}$) με δεδομένα $\varepsilon_{\min}=0.46$, $d_p=0.000855\text{ m}$, $\varphi_s=0.54$, $\rho_g=1.293\text{ kg/m}^3$, $\rho_s=2670\text{ kg/m}^3$, $g=9.81\text{ m/s}^2$ και $\mu=0.019\cdot 10^{-3}\text{ kg/(m*s)}$, δίνει ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης **$u_{\min}=0.29\text{ m/s}$** . Σημειώνεται ότι οι τιμές της πυκνότητας και ιξώδους του αέρα και της σφαιρικότητας των σωματιδίων του αδρανούς προκύπτουν βιβλιογραφικά (Kunii, 1991).

B) Πειραματικός τρόπος υπολογισμού της ελάχιστης ταχύτητας ρευστοποίησης.

Στήν κλίνη στερεών σωματιδίων, η οποία απεικονίζεται στο Σχήμα 3.4(α) διοχετεύεται αέρας από τον πυθμένα με χαμηλή ροή και παρέχεται η δυνατότητα μέτρησης της πίεσης πριν και μετά το στρώμα των στερεών σωματιδίων. Τα φαινόμενα που συμβαίνουν αυξάνοντας σταδιακά τη ροή του αέρα είναι τα εξής: Αρχικά, ο αέρας που διοχετεύεται στη κλίνη περνάει διαμέσου των πόρων που σχηματίζουν τα στερεά σωματίδια, χωρίς να παρατηρείται κάποιο ιδιαίτερο φαινόμενο. Αυξάνοντας τη ροή, μέρος του αέρα θα συνεχίσει να περνά διαμέσου των σωματιδίων και θα παρατηρείται μια διαφορά πίεσης πριν και μετά το στρώμα αυτών, η οποία θα αυξάνεται, όσο αυξάνεται η ροή. Για κάποια τιμή της ροής του αέρα, η δύναμη που ασκείται στα στερεά σωματίδια είναι ικανή να υπερνικήσει το βάρος των σωματιδίων αυτών. Στο σημείο αυτό, παρατηρείται εξίσωση των τιμών της πίεσης πριν και μετά το στρώμα των σωματιδίων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4(γ) και η ταχύτητα του αέρα που αντιστοιχεί στη ροή αυτή, αντιπροσωπεύει την ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης του συγκεκριμένου στρώματος των στερεών σωματιδίων. Σε διάγραμμα πτώσης πίεσης (N/m^2), συναρτήσει ταχύτητας αέρα (m/s), η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης προσδιορίζεται ως η ταχύτητα στην οποία συμβαίνει αλλαγή κλίσης της ευθείας του διαγράμματος.

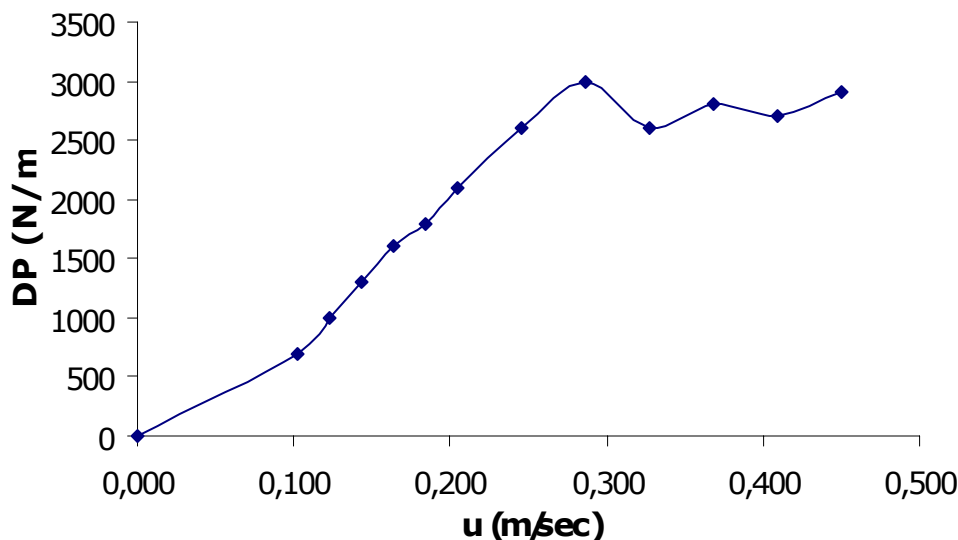
Το κρύο μοντέλο, το οποίο αναφέρθηκε παραπάνω, δίνει τη δυνατότητα πραγματοποίησης της παραπάνω διαδικασίας. Τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν αναφέρονται στον Πίνακα 3.1

Σημειώνεται ότι από τις τιμές της πτώσης πίεσης έχει αφαιρεθεί η πτώση πίεσης που οφείλεται στο πορώδες δίσκο που συγκρατεί το αδρανές και επιτρέπει στον αέρα να περνά διαμέσου αυτού. Αυτό επετεύχθη εκτελώντας πείραμα με κενό αντιδραστήρα.

Στο Διάγραμμα 3.1 απεικονίζεται η πτώση πίεσης (N/m^2), συναρτήσει ταχύτητας αέρα (m/s), που προκύπτει από τον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1 Πειραματικός προσδιορισμός της ελάχιστης ταχύτητας ρευστοποίησης.

Παροχή αέρα (SCFH)	Παροχή αέρα $\cdot 10^{-4}$ (m^3/s)	Ταχύτητα αέρα (m/s)	Πτώση πίεσης στην κλίνη (mbar)	Πτώση πίεσης στην κλίνη (N/m^2)
0	0	0	0	0
50	3.935	0.102	7	700
60	4.722	0.123	10	1000
70	5.509	0.143	13	1300
80	6.296	0.164	16	1600
90	7.083	0.184	18	1800
100	7.870	0.205	21	2100
120	9.444	0.246	26	2600
140	11.018	0.286	30	3000
160	12.592	0.327	26	2600
180	14.166	0.368	28	2800
200	15.740	0.409	27	2700
220	17.314	0.450	29	2900



Διάγραμμα 3.1 Προσδιορισμός της ελάχιστης ταχύτητας ρευστοποίησης, ως συνάρτηση της πτώσης πίεσης διαμέσου στρώματος στερεών σωματιδίων

Η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης που προκύπτει πειραματικά, όπως φαίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα αντιστοιχεί σε $u_{\min} = 0.286 \text{ m/s}$.

Το ζητούμενο στη παρούσα εργασία όμως δεν είναι ο υπολογισμός της ταχύτητας ελάχιστης ρευστοποίησης στις συνθήκες περιβάλλοντος, αλλά στις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων. Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να προσδιοριστεί η αντίστοιχη ταχύτητα στη θερμοκρασία των 900°C . Λόγω της τεχνικής αδυναμίας να προσδιοριστεί πειραματικά η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης, αφού στο κρύο μοντέλο δεν είναι δυνατή η θέρμανση, αναγκαστικά έγινε χρήση της εξίσωσης του Ergun. Η χρήση της εξίσωσης αυτής δικαιολογείται, αφού υπήρχε ταύτιση της τιμής της ελάχιστης ταχύτητας ρευστοποίησης που προέκυψε από αυτή, σε σχέση με τη τιμή που προσδιορίστηκε πειραματικά σε συνθήκες περιβάλλοντος. Φυσικά, απαιτείται ο προσδιορισμός των τιμών του ιξώδους και της πυκνότητας του αέρα στις επιθυμητές συνθήκες.

Η πυκνότητα του αέρα σε μια θερμοκρασία T , υπολογίζεται σύμφωνα με τον Clapeyron, από τη σχέση:

$$\rho = \rho_o \frac{T_o * P}{T * P_o}$$

όπου, ρ και ρ_0 είναι η πυκνότητα του αέρα σε kg/m^3 στην θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος και στους 25°C αντίστοιχα

T και T_0 , η θερμοκρασία σε βαθμούς Κέλβιν

P και P_0 , η πίεση λειτουργίας (για τη διάταξη του πειράματος είναι $P=P_0$)

Έτσι, για θερμοκρασία λειτουργίας 900°C η πυκνότητα του αέρα είναι:

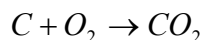
$$\rho_{900} = 1.293 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \frac{298 \text{ K}}{1173 \text{ K}} = 0.328 \text{ kg/m}^3$$

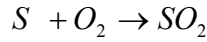
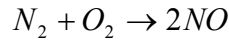
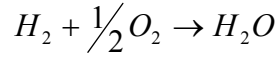
Η ροή του αέρα, Q , που αντιστοιχεί στις ελάχιστες ταχύτητες ρευστοποίησης, υπολογίζεται εύκολα, δεδομένου ότι γνωρίζουμε τη διατομή στην οποία παρέχεται και ισούται με $Q_{\min 900} = 64 \text{ SCFH}$. Η ταχύτητα και κατ' επέκταση και η ροή, η οποία εφαρμόστηκε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, προκειμένου να δημιουργείται σίγουρα ρευστοποίηση, ήταν η διπλάσια της ελάχιστης. Έτσι, κατά τη πειραματική διαδικασία η ροή του αέρα στη κλίνη ήταν $Q_{900} = 128 \text{ SCFH}$.

Υπολογισμός του απαιτούμενου για τη καύση αέρα

Το σύστημα ρευστοποιημένης κλίνης, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία, όπως περιγράφεται στο Υποκεφάλαιο 3.5.1, δεν υποστηρίζει συνεχή τροφοδοσία. Για να παραχθεί η απαραίτητη ποσότητα τέφρας από τα καύσιμα βιομάζας, είναι απαραίτητο να γίνουν πολλαπλές εισαγωγές στον καυστήρα, δεδομένου ότι, η ποσότητα εισαγωγής καυσίμου είναι συγκεκριμένη (25 γραμμάρια), καθώς και ότι τα καύσιμα βιομάζας έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα, όπως φαίνεται στο Υποκεφάλαιο 4.1. Ο υπολογισμός του απαιτούμενου αέρα για τη καύση είναι αναγκαίος, για να υπολογιστεί στη συνέχεια ο χρόνος παραμονής του καυσίμου στον αντιδραστήρα και κατ' επέκταση ο χρόνος που απαιτείται μεταξύ δύο διαδοχικών εισαγωγών.

Ο υπολογισμός αυτός γίνεται με τη βοήθεια της στοιχειακής ανάλυσης του καυσίμου, θεωρώντας ότι οι αντιδράσεις που γίνονται στον αντιδραστήρα, όταν υπάρχει τέλεια καύση είναι οι ακόλουθες. Οι αντιδράσεις αυτές αντιμετωπίζονται ως ανεξάρτητες και παράλληλα εξελισσόμενες,





Τα χαρακτηριστικά μεγέθη, που αναφέρονται στην πραγματική καύση 1 kg καυσίμου (μίγμα από στοιχεία και χημικές ενώσεις), στο οποίο η i χημική ένωση περιέχεται σε αναλογία μάζας $\gamma_i = \text{kg } i \text{ συστατικού} / \text{kg καυσίμου}$, δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις (Παπαγεωργίου, 1991):

Απαιτούμενη ποσότητα, μ , και όγκος, V , αέρα.

$$\mu_{LoT} = \sum_{(i)} (\mu_{(LoT)_i} * \gamma_i), \text{ σε kg} / \text{kg}_{\text{καυσίμου}} \quad (5)$$

$$V_{LoT} = \sum_{(i)} (V_{(LoT)_i} * \gamma_i), \text{ σε m}^3 / \text{kg}_{\text{καυσίμου}} \quad (6)$$

όπου τα $\mu_{(LoT)_i}$ και $V_{(LoT)_i}$ υπολογίζονται από τον Πίνακα 3.3

Πίνακας 3.3 Υπολογισμός δεικτών $\mu_{(LoT)_i}$ και $V_{(LoT)_i}$.

Στοιχείο ή Ένωση	Απαιτούμενο Οξυγόνο		Απαιτούμενος Αέρας	
	$\mu_{O2o} \text{ (kg/kg)}$	$V_{O2o} \text{ (m}^3\text{/kg)}$	$\mu_{LoT} \text{ (kg/kg)}$	$V_{LoT} \text{ (m}^3\text{/kg)}$
C	$2.6642 * \gamma_c$	$1.864 * \gamma_c$	$11.4807 * \gamma_c$	$8.8766 * \gamma_c$
H ₂	$7.9365 * \gamma_{H2}$	$5.5531 * \gamma_{H2}$	$34.2002 * \gamma_{H2}$	$26.4433 * \gamma_{H2}$
O ₂	$-\gamma_{O2}$	$-0.6997 * \gamma_{O2}$	$-4.3092 * \gamma_{O2}$	$-3.3319 * \gamma_{O2}$
N	$1.1422 * \gamma_N$	$0.7991 * \gamma_N$	$4.920 * \gamma_N$	$3.8052 * \gamma_N$
S	$0.9979 * \gamma_S$	$0.6982 * \gamma_S$	$4.3002 * \gamma_S$	$3.3248 * \gamma_S$

Σημείωση: Ο δείκτης L υποδηλώνει τον αέρα, ο δείκτης ο, ότι αναφερόμαστε σε στοιχειομετρική καύση και ο δείκτης T ότι ο αέρας είναι χωρίς υγρασία.

Σύμφωνα λοιπόν με τη στοιχειακή ανάλυση, η οποία δίνεται στο Υποκεφάλαιο 4.1, και χρησιμοποιώντας τον Πίνακα 3.3, καθώς και τις σχέσεις (5), (6), προκύπτει ότι, όσο αφορά στο πυρηνόξυλο, ο απαιτούμενος όγκος του αέρα (χωρίς υγρασία) για τη καύση ενός κιλού καυσίμου είναι $4,813 \text{ m}^3$, για τα ξύλα ελιάς $4,204 \text{ m}^3$ και για τον λιγνίτη $2,7 \text{ m}^3$. Οπότε, για τη καύση των 25 γραμμαρίων καυσίμου, τα οποία εισάγονται κάθε φορά στον αντιδραστήρα απαιτούνται, για το πυρηνόξυλο 0.12 m^3 αέρα, για τα ξύλα ελιάς 0.11

m³ και για τον λιγνίτη 0,07 m³. Στην πράξη, όμως, λόγω του ότι ο αέρας περιέχει υγρασία και οι αντιδράσεις που συμβαίνουν είναι περισσότερο πολύπλοκες, χρησιμοποιήθηκε ποσότητα αέρα με 20% περίσσεια από τη θεωρητικά αρκετή. Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη την περίσσεια αυτή θα θεωρήσουμε ως επαρκή ποσότητα αέρα για ένα κιλό καυσίμου τα εξής: Για το πυρηνόξυλο 0,121m³, για το ξύλο ελιάς 0,111m³ και για τον λιγνίτη 0,07 m³.

Χρόνος παραμονής του καυσίμου στη κλίνη

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, στην περίπτωση που η κλίνη λειτουργεί στους 900 °C η ροή του παρεχόμενου αέρα είναι 128 SCFH ή 0.00101 m³/s. Συνδυάζοντας τα παραπάνω δεδομένα, υπολογίζουμε τους απαιτούμενους χρόνους παραμονής για τα διαφορετικά είδη μιγμάτων καυσίμου που χρησιμοποιήθηκαν για ποσότητα 25 γραμμαρίων μίγματος. Στον ακόλουθο πίνακα 3.4 φαίνονται οι χρόνοι αυτοί για τις διάφορες αναλογίες λιγνίτη – βιομάζας.

Πίνακας 3.4: Ελάχιστος απαιτούμενος χρόνος παραμονής στην κλίνη για τα διάφορα καύσιμα μίγματα.

Καύσιμο	Ελάχιστος χρόνος παραμονής (sec)
Λιγνίτης	70
Πυρηνόξυλο	120
Ξύλο ελιάς	110
Λιγνίτης 95%+Πυρηνόξυλο 5%	87
Λιγνίτης 90%+Πυρηνόξυλο 10%	90
Λιγνίτης 80%+Πυρηνόξυλο 20%	96
Λιγνίτης 95%+Ξύλο Ελιάς 5%	86,4
Λιγνίτης 90%+Ξύλο Ελιάς 10%	88,8
Λιγνίτης 80%+Ξύλο Ελιάς 20%	93,6

3.5.3. Μεθοδολογία εκτελέσεως των δοκιμών.

Η παραγωγή των τερφών των καυσίμων βιομάζας που μελετώνται στη παρούσα εργασία επετεύχθη με τη χρήση του αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης, η οποία περιγράφηκε στο Υποκεφάλαιο 3.5.1.

Μετά το στάδιο της επιλογής των καυσίμων και του αδρανούς και τους υπολογισμούς των παραμέτρων λειτουργίας του αντιδραστήρα, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων για την παραγωγή ικανοποιητικής ποσότητας τέφρας των βιοκαυσίμων.

Ο περιορισμός ο οποίος υπήρχε, ήταν η δεδομένη ποσότητα τροφοδοσίας καυσίμου, η οποία είναι 25 γραμμάρια. Επιπρόσθετα, η χαμηλή περιεκτικότητα των καυσίμων σε τέφρα, επέβαλε πολλαπλές εισαγωγές ανά δείγμα.

Η πειραματική διαδικασία, η οποία ακολουθήθηκε, περιελάμβανε τα εξής στάδια. Ρύθμιση της θερμοκρασίας και της παροχής του αέρα και έναρξη της συσκευής, έως ότου αποκτήσει την επιθυμητή θερμοκρασία και παραμονή στις συνθήκες αυτές τουλάχιστον 2 ωρών. Μετά την λήξη κάθε πειράματος, που διαρκούσε περίπου 2 ώρες, ο αντιδραστήρας απενεργοποιούταν, αφήνοντας την παροχή αέρα για να διατηρείται η ρευστοποίηση και να επιτυγχάνεται ταχύτερη ψύξη του.

Μόλις αποκτούσε θερμοκρασία δωματίου, περίπου 18 ώρες αργότερα, αφαιρούταν η βάση του αντιδραστήρα, αποσπώντας τον εσωτερικό κύλινδρο του πυρήνα και το αδρανές συλλεγόταν σε σακούλα. Ακολουθούσε ζύγιση του αδρανούς, προκειμένου να διασφαλιστεί ότι όλη η ποσότητά του παρέμενε στον αντιδραστήρα, λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος για αναλύσεις και στη συνέχεια κοκκομετρική ανάλυση για να ανακτηθεί η ποσότητα που βρίσκεται στην επιθυμητή κοκκομετρία. Τέλος, γινόταν προσθήκη ποσότητας αστρίου κοκκομετρίας 710 μm – 1000 μm , έως ότου συμπληρωθούν 800 γραμμάρια αδρανούς και να χρησιμοποιηθούν στο επόμενο πείραμα.

Η συλλογή της τέφρας γινόταν από τον κυκλώνα, ακολουθούμενη από κοκκομετρική ανάλυση και τα διάφορα κλάσματα φυλάσσονταν σε σακουλάκια προφυλαγμένα από υγρασία, έως ότου γίνουν σε αυτή οι ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις.

Στη συνέχεια, ακολουθούσε προσεκτικός καθαρισμός του αντιδραστήρα και του κυκλώνα με αέρα, προκειμένου να διασφαλιστεί η καθαρότητα των παραγόμενων

τεφρών και συναρμολόγηση της κλίνης. Μετά τη συναρμολόγηση, γινόταν εισαγωγή του αδρανούς με συνεχή παρακολούθηση του κυκλώνα, ώστε να μην υπάρξει διαφυγή του και ακολουθούσε η ίδια διαδικασία, όπως περιγράφεται παραπάνω, με νέο δείγμα.

3.6. Ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις τέφρας.

3.6.1. Χημική ανάλυση.

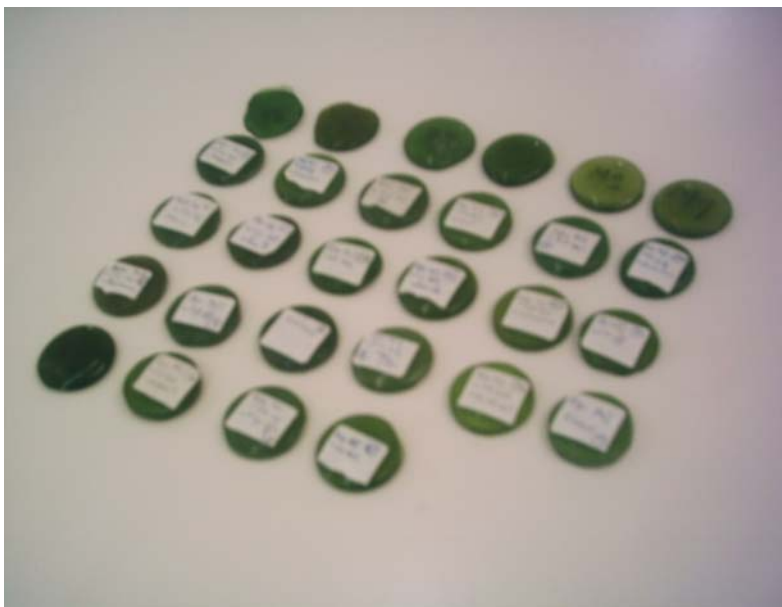
Η χημική ανάλυση των δειγμάτων της τέφρας πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων με τον χημικό αναλυτή S2 της BRUKER, με τη μέθοδο της φασματομετρίας ακτίνων $-X$, η οποία αποτελεί μια από τις βασικές αναλυτικές μεθόδους γεωλογικού υλικού. Κανονικά είναι μη καταστρεπτική μέθοδος εφ' όσον το δείγμα αναλύεται σε στερεά κατάσταση, συνήθως κονιοποιημένο, δίχως χημικές επεξεργασίες και διαλυτοποιήσεις. Στην περίπτωση μας όμως η ανάλυση των δειγμάτων έγινε κατόπιν σύντηξης τους με τετραβορικό λίθιο ($B_4Li_2O_7$).

Η μέθοδος αυτή παρέχει καλύτερη ακρίβεια, σε σχέση με την κλασική φασματομετρία, όπου το δείγμα βρίσκεται σε κονιοποιημένη κατάσταση. Η ύπαρξη περίσσειας λιθίου και βορικών ιόντων στο διάλυμα του δείγματος επιδρά κατασταλτικά στις παρεμβολές μήτρας στην ακτινοβολία, ενώ η διεισδυτικότητα των ακτίνων X είναι σαφώς μεγαλύτερη στο υαλώδες δείγμα απ' ότι σε συμπιεσμένο δισκίο σκόνης, γεγονός που μας προσφέρει καλύτερη αντιπροσωπευτικότητα στο σώμα του δείγματος.

Το δείγμα αναμιγνύονταν με κατάλληλη ποσότητα τετραβορικού λιθίου, και αφού το μίγμα λειοτριβούνταν και ομογενοποιούνταν, τοποθετούνταν σε χωνευτήριο λευκοχρύσου και κατόπιν τήκονταν στους $980^\circ C$. Μετά από αρκετή παραμονή στον φούρνο το τήγμα χυτεύονταν σε κατάλληλο καλούπι λευκοχρύσου και αφήνονταν να ψυχθεί και να στερεοποιηθεί. Έτσι λαμβάνονταν το μίγμα σε υαλώδη μορφή, στο κατάλληλο μέγεθος ώστε να εφαρμόζει στους δειγματοφορείς, προσφέροντας μας τα προαναφερθέντα πλεονεκτήματα.



Εικόνα 3.4 : Φασματοφωτομετρικός αναλυτής S2 RANGER της BRUKER.



Εικόνα 3.5 : Συλλογή των προς ανάλυση δειγμάτων υπό μορφή στερεοποιημένου τμήματος

Αρχή της μεθόδου

Εάν βομβαρδιστεί ένα άτομο με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του δεσμού των ηλεκτρονίων του, τότε εκδιώκονται ηλεκτρόνια από εσωτερικές σε εξωτερικές στοιβάδες. Οι κενές θέσεις των ηλεκτρονίων που δημιουργούνται καλύπτονται από ηλεκτρόνια που πέφτουν στις θέσεις αυτές από τις εξωτερικές στοιβάδες. Η πλήρωση των θέσεων αυτών συνοδεύεται με εκπομπή ακτίνων $-X$, ενέργειας ίσης με την διαφορά ενέργειας της αντίστοιχης εξωτερικής από την εσωτερική στοιβάδα. Από το μήκος κύματος (ή την ενέργεια) των εκπεμπόμενων ακτίνων $-X$ γίνεται ο προσδιορισμός των χημικών στοιχείων και κατά συνέπεια, ο ποιοτικός προσδιορισμός του δείγματος ενώ από την ένταση τους γίνεται ο ποσοτικός προσδιορισμός. Η πραγματοποίηση του προσδιορισμού μπορεί να περιγραφεί με τα ακόλουθα στάδια:

- Διέγερση του δείγματος
- Εκπομπή του χαρακτηριστικού φάσματος ακτίνων $-X$ για το υπό προσδιορισμό στοιχείο
- Ανάλυση (διαχωρισμός) των ακτίνων $-X$ που εκπέμπονται ως προς το μήκος κύματος ή την ενέργεια τους
- Ανίχνευση των ακτίνων $-X$
- Επεξεργασία των αποτελεσμάτων

Το αναλυόμενο δείγμα ήταν υπό μορφή τήγματος.

Η διέγερση του δείγματος γίνεται με ειδικές λυχνίες ακτίνων $-X$, ενέργειας πολλαπλάσιας αυτής που θέλουμε να διεγείρουμε. Οι διαθέσιμες λυχνίες είναι W, Rh, Pd, Au, Mo με συνηθέστερη λυχνία αυτής του Rh.

Οι ακτίνες $-X$ αποτελούν μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Το μήκος κύματος τους αλληλοκαλύπτεται με την ακτινοβολία $-\gamma$ και τις μικρού μήκους κύματος υπεριώδεις ακτίνες. ($\lambda=0.1-100\text{\AA}$, $1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$).

Το φάσμα των ακτίνων $-X$ αποτελείται από το συνεχές και το χαρακτηριστικό, με σχετικά λίγες συγκεκριμένες γραμμές.

Το συνεχές φάσμα δημιουργείται εξ' αιτίας του φρεναρίσματος των ηλεκτρονίων στο ηλεκτροστατικό πεδίο των ατόμων που βομβαρδίζονται. Το χαρακτηριστικό φάσμα δημιουργείται από την διέγερση των ηλεκτρονίων εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων K,

L και M. Τις χαρακτηριστικές ακτινοβολίες που δημιουργούνται τις αποκαλούμε με το όνομα της στοιβάδας από την οποία απομακρύνεται το ηλεκτρόνιο

Η ανάλυση(διαχωρισμός) των ακτίνων –X μπορεί να γίνει είτε με βάση το μήκος κύματος είτε με βάση την ενέργειά τους.

Στην περίπτωση των οργάνων που ο διαχωρισμός γίνεται με βάση το μήκος κύματος, οι εκπεμπόμενες ακτίνες X κατευθύνονται πάνω σε έναν κρύσταλλο αναλυτή, οπότε παρατηρείται περίθλαση σύμφωνα με τον νόμο του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \Theta$$

Θ = Γωνία περίθλασης, $2d$ = Ενδοκρυσταλλική απόσταση ενός μονοκρυστάλλου αναλυτή.

Η μέγιστη γωνία Θ στο γωνιόμετρο είναι 75° ή $\sin 75^\circ = 0,966$, δηλαδή το $n \cdot \lambda$ που μπορεί να προσδιοριστεί είναι $n \cdot \lambda \leq 0,966 \cdot 2d$.

Με το φασματοφωτόμετρο ακτίνων –X ανάλυσης μήκους κύματος μπορούν να αναλυθούν μήκη κύματος από $12-0,4\text{\AA}$. Τα στοιχεία που μπορούν να αναλυθούν είναι από ατομικό αριθμό 11(Na) έως 92(U).

Προκειμένου να έχουμε τον καλύτερο δυνατό διαχωρισμό μεταξύ δύο γραμμών με συγκεκριμένο $\Delta\lambda$ χρησιμοποιούμε διαφόρους κρυστάλλους ώστε να καλύψουμε όλο το φάσμα μήκους κύματος που αναλύει το φασματοφωτόμετρο.

Ο συνηθέστερος κρύσταλλος είναι το LiF(200) με $2d=4,028\text{\AA}$.

LiF(200) σημαίνει μονοκρύσταλλος LiF κομμένος παράλληλα στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (200). Η ανίχνευση των ακτίνων –X γίνεται με τη βοήθεια ειδικών απαριθμητών, οι οποίοι διακρίνονται σε αναλογικούς ροής αερίου και σπινθηριστικούς. Οι πρώτοι είναι ευαίσθητοι σε ανάλυση ελαφρών στοιχείων ($Z < 33$) οι δεύτεροι σε ανάλυση βαρέων στοιχείων ($Z > 33$).

Στην περίπτωση των οργάνων όπου ο διαχωρισμός γίνεται με βάση την ενέργεια, οι ακτίνες –X που εκπέμπονται από το σύνολο των στοιχείων του δείγματος οδηγούνται στον ανιχνευτή ταυτόχρονα. Ο ανιχνευτής που είναι κάποιος ημιαγωγός (συνήθως Si με ίχνη Li), μετατρέπει την προσπίπτουσα ακτινοβολία σε αντίστοιχα σήματα διαφοράς δυναμικού. Τα σήματα αυτά αφού ενισχυθούν διαχωρίζονται από έναν αναλυτή πολλαπλών διόδων. Οπότε σήματα διαφορετικού μεγέθους που αντιστοιχούν σε διαφορετικές ενέργειες διαχωρίζονται και μπορούν στη συνέχεια να επεξεργαστούν από τον υπολογιστή του οργάνου.

Ποσοτικός προσδιορισμός

Ο ποσοτικός προσδιορισμός στηρίζεται στο ότι η ένταση των ακτίνων $-X$ για κάθε ανάκλαση είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του αντίστοιχου στοιχείου στο δείγμα.

$$I_{ik} = f(C_i)$$

Η περιεκτικότητα του I ενός αγνώστου δείγματος χ , ισούται με $C_{ix} = I_{ix}/I_i(\text{std}) \cdot C_i(\text{std}) \cdot K_i$,

I_{ix} , $I_i(\text{std})$ = Εντάσεις του αγνώστου δείγματος και δείγματος αναφοράς.

$C_i(\text{std})$ = περιεκτικότητα δείγματος αναφοράς

K_i = συντελεστής διόρθωσης.

Ο συντελεστής K_i αφορά κυρίως λάθη από τους διαφορετικούς συντελεστές απορρόφησης μάζης μεταξύ αγνώστου δείγματος και αναφοράς.

Για ιχνοστοιχεία ισχύει : $C_{ix} = I_{ix}/I_{istd} \cdot C_{istd} \cdot \mu_f/\mu_{std}$

μ_i = συντελεστής απορρόφησης μάζης, $\mu\chi = \sum \mu_i C_i$, μ_i και C_i είναι οι επί μέρους συντελεστές απορρόφησης και περιεκτικότητες των στοιχείων του δείγματος.

Ο συντελεστής μ είναι αντιστρόφος ανάλογος της έντασης του φαινομένου Compton (Η ένταση I_{compton} είναι γραμμική συνάρτηση του $1/\mu$ του δείγματος.). Το φαινόμενο Compton οφείλεται στη σύγκρουση ενός φωτονίου με ένα ηλεκτρόνιο, σύμφωνα με τους νόμους της ελαστικής σύγκρουσης. Το φωτόνιο χάνει ένα μέρος της ενέργειας του στη σύγκρουση ώστε $\lambda' > \lambda$, $\Delta\lambda \sim 0,03 \text{ E}$.

$$C_{ix} = I_{ix}/I_{istd} \cdot C_{istd} \cdot 1/I_{\text{compton } x} / 1/I_{\text{compton } std}$$

Για την διόρθωση ως προς μ χρησιμοποιείται η ένταση του Compton Peak της κύριας ανάκλασης του στοιχείου εκπομπής της λυχνίας ακτίνων $-X$ (πχ. Rh ή Pd Ka, Compton).

Μια άλλη πηγή λάθους είναι ο δευτερογενής φθορισμός στο δείγμα. Έτσι πχ. σε δείγμα που συνυπάρχει Ni και Fe, δημιουργείται δευτερογενής διέγερση του Fe από το Ni, επειδή οι ακτίνες $-X$ του Ni ενεργειακά ευνοούν την διαδικασία αυτή.

Ο συντελεστής απορρόφησης μάζης μπορεί εύκολα να υπολογιστεί με την βοήθεια του φαινομένου Compton επειδή η ένταση I_{compton} είναι γραμμική συνάρτηση του $1/\mu$ του δείγματος.

Υπάρχουν αλγόριθμοι οι οποίοι επιτρέπουν όλες τις απαραίτητες διορθώσεις για την μετατροπή των εντάσεων των ακτίνων $-X$ σε περιεκτικότητες.

Η φασματομετρία ακτίνων γ διακρίνεται για τα χαμηλά όρια ανίχνευσης των στοιχείων πχ. Rb, Sr, Y, Nb, Zr=1 ppm.

3.6.2. Ορυκτολογική ανάλυση

Με τον όρο ορυκτολογική ανάλυση της τέφρας εννοείται ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων των ορυκτών της τέφρας. Στην παρούσα εργασία, η ανάλυση αυτή πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X-Ray Diffraction) στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και χρησιμοποιήθηκε το σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτίνων X τύπου D-500 της εταιρίας Siemens. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση των γωνιών και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων X που προσπίπτουν σε παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.

Οι βασικές μονάδες ενός περιθλασιμέτρου ακτίνων X είναι η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, η λυχνία των ακτίνων X, γωνιόμετρο, απαριθμητής των κρούσεων και μονάδα μικρουπολογιστή για καθοδήγηση του συστήματος και αξιολόγηση των καταγραφών.

Η προετοιμασία των δειγμάτων έγινε ως εξής: μικρή ποσότητα τέφρας λειοτριβήθηκε σε αχάτη και τοποθετήθηκε στην κοιλότητα κατάλληλου πλαστικού υποδοχέα επιφάνειας μερικών cm^2 , δημιουργώντας λεία και επίπεδη επιφάνεια.

Στη συνέχεια ο υποδοχέας τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο του κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων X και μάλιστα έτσι ώστε το επίπεδο της επιφάνειας του δείγματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου.

Ταυτόχρονα, ως προς τον ίδιο άξονα γύρω από τον οποίο διαγράφει τον κύκλο, περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα $2\theta/\text{min}$, και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα θ/min . Με τη σύγχρονη αυτή μετατόπιση απαριθμητή και δείγματος, ο απαριθμητής σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος, όπως και το σημείο εξόδου των ακτίνων X της λυχνίας. Έτσι είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος, που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των

ακτίνων $-X$ που προέρχονται από τη λυχνία, ώστε να πληρούται για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων hkl η εξίσωση του BRAGG, η οποία εκφράζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Για κάθε ακέραιο αριθμό n , προκύπτει κατά την ανάκλαση των ακτίνων X θετική συμβολή αυτών. Έτσι, όταν το μήκος κύματος των ακτίνων αυτών είναι σταθερό, (μονοχρωματική ακτινοβολία) η γωνία θ εξαρτάται μόνο από την απόσταση d , πράγμα που επιτρέπει, μετρώντας τη γωνία θ στην οποία εμφανίζεται η θετική συμβολή, να προσδιοριστεί η απόσταση που χαρακτηρίζει τα πλεγματικά επίπεδα στα οποία πραγματοποιείται η ανάκλαση.

Στη συνέχεια, με τη βοήθεια βιβλιογραφικών πινάκων αναφοράς προσδιορίζονται τα ορυκτά που αποτελούν τις κρυσταλλικές φάσεις της τέφρας. Στα πλαίσια αυτής της εργασίας, πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές αναλύσεις στις τέφρες του λεπτόκοκκου (-425 μ m) πυρηνόξυλου, ξύλου ελιάς που προέκυψαν από την καύση τους στους 900°C, καθώς και της τέφρας των εκχυλισμένων μιγμάτων και των μιγμάτων που περιείχαν τα διάφορα πρόσθετα. Με αυτόν τον τρόπο εξετάσθηκε η συμβολή της εκχύλισης καθώς και των προσθέτων στο σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων στην τέφρα.

Για τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία, οι συνθήκες λειτουργίας του περιθλασιμέτρου ήταν:

- Τάση 35 kV
- Ένταση 40mA
- Λυχνία ακτίνων X Cu (KA 1+2)
- Ταχύτητα γωνιομέτρου 1°/sec

3.6.3. Ανάλυση με χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης

Οι μορφολογικές παρατηρήσεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης με χρήση της μεθόδου ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy).

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στον βομβαρδισμό της προς εξέτασης επιφάνειας με μια δέσμη ηλεκτρονίων και στην ανάλυση των σημάτων που εκπέμπονται από την επιφάνεια. Η δέσμη των ηλεκτρονίων επιταχύνεται από ένα ηλεκτρικό πεδίο με τάση 5 – 30 kV. Καθώς η δέσμη προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος και εισχωρεί σε ένα βάθος της τάξεως του 1μm, προκαλεί την εκπομπή νέων ηλεκτρονίων, αλλά και ακτινών –X από το δείγμα. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το δείγμα διακρίνονται σε δευτερογενή (Secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (Backscattered). Η κλασική εικόνα που συνήθως λαμβάνεται με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και βάση της οποίας γίνεται η μελέτη των δειγμάτων, σχηματίζεται από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και οι ακτίνες X δίνουν πληροφορίες για τη χημική σύσταση του δείγματος.

Το προς εξέταση δείγμα επικαλύπτεται με ένα στρώμα χρυσού ή γραφίτη, προκειμένου να καταστεί αγωγίμη η επιφάνειά του και τοποθετείται σε θάλαμο υψηλού κενού. Εκεί βομβαρδίζεται με μία δέσμη ηλεκτρονίων και λαμβάνεται η εικόνα, στην οποία γίνονται οι οπτικές παρατηρήσεις του δείγματος. Η επιchrύωση συνίσταται για τη μορφολογική παρατήρηση, ενώ η επιγραφίτωση για τη χημική ανάλυση.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία, είναι το μοντέλο JSM-5400 Scanning Microscope της εταιρείας JEOL, εξοπλισμένο με σύστημα στοιχειακής μικροανάλυσης διαχεομένης ενέργειας ακτίνων X (EDX), μοντέλο 6647 της εταιρείας Oxford.

3.7 Δείκτες επικαθίσεων,επισκωρώσεων και συσσωμάτωσης.

Λόγω του ότι οι επικαθίσεις και οι επισκωρώσεις αποτελούν το μεγαλύτερο ίσως εμπόδιο στη χρήση της βιομάζας ως καύσιμη ύλη, έχει γίνει προσπάθεια να υπάρξει μια εκ των προτέρω πρόβλεψη της συμπεριφοράς του βιοκαυσίμου ως προς τη συμβολή του σε τέτοιου είδους προβλήματα.

Στα πλαίσια αυτής της προσπάθειας έχουν γίνει πολλές μελέτες στην ανάπτυξη δεικτών, ο προσδιορισμός των οποίων βασίζεται στη σύσταση της βιομάζας σε συγκεκριμένα στοιχεία. Ανάλογα με την τιμή του δείκτη για συγκεκριμένο δείγμα μπορεί αυτό να χαρακτηριστεί ως προς την τάση του να δημιουργεί επικαθίσεις ή σκωρίες.

Δείκτες πρόβλεψης της συμπεριφοράς ενός βιοκαυσίμου αποτελούν οι δείκτες των αλκαλίων, ο λόγος βασικών προς όξινων οξειδίων καθώς και ο δείκτης συσσώρευσης.

Δείκτης αλκαλίων(Alkali Index)

Ο δείκτης αλκαλίων(AI) ποσοτικοποιεί την ιδιότητα του καυσίμου να προκαλεί επικαθίσεις(fouling), σε διάφορα μέρη του καυστήρα. Πρόκειται για τη μάζα των αλκαλίων που περιέχονται στην τέφρα του καυσίμου ανά μονάδα ενέργειας και εκφράζεται από την σχέση:

$$AI (TES) = \frac{kg(K_2O + Na_2O)}{GJ} \quad (3.8)$$

Η πιθανότητα εμφάνισης εναποθέσεων για $AI < 0,17 \text{ kg/GJ}$ είναι πολύ μικρή, ενώ θεωρείται πιθανή για $0,17 \text{ kg/GJ} < AI < 0,34 \text{ kg/GJ}$. Για $AI > 0,34 \text{ kg/GJ}$ είναι βέβαιη (Turn 1997-Dayton, 1999).

Λόγος βασικών-όξινων οξειδίων(base to acid ratio $R_{b/a}$)

Ο δείκτης $R_{b/a}$ αποτελεί επίσης δείκτη προσδιορισμού των επικαθίσεων-επισκωριάσεων μια και ο δείκτης AI θεωρείται ελλιπής (Jenkins 1998), και εκφράζεται από τη σχέση:

$$R_{b/a} = \frac{(Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O)}{(SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3)} \quad (3.10)$$

Η πιθανότητα εμφάνισης εναποθέσεων αυξάνει, αυξανόμενης της τιμής του $R_{b/a}$.

Δείκτης συσσωμάτωσης (Bed Agglomeration Index).

Η τάση του καυσίμου να προκαλεί συσσωρεύσεις εκφράζεται ποσοτικά από τη σχέση $BAI = \%Fe_2O_3 / \%(K_2O + Na_2O)$.

Συσσωρεύσεις στην κλίνη δεν παρατηρούνται όταν ο δείκτης συσσώρευσης παίρνει μεγαλύτερες τιμές από 0,15 (Bapat, 1997).

Επίσης έχει παρατηρηθεί αύξηση των συσσωρεύσεων στην κλίνη με την αύξηση του λόγου: $\frac{Na_2O + K_2O + MgO + CaO}{SiO_2}$ (Benson, 1995).

Στο σημείο αυτό θα πρέπει σημειώσουμε ότι οι δείκτες αυτοί δεν προκύπτουν με βάση την σύσταση της ιπτάμενης τέφρας που συλλέγεται στους κυκλώνες, αλλά με βάση την σύσταση της συνολικής τέφρας του καυσίμου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1. Χημικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων.

Τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής ανάλυσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.1, ενώ τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης στον Πίνακα 4.1.2.

Η προσεγγιστική ανάλυση

Πίνακας 4.1.1 Προσεγγιστική ανάλυση αρχικών δειγμάτων βιομάζας

Δείγμα	Υγρασία (%)	Τέφρα ως έχει (%)	Τέφρα επί ξηρού (%)	Καύσιμη ύλη επί ξηρού (%)
Πυρηνόξυλο	5.6	4.1	4.4	95.7
Ξύλα ελιάς	4.2	3.2	1.6	96.4
Λιγνίτης	36	15.7	24.5	75.5

Πίνακας 4.1.2 Στοιχειακή ανάλυση (επί ξηρού) αρχικών δειγμάτων βιομάζας

Δείγμα	Τέφρα (%)	C (%)	H (%)	N (%)	O ¹ (%)	S (%)	Α.Θ.Δ επί ξηρού (kcal/kg)	Κ.Θ.Δ ως έχει (kcal/kg)
Πυρηνόξυλο	4.4	49.7	6.1	1.6	38.2	0.084	5063.1	4489.9
Ξύλα ελιάς	3.2	48.2	5.3	0.7	44.2	0.029	4563.1	4107.9
Λιγνίτης	24.46	37.8	4.4	1.15	56.3	0.34	3727.6	2047.8

$$^1\%O = 100 - [\%C + \%H + \%N + \%S + \%Τέφρα]$$

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 4.1.1, το πυρηνόξυλο και το ξύλο ελιάς έχουν πολύ λιγότερη τέφρα απ'ότι ο λιγνίτης. Πρέπει λοιπόν να έχουμε υπόψη μας ότι στις χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις που ακολουθούν στις επόμενες παραγράφους και οι οποίες έγιναν στις τέφρες (είτε ιπτάμενες είτε πυθμένα) των καυσίμων μιγμάτων, κυριαρχεί η

τέφρα του λιγνίτη. Επίσης, παρατηρούμε ότι και τα δυο είδη βιομάζας έχουν μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη από τον λιγνίτη, κάτι που τα κάνει άκρως ελκυστικά σαν εναλλακτική καύσιμη ύλη.

Η χημική σύσταση της τέφρας των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν ως καύσιμα, παραχθείσα κατά τα ASTM πρότυπα, δίνεται στον παρακάτω Πίνακα 4.1.3.

Πίνακας 4.1.3: Χημική ανάλυση της τέφρας κατά ASTM, του λιγνίτη, του πυρηνόξυλου και του ξύλου ελιάς.

Δείγμα	Na ₂ O (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	SO ₃	LOI%	SUM
Λιγνίτης ASTM	4,8	2,8	0,6	47,7	0,2	0,1	7,4	5,5	18,3	0,1	4,7	8,2	100,4
Πυρ/ξύλο	3,4	3,0	24,7	22,0	0,2	0,1	1,7	2,7	10,7	14,7	3,0	8,9	100,0
Ξύλο Ελιάς	2,9	2,4	19,9	32,8	0,0	0,1	0,7	1,6	8,1	8,5	2,1	11,3	99,9

4.2. Χημική και ορυκτολογική σύσταση ιπτάμενης τέφρας μη εκχυλισμένων μιγμάτων λιγνίτη-βιομάζας.

Μετά τα πειράματα, η ανάκτηση της τέφρας (ιπτάμενης στον κυκλώνα και της τέφρας πυθμένα) έφτανε περίπου το 90% της θεωρητικά αναμενόμενης ποσότητας, λόγω απωλειών. Η ιπτάμενη τέφρα αντιστοιχούσε κατά μέσο όρο στο $76.8 \pm 10\%$ της συνολικής ανακτηθείσας ποσότητας, ενώ η τέφρα πυθμένα αντιστοιχούσε στο $13.2 \pm 10\%$. Πάντως, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και η συμπαράσυρση μικροσκοπικών σωματιδίων του αδρανούς υλικού (Na-ούχος Άστριος), μέσα στην ιπτάμενη τέφρα, που προέκυψαν λόγω τριβής, γεγονός που συνεισφέρει σε μικρή αύξηση της συγκέντρωσης των στοιχείων Si και Al. Εκτός από τις τέφρες, λοιπόν, των δειγμάτων που μελετήθηκαν, ορυκτολογική ανάλυση έγινε και στον Na-ούχο άστριο που χρησιμοποιήθηκε ως αδρανές υλικό της κλίνης. Η ανάλυση έδειξε ότι αποτελείται από αλβίτη ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), χαλαζία (SiO_2) και μοσχοβίτη ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OHF})_2$), το ακτινοδιάγραμμα της οποίας παρατίθεται στο παράρτημα της παρούσας διατριβής. Η σύσταση του αδρανούς υλικού φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα :

Δείγμα	Na ₂ O (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)
Άστριος	11,20	0,05	1,50	0,50	0,05	0,05	20,3	67,7

Χημική ανάλυση

Η περιεκτικότητα στα κύρια οξείδια, στις ιπτάμενες τέφρες των μιγμάτων λιγνίτη-πυρηνόξυλου και λιγνίτη-ξύλου ελιάς, που προέκυψαν ύστερα από καύση στους 900 °C, παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.2.1 και 4.2.2, αντίστοιχα και στους Πίνακες 4.2.1 και 4.2.2, ομοίως.

Παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις σε CaO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, οξείδια που ανταποκρίνονται στην σύσταση του λιγνίτη, διαφοροποιούνται όμως οι εκάστοτε συγκεντρώσεις τους, ανάλογα με το ποσοστό και το είδος της βιομάζας που συμμετείχε στο καύσιμο μίγμα. Συγκρίνοντας τη σύσταση της ιπτάμενης τέφρας σε σχέση με την τέφρα που παρασκευάστηκε κατά τα πρότυπα ASTM, βλέπουμε μεγάλη αύξηση του πυριτίου στην ιπτάμενη, καθώς και μείωση του CaO και του Al₂O₃, ενώ και ο σίδηρος αυξήθηκε, τα δε αλκάλια παρουσίασαν μικρή μείωση. Η προαναφερθείσα αναπόφευκτη συμπαράσυρση αδρανούς στην ιπτάμενη τέφρα ευθύνεται σε μεγάλο βαθμό για την διαφοροποίηση αυτή και οι μεταβολές αυτές ήταν όμοιες για όλα τα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν με το συγκεκριμένο αδρανές υλικό.

Στα μίγματα λιγνίτη-πυρηνόξυλου, οι διαφοροποιήσεις της περιεκτικότητας των κύριων οξειδίων, σε σχέση με τον σκέτο λιγνίτη, ήταν μικρές. Παρατηρήθηκε μείωση του Fe₂O₃, αύξηση του K₂O και του Al₂O₃, ενώ τα υπόλοιπα οξείδια μεταβλήθηκαν σε μικρό βαθμό, κάτι που δικαιολογείται από την πολύ μικρότερη συμμετοχή του πυρηνόξυλου στην τέφρα, αλλά και από την σύσταση του. Το ασβέστιο και το πυρίτιο παρέμειναν σε υψηλά ποσοστά, διότι και στην ιπτάμενη τέφρα του σκέτου πυρηνόξυλου (Ζωγράφος, 2005), τα στοιχεία αυτά είχαν υψηλή συγκέντρωση, ενώ το κάλιο βρέθηκε σε υψηλότερα επίπεδα από το νάτριο, κάτι που επίσης συμβαδίζει με την σύσταση της ιπτάμενης τέφρας του πυρηνόξυλου.

Στα μίγματα λιγνίτη-ξύλου ελιάς, παρατηρήθηκε αισθητή μείωση της συγκέντρωσης σε CaO , μείωση του Fe_2O_3 , αύξηση του Al_2O_3 , αύξηση του Na_2O , και μικρή αύξηση του SiO_2 , σε σχέση με τον σκέτο λιγνίτη. Παρά την μείωση του, το ασβέστιο εξακολουθεί να είναι το κυρίαρχο στοιχείο. Οι διαφορές αυτές, σε σχέση με τον σκέτο λιγνίτη, εξηγούνται αν λάβουμε υπόψη την σύσταση της ιπτάμενης τέφρας του σκέτου ξύλου ελιάς (Ζωγράφος, 2005). Το ασβέστιο της, αν και υψηλό, δεν φτάνει τις τιμές του λιγνίτη, ενώ η αύξηση του νατρίου δικαιολογείται από την υψηλότερη περιεκτικότητα του στο ξύλο ελιάς απ'ότι στον λιγνίτη. Η σχετική αύξηση του πυριτίου οφείλεται και στην μείωση του ασβεστίου, διότι έτσι αυξάνεται το σχετικό ποσοστό συμμετοχής του στην τέφρα.

Ορυκτολογική ανάλυση

Η ορυκτολογική μελέτη τόσο στην ιπτάμενη τέφρα όσο και στην τέφρα πυθμένα, του λιγνίτη, επιβεβαίωσε την ύπαρξη ασβεστίου υπό μορφή Ασβεστίτη (CaCO_3), Ανυδρίτη (CaSO_4) και Ασβέστου (CaO), και την ύπαρξη πυριτίου υπό μορφή Χαλαζία (SiO_2). Επίσης ο σίδηρος βρέθηκε με την μορφή Αιματίτη (Fe_2O_3), και το αργίλιο εμφανίστηκε στα ορυκτά Αλβίτης ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) και Γκελενίτης ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$). Η παρουσία του αλβίτη οφείλεται στον άστριο που έχει παρασυρθεί και αναμιχθεί με την τέφρα. Η εμφάνιση πορτλαντίτη ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), δικαιολογείται από την απορρόφηση υγρασίας από την άσβεστο, και προέκυψε κατά την αποθήκευση του μίγματος, στο διάστημα που μεσολάβησε μέχρι την πραγματοποίηση των αναλύσεων. Αναλυτικότερα οι ορυκτολογικές φάσεις που εντοπίστηκαν φαίνονται στον Πίνακα 4.2.3.

ΕΠΕΞΗΓΗΣΗ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

Λ=Λιγνίτης

ΠΞ=Πυρηνόξυλο

ΞΕ=Ξύλο ελιάς

ΛΠΞ X/Y=Λιγνίτης και Πυρηνόξυλο σε αναλογία X/Y

ΛΞΕ X/Y=Λιγνίτης και Ξύλο ελιάς σε αναλογία X/Y

ΕΛ=Εκχυλισμένος λιγνίτης

ΕΛΠΞ X/Y=Εκχυλισμένος λιγνίτης και εκχυλισμένο Πυρηνόξυλο σε αναλογία X/Y

ΕΛΞΕ X/Y=Εκχυλισμένος λιγνίτης και εκχυλισμένο Ξύλο ελιάς σε αναλογία

X/Y

Alum. Chloride=Χλωριούχο άλας του αργιλίου (Aluminium Chloride(AlCl_3))

Μοντμ.=Μοντμοριλονίτης

Χλωρ.=Χλωρίτης

MG=Εξαενυδατωμένο μονοπεροξειφθαλικό μαγνήσιο (magnesium monoperoxyphthalate hexahydrate ($(\text{HO}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_3)_2\text{Mg}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$))

Βωξ.=Βωξίτης

Πίνακας 4.2.1:Περιεκτικότητα σε κύρια οξείδια στην ιπτάμενη τέφρα μιγμάτων λιγνίτη-πυρηνόξυλου ως έχουν(%).

Δείγμα	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	SUM
Λ	2.21	1.36	1.61	45.42	0.17	0.25	7.16	1.37	14.53	<0.01	23.21	97.31
ΠΞ	4.65	1.10	5.72	8.88	0.00	0.00	11.72	10.65	47.00	1.96	8.45	100.08
ΛΠΞ 95/5	1.04	0.00	2.10	46.48	0.33	0.15	4.98	4.15	15.96	0.78	24.75	99.73
ΛΠΞ 90/10	1.02	1.31	2.12	44.44	0.25	0.21	5.31	3.89	14.82	<0.01	26.86	100.22
ΛΠΞ 80/20	1.00	1.28	2.66	43.68	0.21	0.11	3.94	3.46	16.41	<0.01	26.98	99.74

Πίνακας 4.2.2:Περιεκτικότητα σε κύρια οξείδια στην ιπτάμενη τέφρα των μιγμάτων λιγνίτη-ξύλου ελιάς ως έχουν(%).

Δείγμα	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	SUM
Λ	2.21	1.36	1.61	45.42	0.17	0.25	7.16	1.37	14.53	<0.01	23.21	97.31
ΞΕ	4.18	1.10	9.40	17.42	0.00	0.20	9.82	11.90	26.67	1.20	18.07	99.96
ΛΞΕ 95/5	3.05	1.50	0.26	34.77	0.08	0.19	3.31	9.28	16.66	<0.01	30.74	99.84
ΛΞΕ 90/10	2.60	2.00	0.50	37.91	0.15	0.12	3.87	2.87	16.75	<0.01	28.86	99.41
ΛΞΕ 80/20	3.10	2.00	<0.1	35.51	0.37	0.11	6.25	8.05	17.55	0.36	26.84	100.14

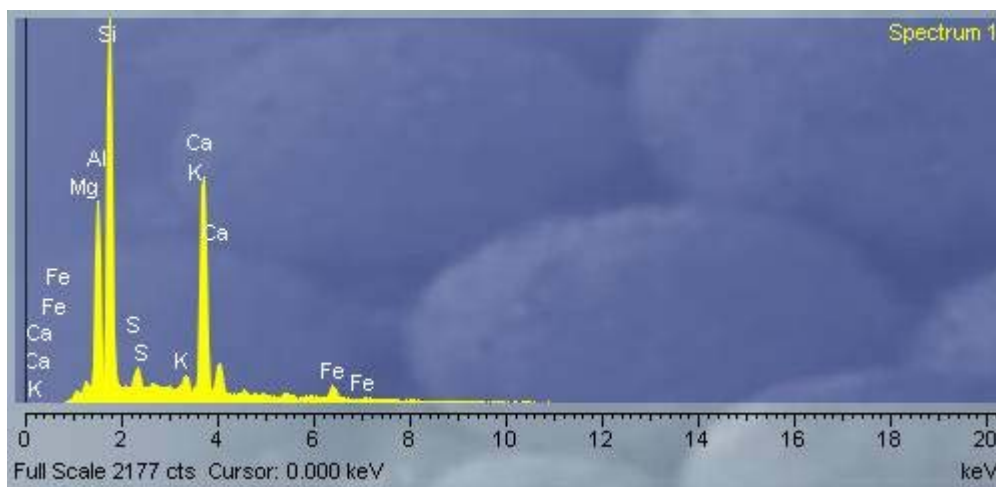
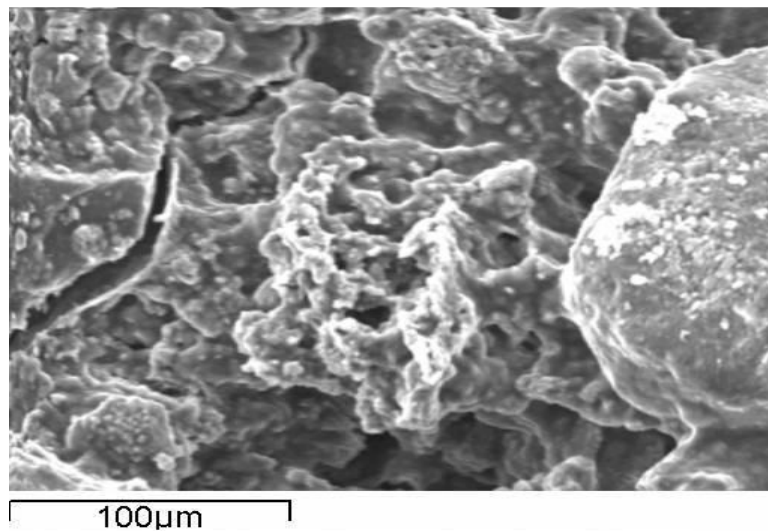
Πίνακας 4.2.3: Ορυκτολογικές φάσεις στην τέφρα του λιγνίτη.

Ορυκτό	Τύπος	Αδρανές Υλικό (Αστρίος)	Λιγνίτης Ιπτάμενη τέφρα	Λιγνίτης Τέφρα πυθμένα
Ασβεστίτης	CaCO ₃		+++	++
Χαλαζίας	SiO ₂	+	++	+++
Αιματίτης	Fe ₂ O ₃		++	++
Άσβεστος	CaO		+	++
Ανυδρίτης	CaSO ₄		+	++
Πορτλαντίτης	Ca(OH) ₂		++	+
Γκελενίτης	Ca ₂ Al(AlSi)O ₇		+	
Αλβίτης	NaAlSi ₃ O ₈	+++		+++
Μοσχοβίτης	(KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂)	+		

Οι ορυκτολογικές φάσεις που ανιχνεύθηκαν στις ιπτάμενες τέφρες των μιγμάτων λιγνίτη-βιομάζας 90/10, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.2, ενώ τα ακτινοδιαγράμματα δίδονται στο παράρτημα.

Στα μίγματα λιγνίτη-πυρηνόξυλου δεν παρατηρήθηκαν νέες ορυκτολογικές φάσεις σε σχέση με τον σκέτο λιγνίτη. Οι ορυκτολογικές φάσεις έρχονται σε συμφωνία με τις χημικές αναλύσεις. Κυριαρχεί το ασβέστιο, το οποίο κατανέμεται στα προαναφερθέντα ορυκτά, ενώ το πυρίτιο που έδειξαν οι χημικές αναλύσεις, ανταποκρίνεται στην ύπαρξη χαλαζία, και η ύπαρξη σιδήρου επιβεβαιώνεται ξανά από την παρουσία αιματίτη. Η ορυκτολογία της τέφρας προσανατολίζεται σαφώς προς αυτήν του λιγνίτη, κάτι που δικαιολογείται, όπως προαναφέρθηκε, από το πολύ υψηλότερο ποσοστό τέφρας του, σε σχέση με το πυρηνόξυλο.

Στα μίγματα λιγνίτη-ξύλου ελιάς, δεν παρατηρήθηκαν νέες ορυκτολογικές φάσεις, επίσης, υπήρχε όμως μια διαφοροποίηση στην κατανομή τους μέσα στην τέφρα. Ειδικότερα, έχουμε υψηλή συγκέντρωση αλβίτη και στην ιπτάμενη και στην τέφρα πυθμένα, ενώ η άσβεστος και ο χαλαζίας εμφανίζονται πιο έντονα στην ιπτάμενη τέφρα. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν και τις χημικές αναλύσεις, όπου αφενός είχαμε υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο και αφετέρου διαπιστώθηκε μικρή αύξηση του πυριτίου σε σχέση με τον σκέτο λιγνίτη.



Εικόνα 4.1: Φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας από τέφρα πυθμένα του μίγματος λιγνίτη 90%-ξύλου ελιάς 10%.

Ενδεικτικά, βλέπουμε για το μίγμα λιγνίτη 90%-ξύλου ελιάς 10%, τις ορυκτολογικές φάσεις τόσο της ιπτάμενης τέφρας όσο και της τέφρας πυθμένα, στον Πίνακα 4.2.4, ενώ στην Εικόνα 4.1, φαίνεται και φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας της τέφρας πυθμένας συνοδευόμενη από φασματογράφημα. Το φασματογράφημα επιβεβαιώνει την υψηλή περιεκτικότητα σε Ca και Si, ενώ εντοπίζεται και μαγνήσιο και αργίλιο. Τα

στοιχεία αυτά είναι τα ίδια που ανιχνεύθηκαν από τις χημικές αναλύσεις, ενώ συμβαδίζουν και με τα κυρίαρχα ορυκτά που εντοπίστηκαν (Ασβεστίτης, Χαλαζίας).

Πίνακας 4.2.4: Ορυκτολογικές φάσεις στην τέφρα του μίγματος λιγνίτη-ξύλου ελιάς 90/10.

Ορυκτό	Αδρανές Υλικό (Άστριος)	ΛΞΕ 90/10 Ιπτάμενη	ΛΞΕ 90/10 Πυθμένας
Ασβεστίτης		++	+++
Χαλαζίας	+	+++	+++
Αιματίτης		++	++
Αλβίτης	+++	+++	+++
Άσβεστος		+++	+
Ανυδρίτης		++	++
Πορτλαντίτης		++	+
Μοσχοβίτης	+		

4.3. Επίδραση της τεχνικής της εκχύλισης στην σύσταση της τέφρας των μιγμάτων.

4.3.1. Τάση για επικαθίσεις

Όπως προαναφέρθηκε, στα πλαίσια αυτής της εργασίας παρασκευάστηκαν εκχυλισμένα μίγματα λιγνίτη-βιομάζας σε αναλογίες 90%-10% και 80%-20% αντίστοιχα, και για τις δύο βιομάζες. Ο Πίνακας 4.3.1 που ακολουθεί, μας δίνει την σύσταση της τέφρας των υλικών αυτών, που παρασκευάστηκαν κατά τα πρότυπα ASTM, καθώς και τους δείκτες πρόβλεψης συμπεριφοράς των διαφόρων καυσίμων. Οι αναλύσεις αυτές, δείχνουν, καταρχήν, μείωση των αλκαλίων σε όλα τα μίγματα, κάτι που ήταν και ο βασικότερος στόχος της μεθόδου αυτής. Οι μεταβολές αυτές παρουσιάζονται πολύ πιο έντονες στις βιομάζες απ'ότι στον λιγνίτη. Οι μεταβολές αυτές των αλκαλίων, επιφέρουν και σχετική αύξηση των υπολοίπων στοιχείων.

Συγκεκριμένα, παρατηρώντας στον Πίνακα 4.3.1 τις τιμές των δεικτών συμπεριφοράς των καυσίμων, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

Όσον αφορά τον λιγνίτη, βλέπουμε μείωση του δέκτη αλκαλίων, ενώ ελάχιστα αυξήθηκε ο λόγος βασικών προς όξινων οξειδίων. Ο δείκτης συσσωματώσεων παρουσίασε μεγάλη αύξηση, δηλαδή έχουμε μείωση της πιθανότητας συσσωματώσεων.

Πίνακας 4.3.1: Χημική σύσταση τέφρας, εκχυλισμένων και μη, υλικών, παραχθείσας κατά τα ASTM πρότυπα, και δείκτες συμπεριφοράς καυσίμου.

Δείγμα	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Λόγος βασικών- όξινων οξειδίων Rb/a	Δείκτης αλκαλίων Al(TES)	Δείκτης Συσσωμάτωσης (BAI)	Τάση για επικαθίσεις, επισκωριώσεις
Λ	4,8	2,8	0,6	47,7	0,2	0,1	7,4	5,5	18,3	0,1	2,64	0,8	1,37	Βέβαιη
ΕΛ	0,4	3,7	0,3	50,2	0,3	0,2	9,8	4,9	17,8	0,0	2,8	0,1	14,0	Μικρή
ΠΞ	3,4	3,0	24,7	22,0	0,2	0,1	1,7	2,7	10,7	14,7	4,0	0,6	0,1	Βέβαιη
ΕΠΞ	0,6	3,7	2,7	33,0	0,3	0,2	7,9	4,4	21,4	2,3	1,8	~0	2,5	Μικρή
ΞΕ	2,9	2,4	19,9	32,8	0,0	0,1	0,7	1,6	8,1	8,5	6,1	0,2	~0	Πιθανή
ΕΞΕ	0,1	2,7	1,5	52,3	0,1	0,1	2,1	1,4	2,7	1,5	14,0	~0	1,3	Μικρή έως πιθανή

Για το πυρηνόξυλο παρατηρούμε ότι στο εκχυλισμένο υλικό σε σχέση με το μη εκχυλισμένο, έχουμε μείωση του δείκτη αλκαλίων και του λόγου βασικών-όξινων οξειδίων και αύξηση του δείκτη συσσωματώσεων. Η συνολική λοιπόν πιθανότητα για επικαθίσεις και επισκωριώσεις μειώθηκε.

Για το ξύλο ελιάς παρατηρήθηκε μείωση του δείκτη αλκαλίων, αύξηση του λόγου βασικών-όξινων οξειδίων και μικρή αύξηση του δείκτη συσσωματώσεων. Δηλαδή και σε αυτήν την περίπτωση έχουμε μια μικρή μείωση της πιθανότητας για επικαθίσεις και επισκωριώσεις.

4.3.2. Χημική, ορυκτολογική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας.

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της διεργασίας της εκχύλισης στη συμπεριφορά των μιγμάτων λιγνίτη και βιομάζας κατά τη θερμική τους αξιοποίηση, πραγματοποιήθηκαν χημική και ορυκτολογική ανάλυση στην ιπτάμενη τέφρα που προέκυψε από τη καύση στους 900 °C των εκχυλισμένων μιγμάτων, και ορυκτολογική ανάλυση στην τέφρα του πυθμένα. Στη συνέχεια έγινε σύγκριση με τις αντίστοιχες αναλύσεις των μη εκχυλισμένων μιγμάτων. Σε κάποια δείγματα έγινε και μελέτη της επιφάνειας της τέφρας πυθμένα με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, για την καλύτερη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων. Χαρακτηριστικές φωτογραφίες δίδονται στο Παράρτημα της εργασίας.

Χημική ανάλυση

Με βάση τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης παρατηρούμε διάφορες μεταβολές στις συγκεντρώσεις των διαφόρων κυρίων οξειδίων. Όσον αφορά την ιπτάμενη τέφρα του σκέτου λιγνίτη, σε σχέση με τον μη εκχυλισμένο, βλέπουμε μείωση των αλκαλίων, και αύξηση του ασβεστίου και του αργιλίου.

Στα μίγματα λιγνίτη-πυρηνόξυλου, παρατηρούμε επίσης μείωση των αλκαλίων και αύξηση της συγκέντρωσης των SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 .

Στα μίγματα λιγνίτη-ξύλου ελιάς βλέπουμε ξανά μείωση των αλκαλίων, μεγαλύτερη απ' ό,τι στα άλλα καύσιμα, ενώ τα λοιπά στοιχεία δεν παρουσίασαν έντονες μεταβολές.

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, στις ιπτάμενες τέφρες των εκχυλισμένων καυσίμων, φαίνονται στο Σχήμα 4.3.1 για τον λιγνίτη και στα Σχήματα 4.3.2 και 4.3.3 και στους Πίνακες 4.3.3 και 4.3.4 για τα μίγματα λιγνίτη-πυρηνόξυλου και λιγνίτη-ξύλου ελιάς, αντίστοιχα. Γενικά, υπήρχε συμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων των χημικών και ορυκτολογικών αναλύσεων. Τα αποτελέσματα αυτά συμβαδίζουν με αυτά που αναφέρονται στην βιβλιογραφία (Varhegyi, 1994 – Jenkins, 1996 – Dayton, 1999).

Ορυκτολογική ανάλυση

Οι ορυκτολογικές φάσεις που εντοπίστηκαν στις ιπτάμενες τέφρες των εκχυλισμένων μιγμάτων φαίνονται στον Πίνακα 4.3.2. Στον εκχυλισμένο λιγνίτη, σε σχέση με τον μη εκχυλισμένο, παρατηρούμε την απουσία Γκελενίτη ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$) και την εμφάνιση Βατερίτη (CaCO_3), ενώ τα δευτερεύοντα ορυκτά του ασβεστίου είχαν πιο έντονη παρουσία, δηλαδή η άσβεστος, ο ανυδρίτης κι ο πορτλαντίτης.

Παρατηρούμε ότι δεν έχουμε σημαντικές αλλαγές στην ορυκτολογική σύσταση τόσο των μιγμάτων με πυρηνόξυλο όσο και των μιγμάτων με ξύλο ελιάς. Στα εκχυλισμένα μίγματα λιγνίτη-πυρηνόξυλου παρατηρούμε, σε σχέση με τα μη εκχυλισμένα, την πιο έντονη εμφάνιση Αλβίτη ($\text{NaAlSiO}_3\text{O}_8$), Ασβέστου (CaO) και Αιματίτη (Fe_2O_3), ενώ απουσιάζει πλέον ο Γκελενίτης ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$). Στα μίγματα λιγνίτη-ξύλου ελιάς, δεν διαπιστώθηκε καμία διαφορά στις εμφανιζόμενες ορυκτολογικές φάσεις.

Πίνακας 4.3.3:Περιεκτικότητες σε κύρια οξείδια της ιπτάμενης τέφρας των εκχυλισμένων μιγμάτων λιγνίτη-πυρηνόξυλου(%).

Δείγμα	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	SUM
ΕΛ	<0.5	0.00	0.91	50.59	0.31	0.11	7.57	5.99	14.72	<0.01	19.8	100.00
Λ	2.21	1.36	1.61	45.42	0.17	0.25	7.16	1.37	14.53	<0.01	23.21	97.31
ΕΛΠΞ 90/10	<0.5	8.47	0.40	44.57	0.67	0.13	9.12	10.63	17.14	<0.01	9.59	100.71
ΛΠΞ 90/10	1.02	1.31	2.12	44.44	0.25	0.21	5.31	3.89	14.82	<0.01	26.86	100.22
ΕΛΠΞ 80/20	<0.5	0.00	0.16	44.35	0.29	0.20	5.03	5.81	17.33	<0.01	26.85	100.02
ΛΠΞ 80/20	1.00	1.28	2.66	43.68	0.21	0.11	3.94	3.46	16.41	<0.01	26.98	99.74

Πίνακας 4.3.4:Περιεκτικότητες σε κύρια οξείδια της ιπτάμενης τέφρας των εκχυλισμένων μιγμάτων λιγνίτη-ξύλου ελιάς(%).

Δείγμα	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	SUM
ΕΛ	<0.5	0.00	0.91	50.59	0.31	0.11	7.57	5.99	14.72	<0.01	19.8	100.00
Λ	2.21	1.36	1.61	45.42	0.17	0.25	7.16	1.37	14.53	<0.01	23.21	97.31
ΕΛΞΕ 90/10	<0.5	0.00	0.18	37.42	0.11	0.13	3.71	3.06	17.30	<0.01	37.38	99.29
ΛΞΕ 90/10	2.60	2.00	0.50	37.91	0.15	0.12	3.87	2.87	16.75	<0.01	28.86	99.41
ΕΛΞΕ 80/20	1.46	0.37	<0.1	50.13	0.35	0.20	6.35	6.11	16.65	<0.01	16.63	98.25
ΛΞΕ 80/20	3.10	2.00	<0.1	35.51	0.37	0.11	6.25	8.05	17.55	0.36	26.84	100.14

Πίνακας 4.3.2: Ορυκτολογικές φάσεις στην ιπτάμενη τέφρα των εκχυλισμένων και μη εκχυλισμένων μιγμάτων.

Ορυκτό	Αδρανές Υλικό (Αστρίος)	Λ	ΕΛ	ΛΠΞ 90/10	ΕΛΠΞ 90/10	ΛΞΕ 90/10	ΕΛΞΕ 90/10
Ασβεστίτης		+++	+++	+++	+++	++	+++
Χαλαζίας	+	++	++	++	++	+++	++
Αιματίτης		++	+	+	++	++	+
Αλβίτης	+++				++	+++	+
Άσβεστος		+	++		+	+++	+
Ανυδρίτης		+	++	++	+	++	++
Πορτλαντίτης		++	++	++	++	++	++
Περίκλαστο							
Μοσχοβίτης	+				+		
Βατερίτης			+				
Γκελενίτης		+		+			
Κορούνδιο							
Διάσπορο							

4.4. Ο ρόλος των προσθετικών υλικών στην σύσταση της ιπτάμενης τέφρας των μιγμάτων

4.4.1. Χημική, ορυκτολογική σύσταση.

Για την μελέτη της επίδρασης των προσθετικών υλικών στην τέφρα του καυσίμου έγιναν χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις στην ιπτάμενη τέφρα του και ορυκτολογικές και αναλύσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας στην τέφρα του πυθμένα, των μιγμάτων με πρόσθετα. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα αυτά των σκέτων μιγμάτων λιγνίτη-βιομάζας, με την ίδια αναλογία λιγνίτη-βιομάζας.

Χημική ανάλυση

Οι περιεκτικότητες της ιπτάμενης τέφρας των μιγμάτων λιγνίτη-πυρηνόξυλου στα κύρια οξείδια παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.4.1 και στον Πίνακα 4.4.1.

Όσον αφορά τα μίγματα λιγνίτη-πυρηνόξυλου, έγιναν οι ακόλουθες παρατηρήσεις:

Με την προσθήκη βωξιτικού υλικού ή χλωριούχου άλατος του αργιλίου (aluminum chloride), παρατηρήθηκε μείωση των αλκαλίων και του ασβεστίου και συνεπακόλουθα

αύξηση των υπολοίπων οξειδίων, ιδιαίτερα του αργιλίου. Ειδικότερα με τον βωξίτη, είχαμε αύξηση του πυριτίου και έντονη αύξηση του σιδήρου, ενώ με το χλωριούχο άλας του αργιλίου παρατηρήθηκε μείωση του πυριτίου και πολύ μικρή αύξηση του σιδήρου.

Με την προσθήκη αργιλικών ορυκτών, δηλαδή μοντμοριλονίτη και χλωρίτη παρατηρήθηκε μείωση του ασβεστίου και των αλκαλίων και αύξηση του πυριτίου και του αργιλίου. Με τη χρήση μοντμοριλονίτη μειώθηκαν το μαγνήσιο και ο σίδηρος, ενώ με τη χρήση χλωρίτη τα στοιχεία αυτά αυξήθηκαν. Αξίζει να παρατηρήσουμε ότι με τον μοντμοριλονίτη ήταν ιδιαίτερα έντονη η αύξηση του πυριτίου.

Στα μίγματα με εξαενυδατωμένο μονοπεροξειφθαλικό μαγνήσιο (magnesium monoperoxypthalate hexahydrate), διαπιστώθηκε μείωση του καλίου και του σιδήρου, και αύξηση του πυριτίου και του νατρίου, τα δε υπόλοιπα οξείδια μεταβλήθηκαν ελάχιστα.

Στα μίγματα λιγνίτη-ξύλου ελιάς, διαπιστώθηκαν οι παρακάτω μεταβολές:

Κατά την προσθήκη βωξιτικού υλικού ή χλωριούχου άλατος του αργιλίου, διαπιστώθηκε μείωση των αλκαλίων και αύξηση του ασβεστίου και του αργιλίου. Ειδικότερα με την χρήση βωξίτη παρατηρήθηκε αύξηση και του σιδήρου και του πυριτίου, ενώ με την χρήση χλωριούχου άλατος του αργιλίου παρατηρήθηκε μικρή μείωση των στοιχείων αυτών.

Η προσθήκη αργιλικών ορυκτών, δηλαδή μοντμοριλονίτη και χλωρίτη, επέφερε μείωση των αλκαλίων και του ασβεστίου, ενώ αυξήθηκε το πυρίτιο και το αργίλιο. Αξίζει να παρατηρήσουμε ότι και αυτή τη φορά ο μοντμοριλονίτης επέφερε μεγάλη αύξηση του πυριτίου. Με την χρήση μοντμοριλονίτη είχαμε μείωση του μαγνησίου και του σιδήρου, ενώ με τον χλωρίτη, επήλθε αύξηση των στοιχείων αυτών.

Με την προσθήκη εξαενυδατωμένου μονοπεροξειφθαλικού μαγνησίου (magnesium monoperoxypthalate hexahydrate), παρατηρήθηκε μείωση των αλκαλίων και του ασβεστίου και αύξηση του σιδήρου, του αργιλίου και του πυριτίου.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι παρόμοια με αυτά που αναφέρονται και στην βιβλιογραφία (Kyι, 1998, Vuthaluru, 2000, Coda, 2001).

Πίνακας 4.4.1:Περιεκτικότητα σε κύρια οξείδια στις ιπτάμενες τέφρες των μιγμάτων Λιγνίτη,πυρηνόξυλου και πρόσθετα.

Δείγμα	Na ₂ O (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	LOI%	SUM
ΛΠΞ 90/10	1.02	1.31	2.12	44.44	0.25	0.21	5.31	3.89	14.82	<0.01	28.86	100.22
ΛΠΞ+ Βωξ.	<0.5	0.00	<0.1	27.31	0.77	0.12	15.62	18.05	24.62	0.17	14.50	101.16
ΛΠΞ+ Μοντμ.	<0.5	0.00	1.16	27.83	0.35	0.08	3.86	13.15	40.74	0.12	12.66	99.95
ΛΠΞ+ MG	3.08	1.63	0.39	42.24	0.17	0.13	3.90	4.55	24.84	<0.01	18.53	99.46
ΛΠΞ+ Alum. Chloride	<0.5	0.00	<0.1	39.34	0.15	0.12	5.33	8.60	13.47	<0.01	32.45	99.46
ΛΠΞ+ Χλωρ.	1.07	3.06	1.18	27.09	0.39	0.08	5.41	8.67	26.12	<0.01	25.97	100.21

Πίνακας 4.4.2:Περιεκτικότητα σε κύρια οξείδια στις ιπτάμενες τέφρες των μιγμάτων Λιγνίτη,ξύλου ελιάς και πρόσθετα.

Δείγμα	Na ₂ O (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	LOI%	SUM
ΛΞΕ 90/10	2.60	2.00	0.50	37.91	0.15	0.12	3.87	2.87	16.75	<0.01	32.64	99.41
ΛΞΕ+ Βωξ.	<0.5	2.48	0.13	43.41	0.51	0.25	13.05	8.35	17.70	<0.01	13.19	99.07
ΛΞΕ+ Μοντμ.	1.55	1.00	0.31	22.92	0.16	0.10	2.29	4.59	44.78	0.17	23.67	101.56
ΛΞΕ+ MG	<0.5	2.52	<0.1	33.81	0.15	0.28	6.18	11.46	21.86	<0.01	24.20	100.46
ΛΞΕ+ Alum. Chloride	<0.5	1.00	<0.1	39.54	0.26	0.12	3.27	11.51	12.36	0.31	31.96	100.32
ΛΞΕ+ Χλωρ.	<0.5	8.50	<0.1	29.28	0.61	0.12	8.43	13.04	26.92	<0.01	13.72	100.63

Ορυκτολογική ανάλυση

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις επιβεβαίωσαν τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων.

Για όλα τα μίγματα με τα πρόσθετα έγινε σύγκριση με τα σκέτα μίγματα αντίστοιχης σύστασης (λιγνίτης 90%-βιομάζα 10%). Οι ορυκτολογικές αναλύσεις των τεφρών των μιγμάτων με τα πρόσθετα φαίνονται στους Πίνακες 4.4.3 και 4.4.4 για τα μίγματα λιγνίτη-πυρηνόξυλου και λιγνίτη-ξύλου ελιάς αντίστοιχα. Τόσο στις τέφρες πυθμένα, όσο και στις ιπτάμενες, πιστοποιείται η ύπαρξη ασβεστίου υπό μορφή Ασβεστίτη (CaCO_3), Ανυδρίτη (CaSO_4) και Ασβέστου (CaO), το δε πυρίτιο υπό μορφή Χαλαζία (SiO_2). Επίσης ο σίδηρος βρέθηκε με την μορφή Αιματίτη (Fe_2O_3). Η εμφάνιση πορτλαντίτη ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), δικαιολογείται, όπως προαναφέραμε, από την απορρόφηση υγρασίας από την άσβεστο.

Στα μίγματα λιγνίτη-πυρηνόξυλου, οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που εντοπίστηκαν ήταν όμοιες με αυτές των σκέτων μιγμάτων, όμως διαπιστώθηκε επιπλέον η ύπαρξη βατερίτη (CaCO_3) και κορούνδιου (Al_2O_3) σε ορισμένα δείγματα. Η εμφάνιση μοσχοβίτη ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$) και αλβίτη ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) σε ορισμένα δείγματα, οφείλεται στον άστριο που χρησιμοποιήθηκε ως αδρανές υλικό.

Στο μίγμα με βωξίτη, εκτός από τις κυρίαρχες ορυκτολογικές φάσεις, που προαναφέρθηκαν, εντοπίστηκε μοσχοβίτης και διάσπορο. Στην τέφρα πυθμένα εμφανίστηκε επίσης διάσπορο, αλλά και κορούνδιο. Η εμφάνιση διάσπορου ήταν αναμενόμενη, αφού αποτελεί ένα από τα ορυκτά του βωξίτη, ενώ η παρουσία κορούνδιου συμβαδίζει με την αυξημένη συγκέντρωση αργιλίου που έδειξαν οι χημικές αναλύσεις και οφείλεται στον βωξίτη. Η μείωση του ασβεστίου και η αύξηση των σιδήρου, πυριτίου και αργιλίου στην ιπτάμενη τέφρα παρουσία πρόσθετου που παρατηρήθηκε στις χημικές αναλύσεις, έρχεται σε συμφωνία με την ορυκτολογική ανάλυση, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.4.3. Το αργίλιο, κατανεμημένο στα ορυκτά κορούνδιο, διάσπορο και αλβίτη, φαίνεται πιο έντονο στον πυθμένα, λόγω της παρουσίας του αλβίτη που περιέχει ο άστριος, ενώ στην ιπτάμενη τέφρα, κατανέμεται ανάμεσα στον μοσχοβίτη και στο διάσπορο. Ο σίδηρος, υπό την μορφή αιματίτη, παρουσιάζεται λίγο πιο ενισχυμένος στην ιπτάμενη τέφρα, σε σχέση με του πυθμένα, κάτι που επιβεβαιώθηκε και από τις χημικές αναλύσεις. Τα ορυκτά του ασβεστίου και του πυριτίου κατανέμονται σχεδόν ισομερώς μεταξύ ιπτάμενης και τέφρας πυθμένα. Στην

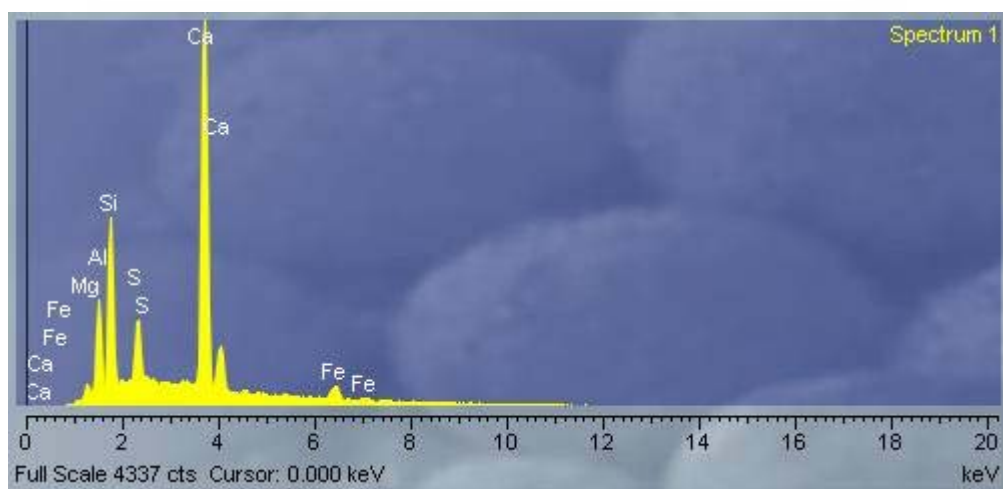
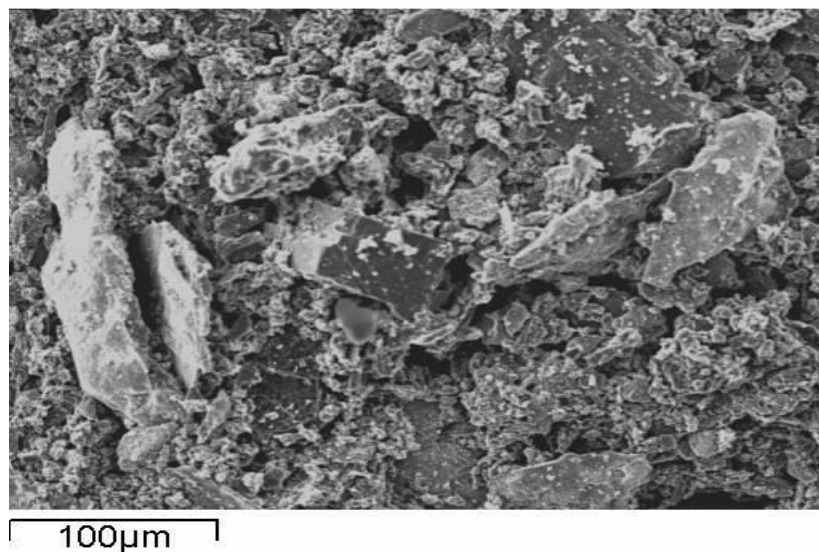
Εκόνα 4.2 φαίνεται μια χαρακτηριστική φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας της τέφρας του πυθμένα όπου παρατηρούνται τα στοιχεία που προαναφέρθησαν.

Στο μίγμα με χλωριούχο άλας του αργιλίου, εκτός από τα βασικά προαναφερθέντα ορυκτά, βρέθηκε βατερίτης και στην ιπτάμενη και στην τέφρα πυθμένα, στην δε τελευταία είχαμε ξανά την εμφάνιση κορούνδιου. Το αργίλιο επομένως έμεινε κυρίως στον πυθμένα. Τα ορυκτά του ασβεστίου είχαν συνολικά έντονη παρουσία και στην ιπτάμενη τέφρα και στην τέφρα πυθμένα, ενώ το πυρίτιο ήταν πιο ενισχυμένο στον πυθμένα, καθώς εκτός από τον χαλαζία, υπάρχει και αλβίτης. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την χημική ανάλυση, όπου το πυρίτιο μειώθηκε στην ιπτάμενη τέφρα παρουσία του προσθέτου. Ο σίδηρος, υπό τη μορφή αιματίτη, είχε ελαφρώς εντονότερη εμφάνιση στην τέφρα πυθμένα, σε σχέση με την ιπτάμενη.

Όσον αφορά στα αργιλικά ορυκτά ως πρόσθετα, προέκυψαν οι εξής παρατηρήσεις:

Στο μίγμα με μοντμοριλονίτη, εμφανίζονται έντονα ο ασβεστίτης, ο χαλαζίας και ο αλβίτης. Στην ιπτάμενη τέφρα βρέθηκε επίσης μοσχοβίτης, βατερίτης και γκελενίτης, ενώ στην τέφρα πυθμένα βρέθηκε γκελενίτης και κορούνδιο. Ο αιματίτης ήταν ελαφρώς εντονότερος στον πυθμένα σε σχέση με την ιπτάμενη, το οποίο δικαιολογείται από την χημική ανάλυση. Ο χαλαζίας και ο αλβίτης φαίνεται να ενισχύθηκαν τόσο στην ιπτάμενη τέφρα όσο και στον πυθμένα, σε σχέση με το σκέτο μίγμα, αλλά στην τέφρα πυθμένα ήταν εντονότερος ο αλβίτης. Το ίδιο συνέβη και για το αργίλιο, διότι αφενός ήταν αυξημένο στις χημικές αναλύσεις της ιπτάμενης, αφετέρου εντοπίστηκε και κορούνδιο στην τέφρα πυθμένα, ενώ σε μικρό βαθμό περιέχεται και στον γκελενίτη. Η σύσταση του μοντμοριλονίτη, σε συνδυασμό με την συμμετοχή του αδρανούς υλικού στις τέφρες, δικαιολογεί τον συνολικό εμπλουτισμό της τέφρας με τα δύο αυτά στοιχεία.

Στο μίγμα με χλωρίτη παρατηρήθηκε στην ιπτάμενη τέφρα η εμφάνιση βατερίτη και γκελενίτη, χωρίς άλλες σημαντικές διαφορές από τα μίγματα χωρίς πρόσθετα. Το ασβέστιο είναι λίγο εντονότερο στην ιπτάμενη τέφρα, καθώς εκτός από τα βασικά ορυκτά υπάρχει και ο βατερίτης, ενώ το πυρίτιο κατανέμεται ισομερώς στον πυθμένα (στον χαλαζία και στον αλβίτη) και στην ιπτάμενη (στον χαλαζία, τον γκελενίτη και λίγο αλβίτη). Το αργίλιο εμφανίστηκε ενισχυμένο στην ιπτάμενη τέφρα, όπως έδειξαν και οι χημικές αναλύσεις, λόγω του αλβίτη, ενώ στον πυθμένα είχε ασθενέστερη εμφάνιση σε σχέση με την ιπτάμενη τέφρα. Ο σίδηρος, του οποίου η μεταβολή δεν ήταν τόσο έντονη



Εικόνα 4.2: Φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας από τέφρα πυθμένα του μίγματος λιγνίτη 90% - πυρηνόξυλου 10%, με πρόσθετο βωξίτη.

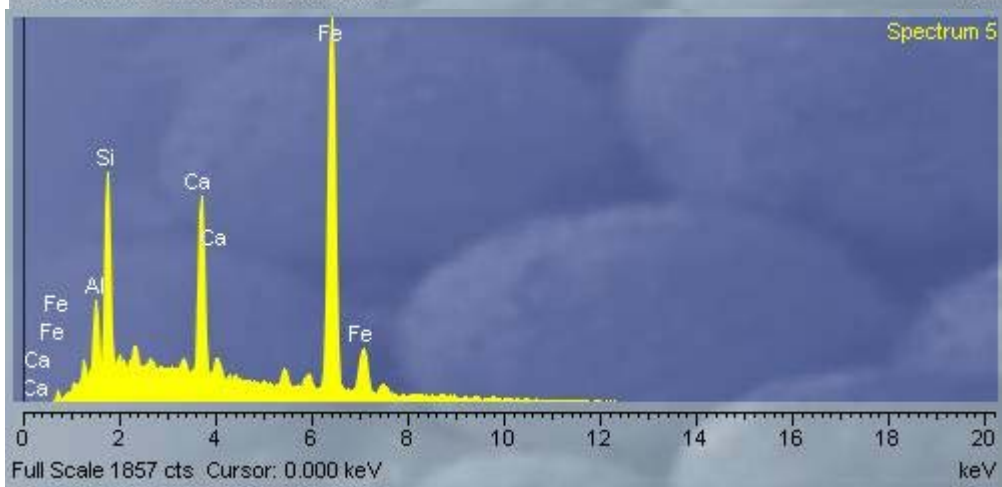
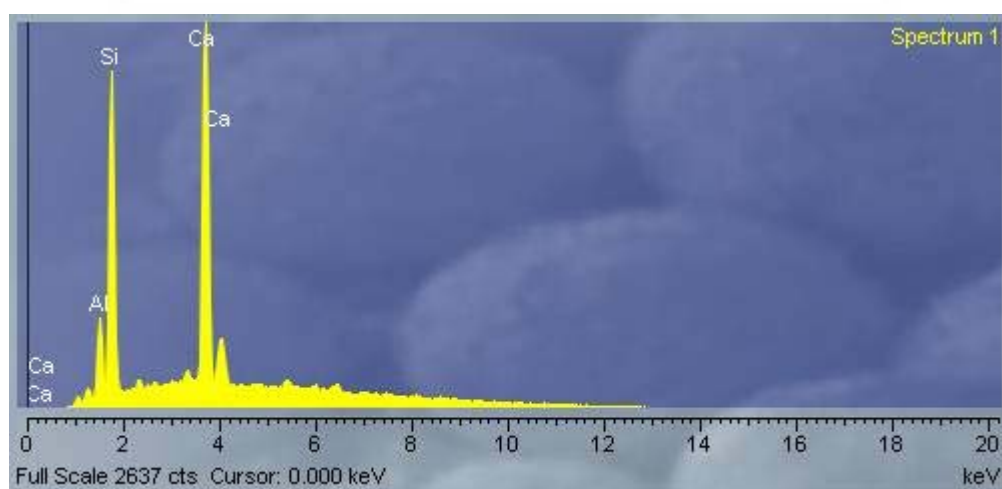
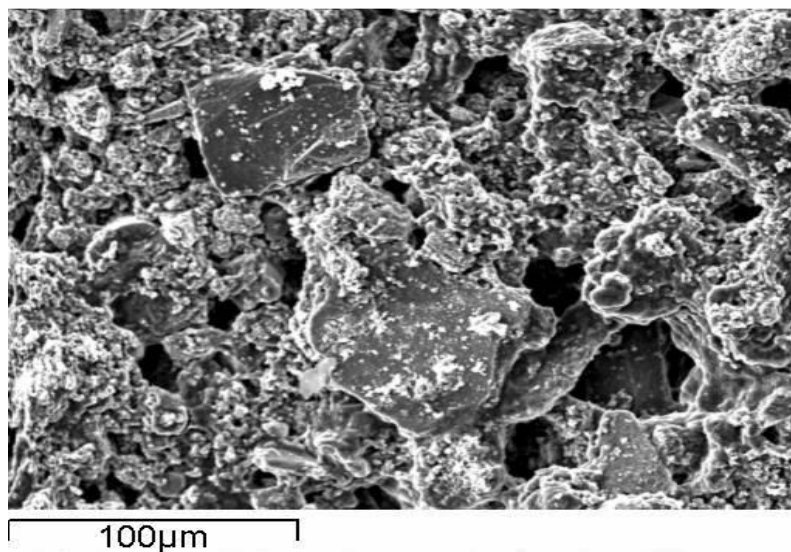
στις χημικές αναλύσεις, φαίνεται να κατανέμεται σχεδόν ισομερώς στην ιπτάμενη τέφρα και την τέφρα πυθμένα, υπό την μορφή αιματίτη.

Τέλος, στο μίγμα με εξαενυδατωμένο μονοπεροξειφθαλικό μαγνήσιο (magnesium monoperoxyphthalate hexahydrate), ενισχύθηκε η παρουσία αλβίτη, τόσο στην ιπτάμενη τέφρα όσο και στην τέφρα πυθμένα. Στην ιπτάμενη είχαμε εμφάνιση περικλάστου

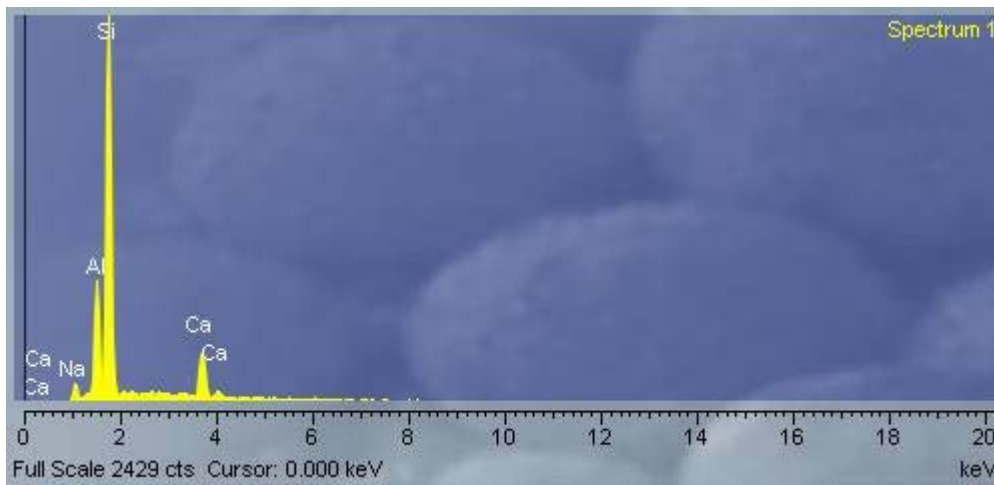
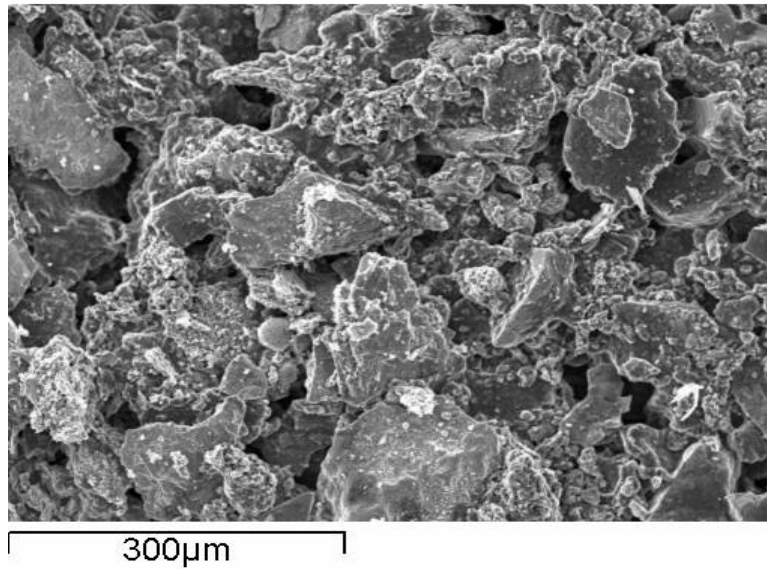
(MgO), κάτι που δικαιολογείται από την χημική σύσταση του προσθέτου. Στην τέφρα πυθμένα εντοπίστηκε, εκτός από τα βασικά ορυκτά, και κορούνδιο. Τα ορυκτά του σιδήρου εμφανίζονται πιο έντονα στην τέφρα του πυθμένα απ'ότι στην ιπτάμενη, γεγονός που έρχεται σε αντιστοιχία με την μείωση που έδειξαν οι χημικές αναλύσεις στην ιπτάμενη, του στοιχείου αυτού. Το πυρίτιο φαίνεται να κατανέμεται ισομερώς μεταξύ ιπτάμενης τέφρας και πυθμένα. Η αύξηση του πυριτίου και του νατρίου στην ιπτάμενη τέφρα, σε σχέση με αυτήν χωρίς πρόσθετα, όπως προέκυψε από την χημική ανάλυση, οφείλεται όπως δείχνει η ορυκτολογική ανάλυση, στην παράσυρση αστρίου στον κυκλώνα. Το αργίλιο εμφανίζεται τόσο στην ιπτάμενη, όπου κατανέμεται μεταξύ αλβίτη και γκελενίτη, όσο και στην τέφρα πυθμένα, όπου εμφανίζεται υπό τη μορφή κορούνδιου. Η αύξηση σε αργίλιο στην ιπτάμενη τέφρα παρουσία προσθέτου που έδειξαν οι χημικές αναλύσεις, οφείλεται όπως φαίνεται από την ορυκτολογική ανάλυση στην παράσυρση αστρίου στον κυκλώνα. Μια χαρακτηριστική φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας της τέφρας του πυθμένα, όπου παρατηρούνται τα παραπάνω στοιχεία, φαίνεται στην Εικόνα 4.3.

Στα μίγματα λιγνίτη-ξύλου ελιάς συναντούμε τις ίδιες ορυκτολογικές φάσεις με τα υπόλοιπα μίγματα. Μια διαφορά σε σχέση με τα μίγματα με πυρηνόξυλο, είναι η σαφώς πιο έντονη εμφάνιση αλβίτη, σε όλες τις ιπτάμενες τέφρες, αλλά και τέφρες πυθμένα.

Στο μίγμα με βωξίτη, πέρα από τα κύρια ορυκτά εμφανίζονται μοσχοβίτης και γκελενίτης στην ιπτάμενη τέφρα, και κορούνδιο και διάσπορο στην τέφρα πυθμένα. Η εμφάνιση ορυκτών του αργιλίου είναι δικαιολογημένη λόγω του βωξίτη. Επίσης, η αύξηση του ασβεστίου που παρατηρήθηκε στην ιπτάμενη τέφρα με το πρόσθετο, επιβεβαιώνεται από την ορυκτολογική ανάλυση. Το ασβέστιο και το πυρίτιο φαίνονται να κατανέμονται σχεδόν ισομερώς μεταξύ ιπτάμενης τέφρας και πυθμένα, με τον χαλαζία να είναι λίγο εντονότερος στον πυθμένα. Ο σίδηρος και το αργίλιο εμφανίζονται συνολικά αυξημένα, τόσο στην ιπτάμενη όσο και στην τέφρα πυθμένα, λόγω του βωξίτη, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις χημικές αναλύσεις της ιπτάμενης τέφρας. Η Εικόνα 4.4 είναι μια χαρακτηριστική φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας της τέφρας του πυθμένα, όπου φαίνονται τα προαναφερθέντα στοιχεία.



Εικόνα 4.3: Φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας από τέφρα πυθμένα του μίγματος λιγνίτη 90% - πυρηνόξυλου 10%, με πρόσθετο εξαενυδατωμένο μονουπεροξειφθαλικό μαγνήσιο.



Εικόνα 4.4: Φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας από τέφρα πυθμένα του μίγματος λιγνίτη 90% - ξύλου ελιάς 10%, με πρόσθετο βωξίτη.

Στο μίγμα με χλωριούχο άλας του αργιλίου οι δευτερεύουσες ορυκτολογικές φάσεις είναι περίκλαστο, βατερίτης και γκελενίτης στην ιπτάμενη τέφρα και μοσχοβίτης και γκελενίτης στον πυθμένα. Το ασβέστιο παρουσίασε αύξηση στην ιπτάμενη τέφρα, με

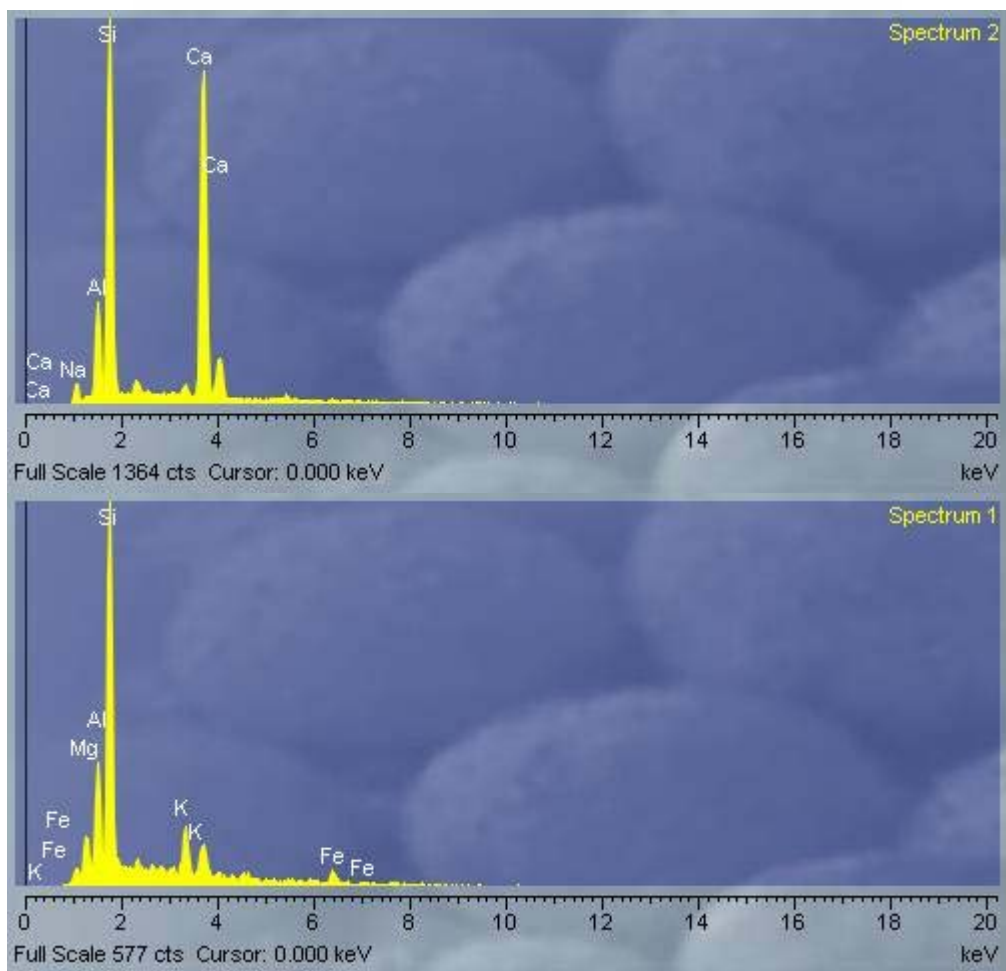
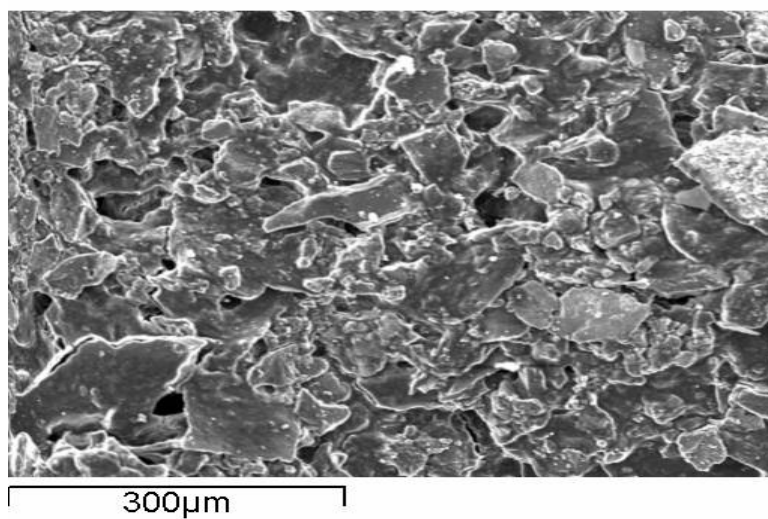
βάση τις χημικές αναλύσεις, κάτι που επιβεβαιώνουν και οι ορυκτολογικές αναλύσεις, καθώς τα ορυκτά του ασβεστίου εμφανίζονται ενισχυμένα στην ιπτάμενη τέφρα με πρόσθετα, αλλά και σε σχέση με αυτήν του πυθμένα. Ο χαλαζίας παρουσίασε μείωση στην ιπτάμενη τέφρα, και ήταν εντονότερος στον πυθμένα, κάτι που συμβαδίζει και με την μείωση του πυριτίου που έδειξαν οι χημικές αναλύσεις. Ο σίδηρος παρουσίασε μια πολύ μικρή μείωση στην ιπτάμενη τέφρα, οπότε και η διαφορά στην κατανομή του αιματίτη μεταξύ ιπτάμενης τέφρας και τέφρας πυθμένα, ήταν ανεπαίσθητη. Ο γκελενίτης που εντοπίστηκε τόσο στην ιπτάμενη τέφρα όσο και στον πυθμένα, δικαιολογεί και την αύξηση του αργιλίου που έδειξαν οι χημικές αναλύσεις. Το αργίλιο φαίνεται να αυξήθηκε και στις δύο τέφρες, κάτι που οφείλεται στην σύσταση του προσθέτου.

Κατά την χρήση αργιλικών ορυκτών ως πρόσθετα, εμφανίστηκαν οι ακόλουθες ορυκτολογικές φάσεις:

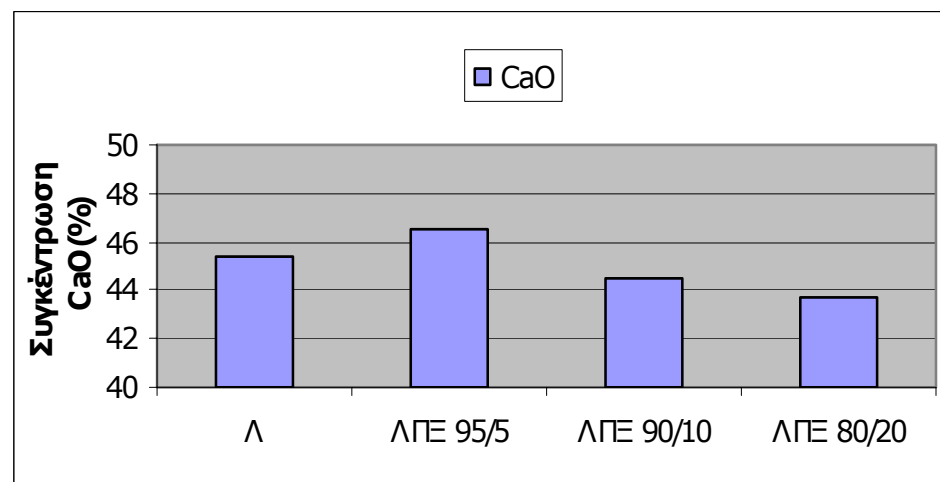
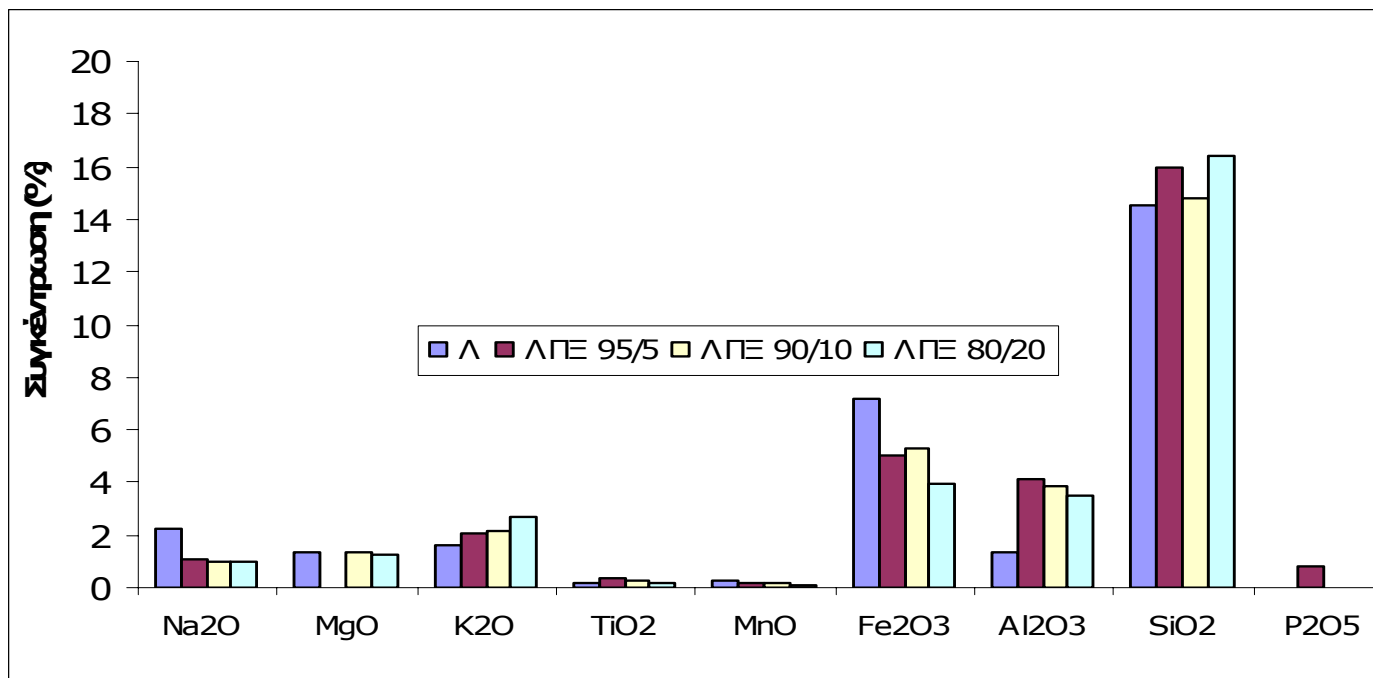
Στο μίγμα με μοντμοριλονίτη συναντούμε, εκτός από τα βασικά ορυκτά που ήταν κοινά για όλα τα μίγματα, μοσχοβίτη και κορούνδιο στην τέφρα πυθμένα και περίκλαστο και γκελενίτη στην ιπτάμενη. Ο χαλαζίας ήταν πιο έντονος στην ιπτάμενη τέφρα σε σχέση με την τέφρα του πυθμένα, γεγονός που συμβαδίζει με την αύξηση του πυριτίου που έδειξαν οι χημικές αναλύσεις. Τα ορυκτά του ασβεστίου φάνηκαν πιο έντονα στην ιπτάμενη τέφρα. Η εντονότερη παρουσία του αιματίτη στον πυθμένα και ασθενέστερη στην ιπτάμενη τέφρα, συμβαδίζει με την μείωση του σιδήρου που έδειξαν οι χημικές αναλύσεις, στην ιπτάμενη τέφρα. Η εμφάνιση περίκλαστου στην ιπτάμενη τέφρα, δείχνει ότι το μαγνήσιο κατέληξε κυρίως στην ιπτάμενη τέφρα. Το αργίλιο παρουσίασε συνολική αύξηση, ελαφρώς μεγαλύτερη στον πυθμένα, κάτι που δικαιολογείται από την σύσταση του μοντμοριλονίτη.

Στο μίγμα με χλωρίτη, ως επιπλέον ορυκτά σε σχέση με τα σκέτα μίγματα, εμφανίστηκαν περίκλαστο στην ιπτάμενη τέφρα και χλωρίτης στην τέφρα πυθμένα. Τα ορυκτά του ασβεστίου κατανεμήθηκαν σχεδόν ισομερώς στην τέφρα πυθμένα και στην ιπτάμενη. Λόγω του χλωρίτη, εμπλουτίστηκε η τέφρα σε πυρίτιο, μαγνήσιο, σίδηρο και αργίλιο. Το μαγνήσιο κατά κύριο λόγο κατέληξε στην ιπτάμενη τέφρα, καθώς εντοπίστηκε περίκλαστο σε αυτήν, αλλά και οι χημικές αναλύσεις έδειξαν αύξηση του στην ιπτάμενη. Οι διαφορές της συγκέντρωσης του πυριτίου, του αργιλίου και του σιδήρου που έδειξαν οι χημικές αναλύσεις, δεν εντοπίστηκαν με την ορυκτολογική ανάλυση.

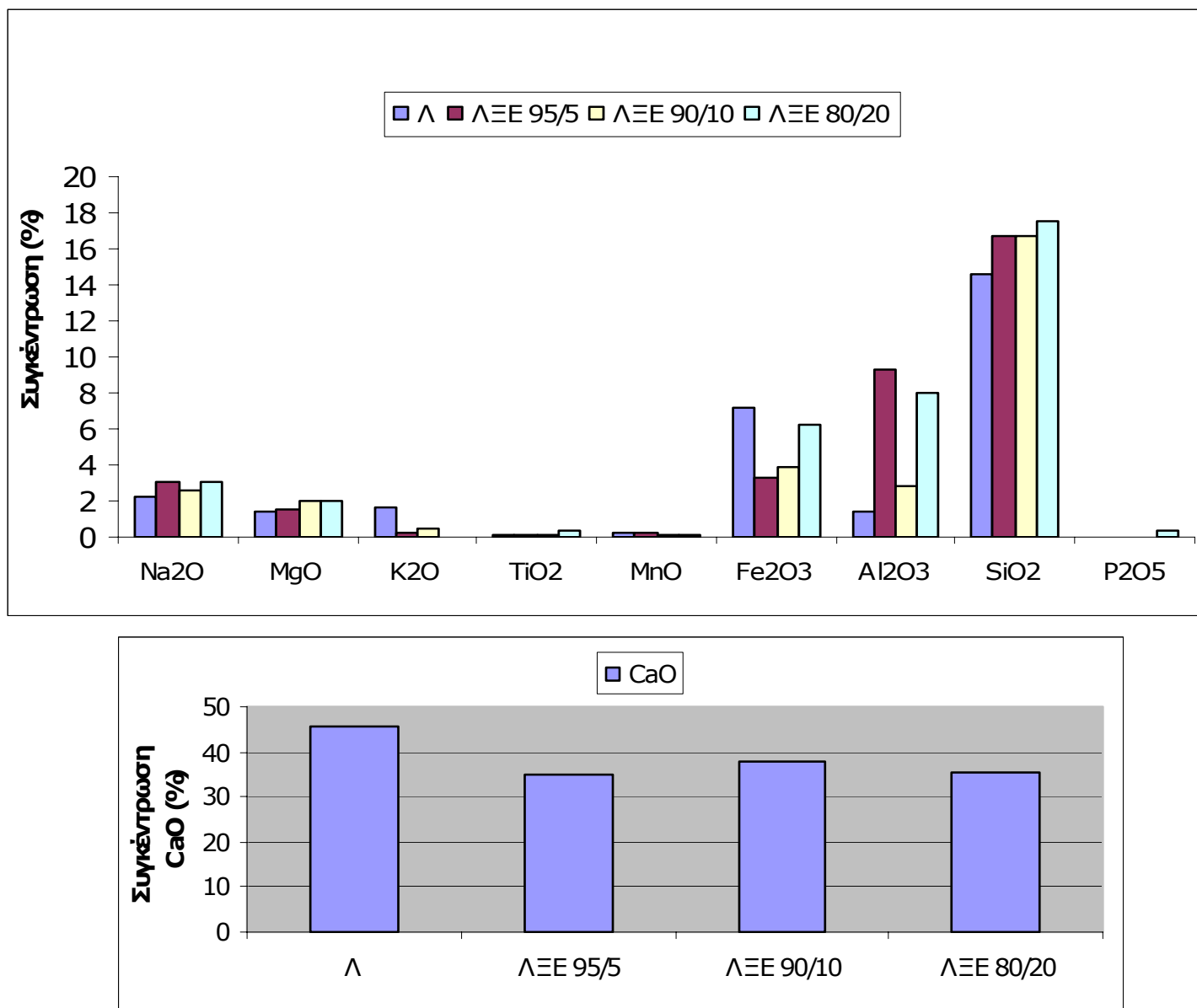
Στο μίγμα με εξαενυδατωμένο μονοπεροξειφθαλικό μαγνήσιο (magnesium monoperoxyphthalate hexahydrate) πέρα από τα κύρια ορυκτά υπάρχει και περίκλαστο στην ιπτάμενη τέφρα και μοσχοβίτης στην τέφρα πυθμένα. Τα ορυκτά του ασβεστίου, παρουσιάζονται λίγο πιο έντονα στην ιπτάμενη τέφρα, σε σχέση με τον πυθμένα. Η μείωση των ορυκτών του ασβεστίου στην ιπτάμενη τέφρα, σε σχέση με αυτήν χωρίς πρόσθετα, επιβεβαιώνει και τις χημικές αναλύσεις. Το πυρίτιο, που εμφανίζεται ως χαλαζίας, αλλά και στον αλβίτη, κατανεμήθηκε ισομερώς μεταξύ ιπτάμενης τέφρας και πυθμένα. Το αργίλιο, που περιέχεται επίσης στον αλβίτη, κι αυτό κατανεμήθηκε ομοιόμορφα σε ιπτάμενη τέφρα και τέφρα πυθμένα. Ο σίδηρος, υπό τη μορφή αιματίτη, είχε ελαφρώς εντονότερη παρουσία στον πυθμένα σε σχέση με την ιπτάμενη τέφρα. Τέλος, η εμφάνιση περίκλαστου στην ιπτάμενη τέφρα συμβαδίζει με την μικρή αύξηση του μαγνησίου που έδειξαν οι χημικές αναλύσεις και δικαιολογείται από την σύσταση του προσθέτου. Τα παραπάνω στοιχεία φαίνονται και στην Εικόνα 4.5, η οποία είναι μια χαρακτηριστική φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας της τέφρας του πυθμένα. Τα διάφορα ορυκτοδιαγράμματα και οι λοιπές φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας δίδονται στο παράρτημα.



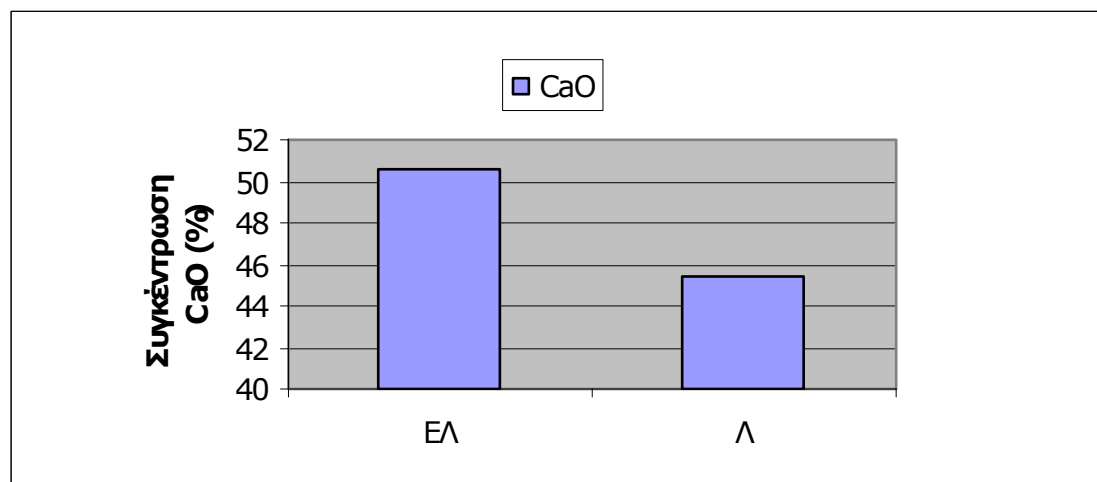
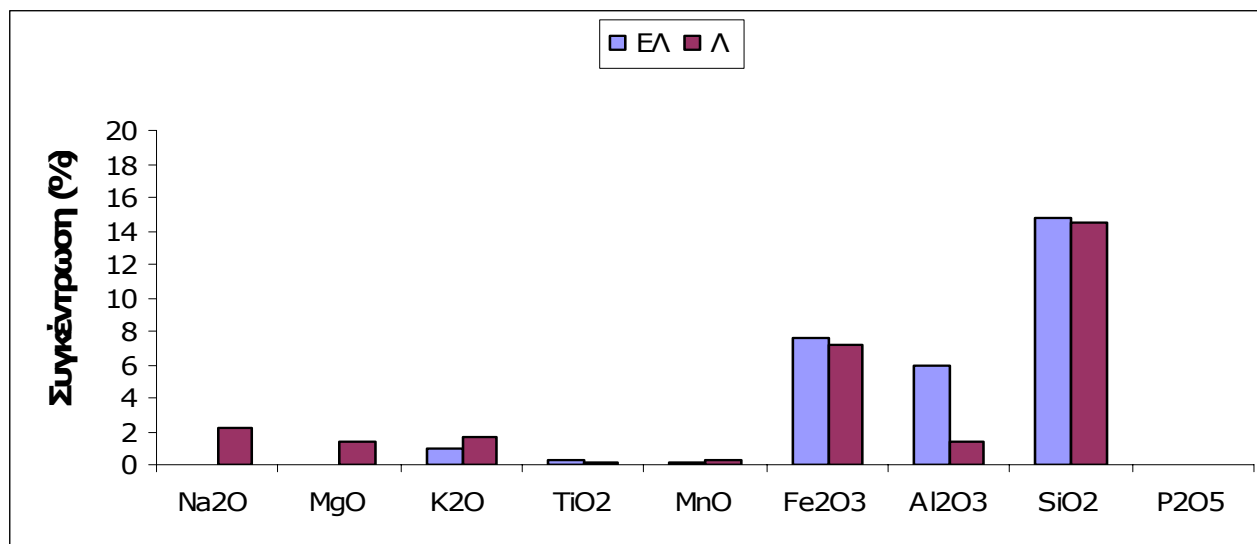
Εικόνα 4.3: Φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας από τέφρα πυθμένα του μίγματος λιγνίτη 90% - ξύλου ελιάς 10%, με πρόσθετο εξαευνδατωμένο μονουπεροξειφθαλικό μαγνήσιο.



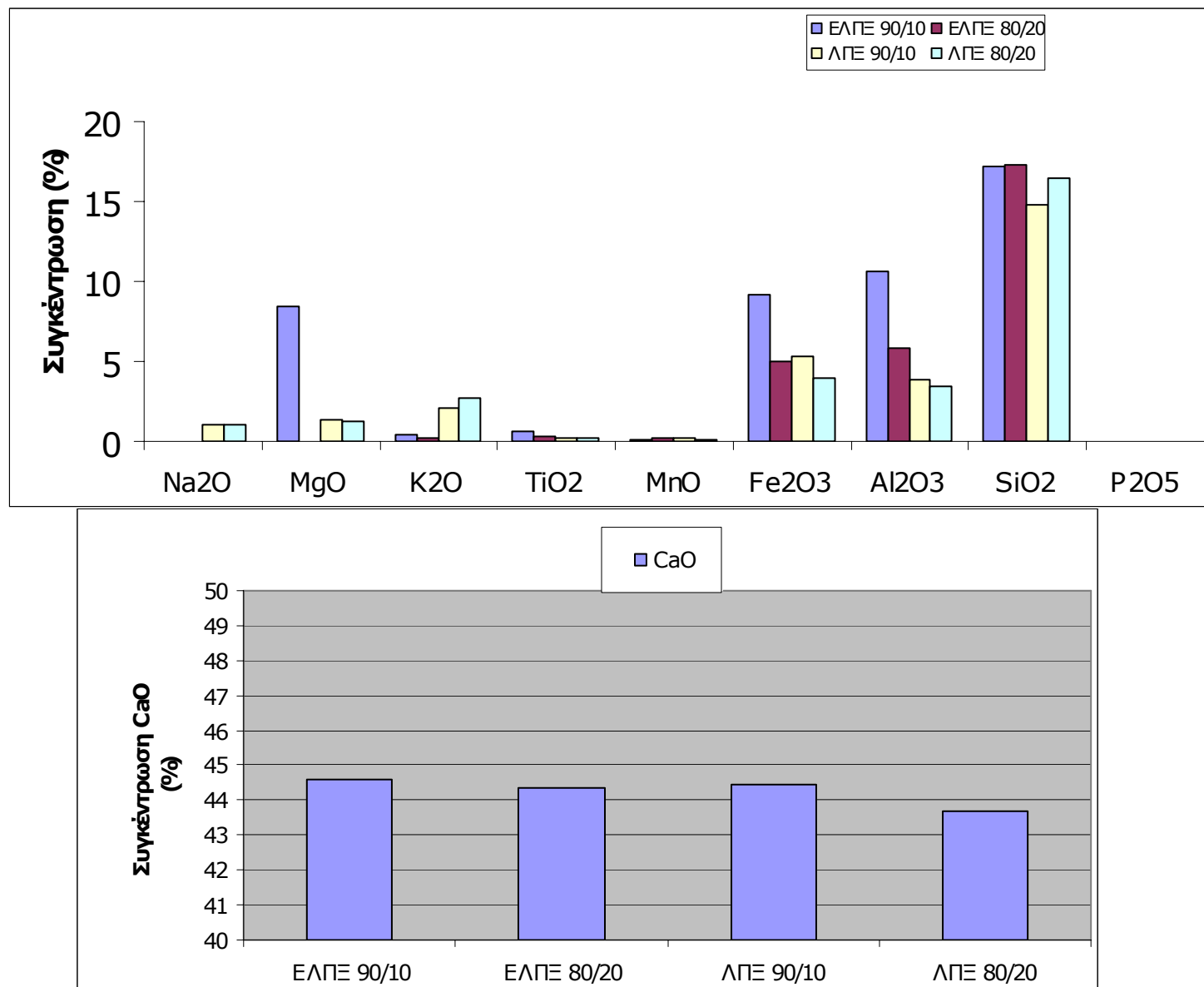
Σχήμα4.2.1: Περιεκτικότητες σε κύρια οξείδια της ιπτάμενης τέφρας των μιγμάτων λιγνίτη-πυρηνόξυλου.



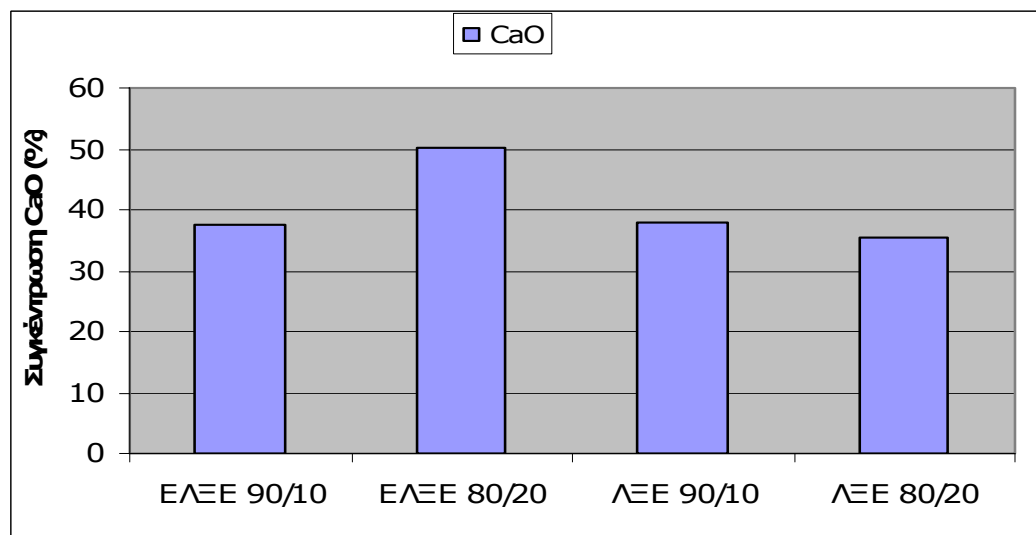
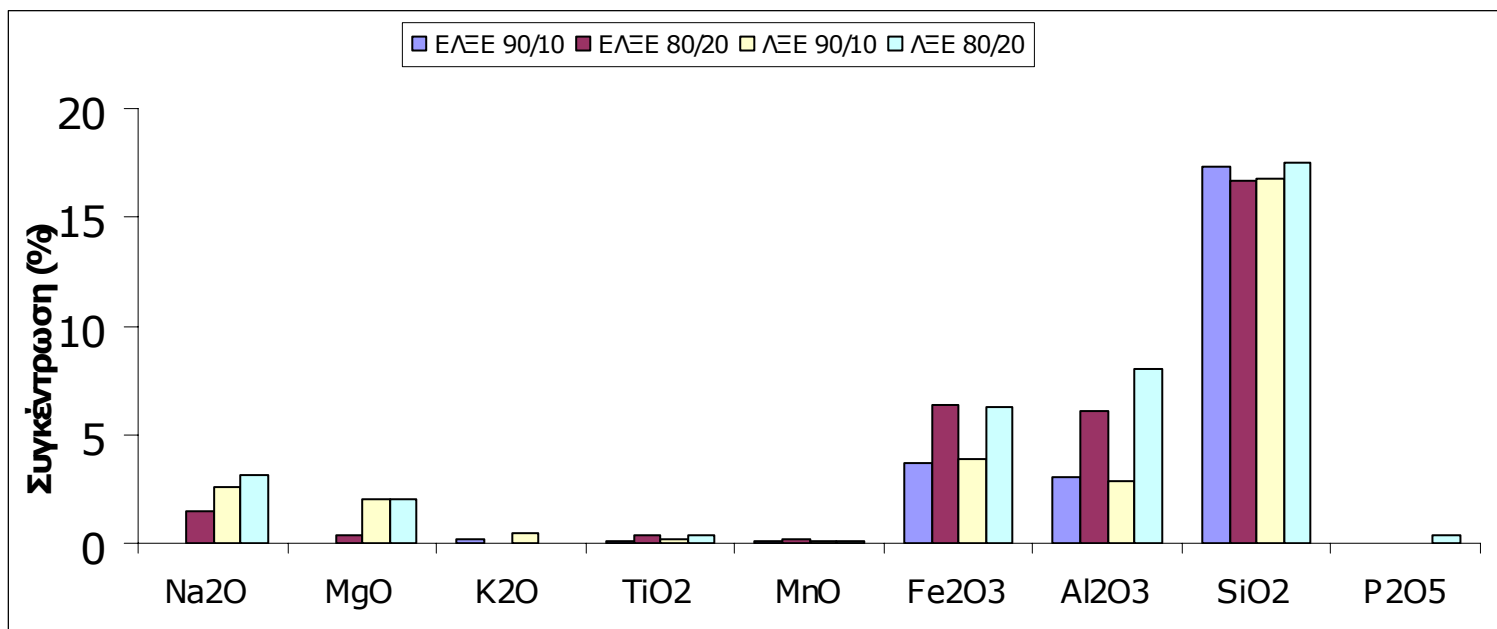
Σχήμα 4.2.2: Περιεκτικότητες σε κύρια οξείδια της ιπτάμενης τέφρας των μιγμάτων λιγνίτη-ξύλου ελιάς ως έχουν.



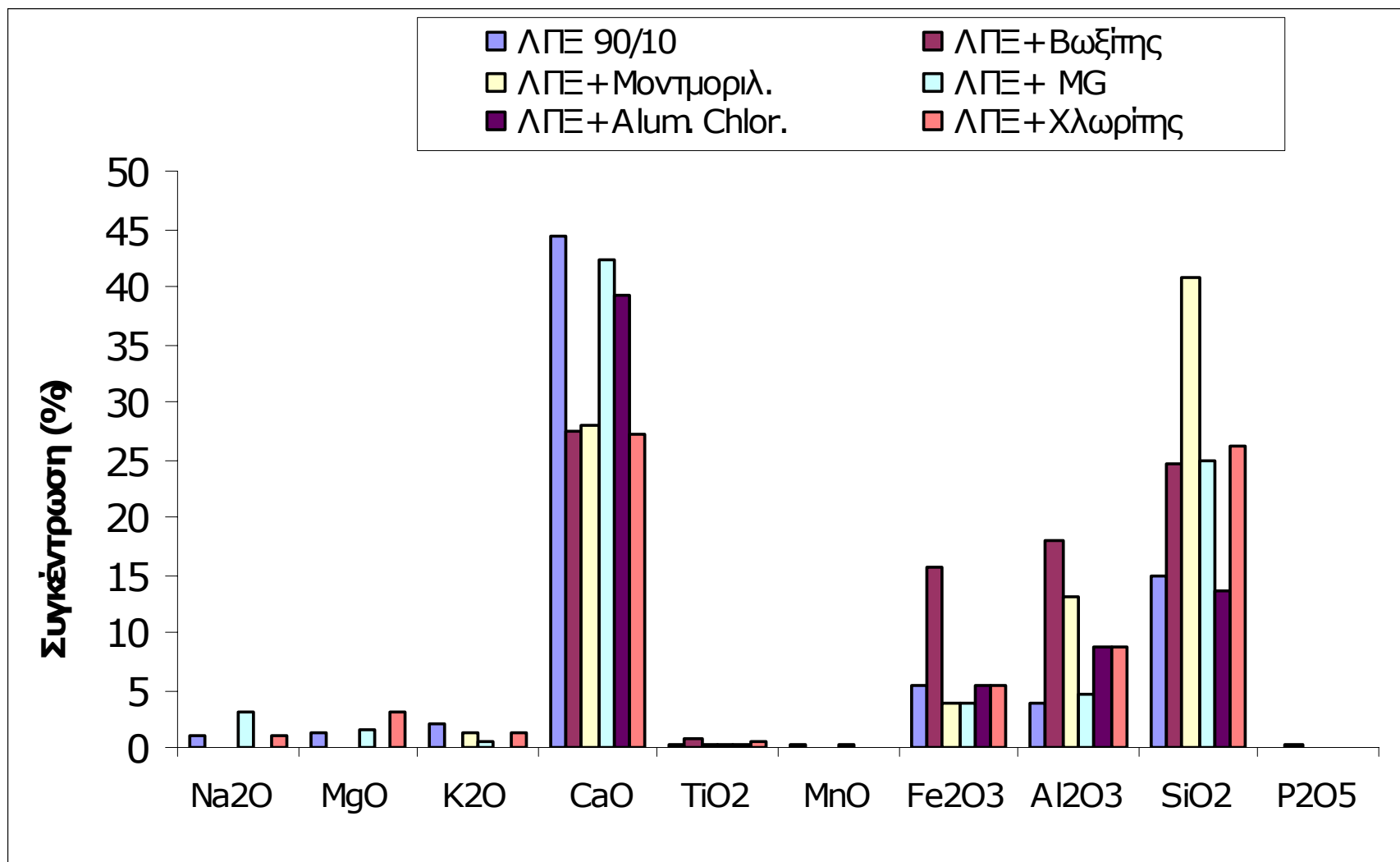
Σχήμα 4.3.1: Περιεκτικότητες σε κύρια οξείδια της ιπτάμενης τέφρας του εκχυλισμένου λιγνίτη και μη εκχυλισμένου.



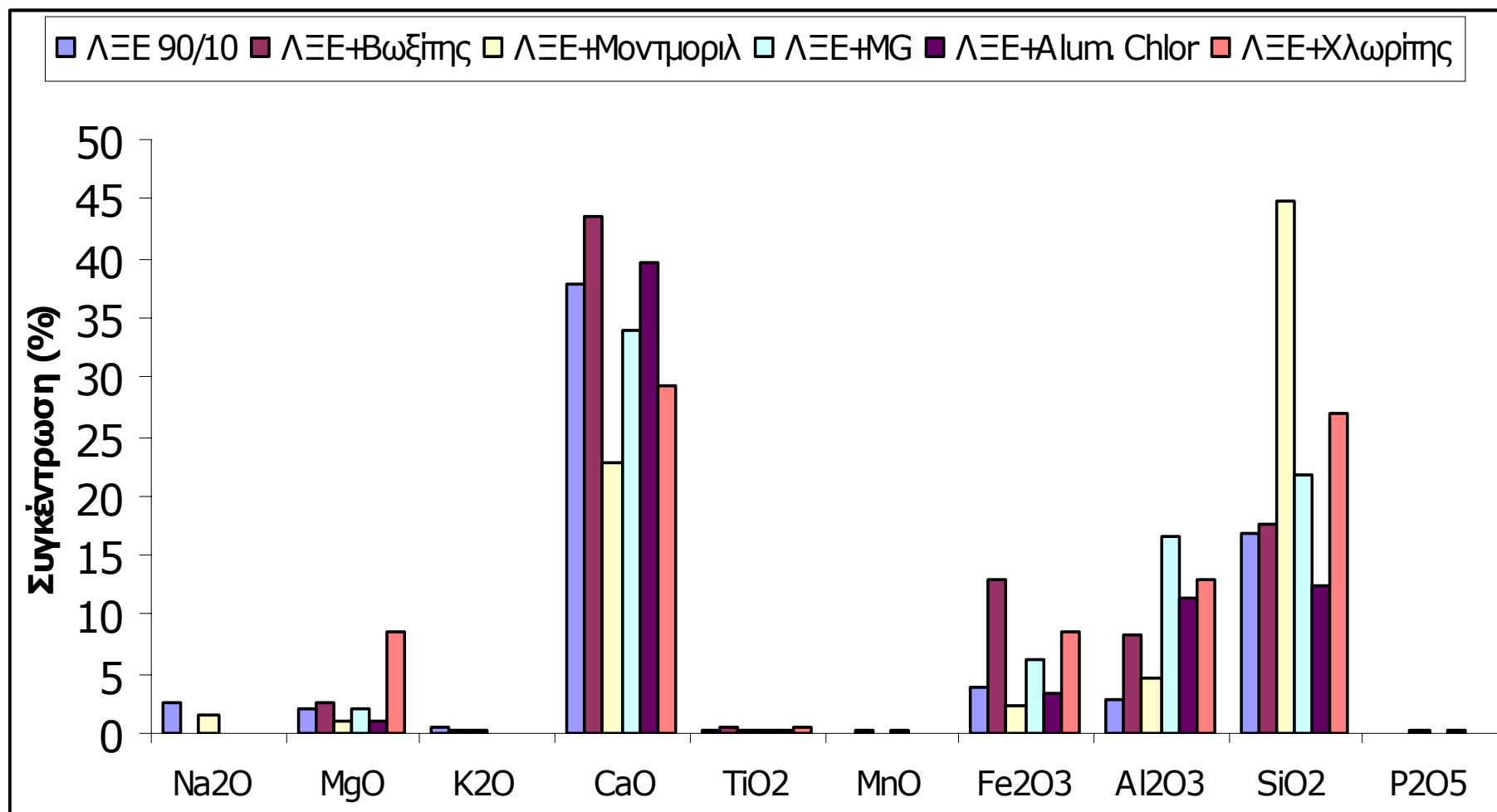
Σχήμα 4.3.2: Περιεκτικότητες σε κύρια οξείδια της ιπτάμενης τέφρας των εκχυλισμένων και μη εκχυλισμένων μιγμάτων λιγνίτη-πυρηνόξυλου.



Σχήμα 4.3.3: Περιεκτικότητες σε κύρια οξείδια της ιπτάμενης τέφρας των εκχυλισμένων και μη εκχυλισμένων μιγμάτων λιγνίτη-ξύλου ελιάς.



Σχήμα4.4.1: Περιεκτικότητες σε κύρια οξείδια της ιπτάμενης τέφρας των μιγμάτων λιγνίτη-πυρηνόξυλου και πρόσθετα.



Σχήμα 4.4.2: Περιεκτικότητες σε κύρια οξείδια της ιπτάμενης τέφρας των μιγμάτων λιγνίτη-ξύλου ελιάς και πρόσθετα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα τα οποία προκύπτουν από την παρούσα διατριβή είναι τα ακόλουθα:

Τα αγροτικά υπολείμματα της Κρήτης τα οποία μελετήθηκαν, δηλαδή το πυρηνόξυλο και τα ξύλα ελιάς, αποτελούν καύσιμα με:

1. Χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα (3.2% για τα ξύλα ελιάς και 4.4% για το πυρηνόξυλο)
2. Χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία (4.2% για τα ξύλα ελιάς και 5.6% για το πυρηνόξυλο)
3. Χαμηλή περιεκτικότητα σε ολικό θείο (0.03% για τα ξύλα ελιάς και 0.08% για το πυρηνόξυλο).
4. Θερμαντική ικανότητα συγκρίσιμη με αυτή των γαιανθράκων, υψηλότερη δε από αυτή των περισσότερων ελληνικών λιγνιτών.

Τα χαρακτηριστικά αυτά, τα καθιστούν άριστη επιλογή για συνκαύση με λιγνίτη, ιδιαίτερα σε συνδυασμό με τους ελληνικούς λιγνίτες, διότι ενώ αναβαθμίζουν το θερμικό περιεχόμενο του καύσιμου μίγματος, ταυτόχρονα βοηθούν στην μείωση ορισμένων αέριων ρύπων. Επιπλέον, μειώνεται και ο όγκος της τέφρας, καθώς οι λιγνίτες περιέχουν πολύ μεγαλύτερο ποσοστό τέφρας από τις συγκεκριμένες βιομάζες. Καθώς όμως οι βιομάζες έχουν αρκετά υψηλότερο ποσοστό σε αλκάλια από τους γαιάνθρακες, και τα αλκάλια θεωρούνται τα κατεξοχήν υπεύθυνα στοιχεία για την δημιουργία επικαθίσεων και επισκωριώσεων, η συμμετοχή τους στο καύσιμο μίγμα, αυξάνει τις πιθανότητες για τέτοια φαινόμενα.

Με βάση τους δείκτες συμπεριφοράς του καυσίμου, η τεχνική της εκχύλισης επέδρασε θετικά, μειώνοντας την περιεκτικότητα των δειγμάτων στα ανόργανα ανεπιθύμητα στοιχεία.

Η τεχνική της εκχύλισης κατά την καύση των μιγμάτων σε ρευστοποιημένη κλίνη σε θερμοκρασία 900 °C, δεν επέφερε σημαντικές αλλαγές στην ορυκτολογική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας. Οι χημικές αναλύσεις σε όλα τα μίγματα επιβεβαίωσαν τις ορυκτολογικές αναλύσεις. Όσον αφορά την ιπτάμενη τέφρα του σκέτου λιγνίτη, σε σχέση με τον μη εκχυλισμένο, παρατηρήθηκε μείωση των αλκαλίων, και αύξηση του ασβεστίου και του αργιλίου. Στα μίγματα λιγνίτη-πυρηνόξυλου, παρατηρήθηκε επίσης μείωση των αλκαλίων και αύξηση της συγκέντρωσης των SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 . Στα μίγματα λιγνίτη-ξύλου ελιάς η μείωση των αλκαλίων ήταν μεγαλύτερη απ' ότι στα άλλα καύσιμα, ενώ τα λοιπά στοιχεία δεν παρουσίασαν έντονες μεταβολές.

Κατά την χρήση των διάφορων πρόσθετων στην καύση μιγμάτων λιγνίτη-πυρηνόξυλου, προέκυψαν τα εξής:

Η χρήση βωξιτικού υλικού ή χλωριούχου άλατος του αργιλίου ως πρόσθετο, είχε ως αποτέλεσμα την μείωση των αλκαλίων και του ασβεστίου στην ιπτάμενη τέφρα, και αύξηση του

αργιλίου. Ειδικότερα με τον βωξίτη, σημειώθηκε έντονη αύξηση του πυριτίου και του σιδήρου στην ιπτάμενη τέφρα, σε σχέση με αυτήν χωρίς πρόσθετο.

Με την προσθήκη αργιλικών ορυκτών, δηλαδή μοντμοριλονίτη και χλωρίτη παρατηρήθηκε στην ιπτάμενη τέφρα μείωση του ασβεστίου και των αλκαλίων και αύξηση του πυριτίου και του αργιλίου. Με τη χρήση μοντμοριλονίτη μειώθηκαν το μαγνήσιο και ο σίδηρος, ενώ με τη χρήση χλωρίτη τα στοιχεία αυτά αυξήθηκαν.

Με την προσθήκη εξαενυδατωμένου μονοπεροξειφθαλικού μαγνησίου (magnesium monoperoxyphthalate hexahydrate), διαπιστώθηκε μείωση του καλίου και του σιδήρου, και αύξηση του πυριτίου και του νατρίου, στην ιπτάμενη τέφρα, τα δε υπόλοιπα οξείδια μεταβλήθηκαν ελάχιστα.

Η παράσυρση αδρανούς υλικού (αστρίου) στην τέφρα, συνεισέφερε στις αυξημένες τιμές πυριτίου και αργιλίου στην ιπτάμενη τέφρα.

Για τα μείγματα λιγνίτη-ξύλου ελιάς, διαπιστώθηκαν τα ακόλουθα:

Κατά την προσθήκη βωξιτικού υλικού ή χλωριούχου άλατος του αργιλίου, διαπιστώθηκε μείωση των αλκαλίων και αύξηση του ασβεστίου και του αργιλίου στην ιπτάμενη τέφρα, συγκριτικά με την τέφρα χωρίς πρόσθετα. Ειδικότερα με την χρήση βωξίτη παρατηρήθηκε αύξηση και του σιδήρου και του πυριτίου, ενώ με την χρήση χλωριούχου άλατος του αργιλίου παρατηρήθηκε μικρή μείωση των στοιχείων αυτών.

Η προσθήκη αργιλικών ορυκτών, δηλαδή μοντμοριλονίτη και χλωρίτη, επέφερε μείωση των αλκαλίων και του ασβεστίου στην ιπτάμενη τέφρα, ενώ αυξήθηκε το πυρίτιο και το αργίλιο. Με την χρήση μοντμοριλονίτη είχαμε μείωση του μαγνησίου και του σιδήρου, ενώ με τον χλωρίτη, επήλθε αύξηση των στοιχείων αυτών.

Με την προσθήκη εξαενυδατωμένου μονοπεροξειφθαλικού μαγνησίου (magnesium monoperoxyphthalate hexahydrate), παρατηρήθηκε μείωση των αλκαλίων και του ασβεστίου και αύξηση του σιδήρου, του αργιλίου και του πυριτίου, στην ιπτάμενη τέφρα.

Συνολικά λοιπόν η ιπτάμενη τέφρα των μιγμάτων με πρόσθετα περιείχε λιγότερα αλκάλια και ασβέστιο και περισσότερο πυρίτιο και αργίλιο, σε σχέση με αυτήν χωρίς πρόσθετα. Η κατανομή του σιδήρου εξαρτώνταν από το εκάστοτε πρόσθετο. Με βάση τα όσα αναφέρονται στην βιβλιογραφία (Coda, 2001, Kyi, 1998, Vuthaluru, 2000), οι μεταβολές αυτές στην χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας, υποδεικνύουν μείωση της πιθανότητας για επικαθίσεις και επισκωρώσεις, καθώς και μείωση του κινδύνου απορρύπανσης της κλίνης, λόγω δημιουργίας συσσωματωμάτων. Γενικά δηλαδή, τα πρόσθετα αυτά είχαν όλα θετική επίδραση στην συμπεριφορά των καυσίμων μιγμάτων, και για τις δύο βιομάζες.

Η παρατήρηση, με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, της τέφρας του πυθμένα, μετά από διάφορα πειράματα, έδειξε, ότι δεν υπήρξαν φαινόμενα συσσωμάτωσης στη κλίνη κατά τη καύση, ενώ επιβεβαίωσε και τα αποτελέσματα των χημικών και ορυκτολογικών αναλύσεων. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε κάποιο πρόσθετο ή είχε προηγηθεί εκχύλιση του καυσίμου, οι κόκκοι του αδρανούς ήταν περισσότερο ευδιάκριτοι, από ότι στη περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε το καύσιμο, ως έχει.

Ως μελλοντικές κατευθύνσεις συνέχισης της έρευνας της παρούσας διατριβής, προτείνεται η μελέτη και άλλων αδρανών υλικών με παράμετρο τη περιεκτικότητά τους σε αργίλιο. Επίσης χρήσιμο θα ήταν να μελετηθεί τόσο η τέφρα του πυθμένα της κλίνης, όσο και τα απαέρια που προκύπτουν από τη διαδικασία, ούτως ώστε να υπάρχει μια σφαιρικότερη εικόνα της διεργασίας και της κατανομής των ανόργανων στοιχείων του καυσίμου. Ένα περαιτέρω βήμα στη προσπάθεια κατανόησης των παραγόντων που συμβάλουν στη δημιουργία συσσωματωμάτων θα ήταν η δυνατότητα χρήσης ενός αντιδραστήρα συνεχούς ροής καυσίμου, όπου θα ήταν εφικτή η παραμετρική παρατήρηση της χρονικής διάρκειας που απαιτείται για το σχηματισμό συσσωματωμάτων, καθώς και η μελέτη αυτών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αποστολάκης, Μ., Σ. Κυρίτσης και Χ. Σούτερ (1987). “Το ενεργειακό δυναμικό της βιομάζας γεωργικών και δασικών υποπροϊόντων”, *Ελληνικό κέντρο παραγωγικότητας (ΕΛ.ΚΕ.ΠΑ)*, Αθήνα.
2. Arvelakis, S., C. Sotiriou, A. Moutsatsou and E. G. Koukios (1999). “Prediction of the behaviour of biomass ash in fluidized bed combustors and gasifiers”, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, pp. 1271-1278.
3. Βάμβουκα, Δ (2002). “Καθαρή χρήση γαιανθράκων – Τεχνολογίες γαιανθράκων χαμηλής τάξης”, *Εκδόσεις Ιων*.
4. Bapat, D. W., S. V. Kulkarni and V. P. Bhandarkar (1997). “Design and operating experience on fluidised bed boiler burning biomass fuels with high alkali ash”, *Fluidized Bed Combustion*, pp. 165-174.
5. Baxter, L. L., T. R. Miles, T. R. Miles Jr., B. M. Jenkins, T. Milne, D. Dayton, R. W. Bryers and L. L. Oden (1998). “The behavior of inorganic material in biomass – fired power boilers: field and laboratory experiences”, *Fuel Processing Technology*, pp. 47-78, March.
6. Bhattacharya, S. P. and M. Harttig (2003). “Control of agglomeration and defluidization burning high alkali, high sulfur lignites in a small fluidized bed combustor-Effect of additive size and Type, and the role of calcium”, *Energy & Fuels* 17(4), pp. 1014-1021.
7. Blander, M. (1999), “Biomass gasification as a mean for avoiding fouling and corrosion during combustion”, *Journal of Molecular Liquids*, pp. 323-328, December.
8. Βουρδουμπάς, Γ (2002). “Εισαγωγή στις τεχνολογίες της ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας”, *Μεσογειακό Αγροτικό Ινστιτούτο Χανίων*, Χανιά. Γραμμέλης Π. (2003) “Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης”, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο.
9. Coda, B., M. Aho, R. Berger and K. Hein (2001). “Behavior of chlorine and enrichment of risky elements in bubbling fluidized bed combustion of biomass and waste assisted by additives”, *Energy & Fuels*, pp. 680-690.
10. Costello R (1999) “Biomass cofiring offers cleaner future for clean plants”. *Power Engineering*;45-48 (Jan 1999)
11. Dayton, D. C., B. M. Jenkins, S. Q. Turn, R. R. Baker, R. B. Williams, D. Belle-Oudry and L. M. Hill (1999). “Release of inorganic constituents from leached biomass during thermal conversion”, *Energy & Fuels*, pp. 860-870.

12. De Fronzo, J. (2000). "Biomass as energy resource: present situation and prospects of the global production", *1st World Conference on biomass for Energy and Industry*, pp. 107-110.
13. ENERGY (2000) "Addressing the constraints for successful replication of demonstrated technologies for co-combustion of biomass/waste", DIS 1743/98-NL, Utrecht, The Netherlands, Novem Distribution Centre
14. Enestam, S. H., M. K. Fabritius, S. K. Hulkkonen and J. T. Roppanen (2003), "Control of ash related operational problems in BFB combustion of biofuels and waste", *17th International Fluidized Bed Combustion Conference*.
15. Hansen, L. A., F. J. Frandsen, K. D. Johansen and H. S. Sorensen (1999). "Quantification of fusion in ashes from solid fuel combustion", *Thermochimica acta*, pp. 105-117.
16. Hein K R G, Scheurer W (2000) "Co-combustion of biomass, wastes and residues with coal.", In: *EU seminar on the use of coal in mixture with wastes and residues II*, Cottbus, Germany, 19-20 Oct 2000, pp 31-40 (2000).
17. Hughes E (2000) "Biomass cofiring: economics, policy and opportunities.", *Biomass and bioenergy*;19; 457-465 (2000).
18. Jenkins, B. M., R. R. Bakker and J. B. Wei (1996). "On the properties of washed straw", *Biomass and bioenergy*, pp. 177-200.
19. Καβουρίδης Κ. Β., Φ. Παυλουδάκης (2004). "Ο ρόλος των στερεών καυσίμων στην Ευρωπαϊκή και Παγκόσμια αγορά ενέργειας τον 21^ο αιώνα".
20. Klass, D. (1998). "Biomass for renewable energy, Fuels and chemicals", *Academic press USA*.
21. Korbee, R., J. R. van Omen, J. Lensselink, J. Nijenhuis, J. H. A. Kiel and C. M. van den Bleek (2003). "Early agglomeration recognition system (EARS)", *17th International Fluidized Bed Combustion Conference*.
22. Laux S, Grusha J, Tillman D (2000) "Co-firing of biomass and opportunity fuels in low NOx burners.", in: *25th International technical conference on coal utilization and fuel systems*, Clearwater, florida, USA, 6-9 Mar 2000. pp 571-582 (2000).
23. Koroneos, C., Boura A, Mousiopoulos N, Zambaniotou A and N. Fillipopoulos (2000). "Technical, environmental, economical and energy analysis of alternative methods for the exploitation of agricultural wastes in Greece.", *1st World Conference on biomass for Energy and Industry*, pp. 339-341
24. Koumar, A. (2000). "Biomass for energy in developing countries: problems and future strategies", *1st World Conference on biomass for Energy and Industry*, pp. 318-320.

25. Kunii, D. and O. Levenspiel (1991). "Fluidization Engineering", Butterworth – Heineman series in chemical engineering.
26. Kyi, S. and B. L. Chadwick (1999). "Screening of potential minerals additives for use as fouling preventatives in Victorian brown coal combustion", *Fuel*, pp. 845-855.
27. Lyrintzis, G. (1995), "The use of wood for energy", *PACTE (Programme d' Action des Collectivites Territoriales) Wood – Energy Project meeting in Chania*, 8-10 November, 10 p
28. Obenberger, I., F. Biedermann, W. Widmann and R. Riedl (1997). "Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions", *Biomass and Bioenergy*, pp. 211-224
29. Obenberger, I. (1998). "Decentralized biomass combustion: State of the art and future development", *Biomass and Bioenergy*, pp. 33-56.
30. Ohman, M. and A. Nordin (1998), "A new method for quantification of fluidized bed agglomeration tendencies: A sensitivity analysis", *Energy & Fuels*, pp. 90-94.
31. Olofsson, G., Z. Ye, I. Bjerle and A. Andersson (2002), "Bed agglomeration problems in fluidized-bed biomass combustion", *Ind. Eng. Chem. Res*, pp 2888-2894.
32. Panoutsou, C., Alexopoulou, E. And A. Nicholaou (1999). Greece: National Report on Biomass. AFB IV & BIOGUIDE III
33. Παπαγεωργίου, Ν. (1991). "Ατμοπαραγωγοί ΙΙ, Εμβάθυνση", *Εκδόσεις Συμείων*.
34. Papadakis, N. (1995), "Forest resources in Crete. Situation management and exploitation", *PACTE (Programme d' Action des Collectivites Territoriales) Wood –Energy Project meeting in Chania*, 8-10 November, 8 p
35. Παπαϊωάννου, Θ. Α. (1996). "Μηχανική των Ρευστών", *Εκδόσεις Δ. Μαυρομάτη*.
36. Perry, H. R. and D. W. Green (1997). "Perry's Chemical Engineers' handbook", McGraw Hill International Editions.
37. Quaak, P., Knoef H. and H. Stassen (1999). "Energy from biomass: A review of combustion and gasification technologies.", *World Bank technical paper; 422. Energy series*.
38. Ryabov, G., Litoun D. and E. Dik (2003). "Agglomeration of bed material: Influence on efficiency of biofuel fluidized bed boiler", *17th International Fluidized Bed Combustion Conference*.
39. Seggiani, M. (1999). "Empirical correlations of the ash fusion temperatures and temperature of critical viscosity for coal and biomass ashes", *Fuel*, pp. 1121-1125, July.
40. Silvennoinen, J. (2003). "A new method to inhibit bed agglomeration problems in fluidized bed boilers", *17th International Fluidized Bed Combustion Conference*.

41. Tangsathitkulchai, C. and M. Tangsathitkulchai (2001), “Effect of bed materials and additives on the sintering of coal ashes relevant to agglomeration in fluidized bed combustion”, *Fuel Processing Technology*, pp. 163-183, September
42. Tejero, A., A. Trujillo and E. H. Leon (2000). “An efficient technology for the combustion of biomass”, *1st World Conference on biomass for Energy and Industry*, pp. 886-889.
43. Tran, K. Q., M. K. Lisa, B. M. Steenari, O. Lindqvist, M. Hangstrom and J. B. C. Pettersson (2003). “Capture of alkali metals by kaolin”, *17th International Fluidized Bed Combustion Conference*.
44. Valmari, T., T. M. Lind and E. I. Kauppinen (1999). “Field study on ash behavior during circulating fluidized bed combustion of biomass. 1. Ash formation”, *Energy & Fuels*, Iss 15, pp 379-389.
45. Varhegyi, G., P. Szabo and M. J. Antal Jr. (1994). “Kinetics of the thermal decomposition of cellulose under the experimental conditions of thermal analysis. Theoretical extrapolations to high heating rates”, *Biomass and Bioenergy*, pp. 69-74.
46. Verrath, H. and C. Greil (2000). “Energy and electricity from biomass, forestry and agricultural waste”, *1st World Conference on biomass for Energy and Industry*, pp. 737-740.
47. Vuthaluru, H. B. and D. K. Zhang (2001). “Remedation of ash problems in fluidized bed combustors”, *Fuel*, pp 583-598.
48. Zheng, G. and J. A. Koziski (2000). “Thermal events occurring during the combustion of biomass residue”, *Fuel*, pp. 181-192, January.
49. Ζωγράφος, Δ. (2001). “Μελέτη της επίδρασης της ανόργανης ύλης στην καύση αγροτικών υπολειμμάτων από καλλιέργειες της Κρήτης σε συνθήκες ρευστοποιημένης κλίνης”, *Διπλωματική Εργασία-Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων-Πολυτεχνείο Κρήτης*.