



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

“ ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΩΝ, ΕΠΙΣΚΩΡΙΩΣΕΩΝ ΚΑΙ
ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΕΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗ ΚΑΥΣΗ ΑΓΡΟΤΙΚΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ
ΣΕ ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΜΕΝΗ ΚΛΙΝΗ ”

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Α. ΖΩΓΡΑΦΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Δρ. ΔΕΣΠΟΙΝΑ ΒΑΜΒΟΥΚΑ	ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΡΙΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ
ΚΑΛΟΥΜΕΝΟΥ	(ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ)
Δρ. ΑΝΤΩΝΙΟΣ ΦΩΣΚΟΛΟΣ	ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
Δρ. ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΚΕΛΕΣΙΔΗΣ	ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΧΑΝΙΑ
ΙΟΥΝΙΟΣ 2005

Στους Γονείς μου

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

“Μείωση των επικαθίσεων, επισκωρώσεων και συσσωματώσεων κατά τη καύση αγροτικών υπολειμμάτων σε ρευστοποιημένη κλίνη”

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η συμπεριφορά των κύριων αγροτικών υπολειμμάτων από καλλιέργειες της Κρήτης, πυρηνόξυλου και ξύλων ελιάς, κατά τη καύση τους σε ρευστοποιημένη κλίνη. Τα δείγματα αυτά βιομάζας χαρακτηρίστηκαν με βάση την προσεγγιστική και στοιχειακή τους ανάλυση. Η απομάκρυνση στοιχείων, που προκαλούν επικαθίσεις και επισκωρώσεις κατά τη καύση, πραγματοποιήθηκε με απλή εκχύλιση με νερό, καθώς και με χρήση πρόσθετων υλικών.

Στις ιπτάμενες τέφρες τόσο των μη εκχυλισμένων, όσο και των εκχυλισμένων δειγμάτων, καθώς και αυτών που προέκυψαν με τη χρήση πρόσθετων υλικών, σε όλες τις θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων, έγιναν ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις, παρατήρηση της μορφολογίας και προσδιορισμός της τάσης των καυσίμων για επικαθίσεις, επισκωρώσεις και συσσωματώσεις, μέσω εμπειρικών δεικτών.

Στο υλικό της κλίνης του αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης έγινε ορυκτολογική ανάλυση και παρατήρηση της μορφολογίας του μετά τη καύση.

Τελος, πραγματοποιήθηκε σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων που αφορούν στη συμπεριφορά της ιπτάμενης τέφρας, με αυτά που προκύπτουν με χρήση προτύπων ASTM.

Ως γενικό συμπέρασμα μπορεί να διατυπωθεί ότι τα αγροτικά υπολείμματα της Κρήτης είναι κατάλληλα για θερμική αξιοποίηση σε ρευστοποιημένη κλίνη, χαρακτηριζόμενα από χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, τέφρα και θείο. Η θερμοκρασία καύσης δεν μεταβάλλει ιδιαίτερα τη σύσταση της ανόργανης ύλης των δειγμάτων και η πρόβλεψη συμπεριφοράς του καυσίμου, συναρτήσει της θερμοκρασίας καύσης μόνο από τους δείκτες, δεν επαρκεί.

Οι τεχνικές μείωσης των ανεπιθύμητων ανόργανων στοιχείων, όπως η εκχύλιση με νερό, πριν τη καύση, ή η χρήση προσθέτων υλικών κατά τη διάρκεια της καύσης, μειώνουν το ποσοστό επικαθίσεων και επισκωρώσεων στη κλίνη, λόγω απομάκρυνσής των αλκαλίων και κατακράτησής τους στην κλίνη, φαινόμενο που αποτελεί το μεγαλύτερο ίσως πρόβλημα κατά τη θερμική αξιοποίηση αγροτικής βιομάζας.

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. Β. Κελεσίδη για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Ευχαριστώ επίσης τους επιστημονικούς συνεργάτες Αλεβίζο Γ. και Ρεπούσκου Ε. 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.....	1
---------------	---

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	3
2.1 Η Βιομάζα ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.....	3
2.1.1 Τύποι βιομάζας και προέλευση.....	3
2.1.2 Χρήση βιοενέργειας.....	5
2.1.3 Θερμοχημικές διεργασίες μετατροπής της βιομάζας.....	6
2.2 Αγροτική βιομάζα.....	9
2.2.1 Ενεργειακό δυναμικό και διαθεσιμότητα.....	9
2.2.2 Δυναμικό γεωργικών υπολειμμάτων στην Κρήτη.....	12
2.2.3 Φυσική και χημική σύνθεση.....	16
2.2.4 Προβλήματα συνδεόμενα με τη καύση.....	22
2.3 Καύση αγροτικής βιομάζας για παραγωγή ενέργειας.....	24
2.3.1 Βασικές αρχές.....	24
2.3.2 Συστήματα καύσης.....	28
2.3.3 Ρευστοποιημένη κλίνη.....	35
2.3.3.1 Λειτουργικές παράμετροι και απόδοση.....	35
2.3.3.2 Οι επιπτώσεις την ανόργανης ύλης του καυσίμου στην λειτουργία της κλίνης.....	38
2.3.3.3 Μέθοδοι ελέγχου για τη μείωση των προβλημάτων που συνδέονται με την ανόργανη ύλη του καυσίμου.....	42

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	45
3.1 Φάσεις πειραματικής διαδικασίας.....	45
3.2 Προέλευση δειγμάτων - προετοιμασία - χημικός χαρακτηρισμός αυτών.....	48
3.3 Εκχύλιση δειγμάτων.....	56
3.4 Πρόσθετα υλικά.....	57

3.5	Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης.....	59
3.5.1	Σχεδιασμός αντιδραστήρα.....	59
3.5.2	Υπολογισμός παραμέτρων λειτουργίας.....	62
3.5.3	Μεθοδολογία εκτέλεσης των δοκιμών.....	75
3.6	Ανάλυση με χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης.....	77
3.7	Χημική ανάλυση.....	78
3.8	Ορυκτολογική ανάλυση.....	82
3.9	Δείκτες επικαθίσεων, επισκωρώσεων και συσσωματώσεων.....	84

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ.....	86
4.1 Χημικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων.....	86
4.2 Επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας στη συμπεριφορά της τέφρας των αρχικών δειγμάτων.....	91
4.2.1 Χημική και ορυκτολογική σύσταση.....	91
4.2.2 Τάση για επικαθίσεις, επισκωρώσεις και συσσωματώσεις.....	95
4.3 Επίδραση της τεχνικής της εκχύλισης στη σύσταση της ιπτάμενης τέφρας.....	97
4.3.1 Χημική και ορυκτολογική σύσταση.....	97
4.3.2 Τάση για επικαθίσεις, επισκωρώσεις και συσσωματώσεις.....	104
4.4 Ο ρόλος των πρόσθετων υλικών στη σύσταση της ιπτάμενης τέφρας..	106
4.4.1 Χημική και ορυκτολογική σύσταση.....	106
4.4.2 Τάση για επικαθίσεις, επισκωρώσεις και συσσωματώσεις.....	116
4.5 Σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αντίστοιχα κατά τα πρότυπα ASTM.....	120
4.4.3 Χημική σύσταση.....	120
4.4.4 Τάση για επικαθίσεις, επισκωρώσεις και συσσωματώσεις.....	123
4.6 Μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας του αδρανούς υλικού του αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης.....	125

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	128
-------------------	-----

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	131
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	134

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στις μέρες μας, όπου το κριτήριο περιβάλλον αποτελεί γνώμονα σε όλες τις ανθρώπινες δραστηριότητες, έννοιες όπως ενέργεια και τρόπος ανάκτησής της επαναπροσδιορίζονται. Έτσι, από την εποχή των ορυκτών καυσίμων όπως γαιάνθρακας, πετρέλαιο και φυσικό αέριο, η χρήση των οποίων σχετίζεται αναμφισβήτητα με υπέρμετρη μόλυνση του περιβάλλοντος και συνυπολογίζοντας το γεγονός ότι τα αποθέματα των ορυκτών αυτών καυσίμων είναι πεπερασμένα, το παγκόσμιο ενδιαφέρον στρέφεται προς εναλλακτικούς τρόπους ανάκτησης ενέργειας, από πηγές οι οποίες θα είναι φιλικότερες προς το περιβάλλον και κατά το δυνατόν ανεξάντλητες.

Από αυτή την άποψη, οι ονομαζόμενες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, δηλαδή η ηλιακή ακτινοβολία, η αιολική ενέργεια, η γεωθερμική ενέργεια, η ενέργεια που προκύπτει από αξιοποίηση της ροής του νερού και η βιομάζα, παρουσιάζουν αρκετά μεγάλο ενδιαφέρον και χρήζουν έρευνας, προκειμένου να διαπιστωθεί η πρακτικά και οικονομικά ωφέλιμη χρησιμοποίησή τους.

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.

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.

Η παρούσα διατριβή μελετά αυτού του είδους τα προβλήματα με τη χρήση ενός συστήματος ρευστοποιημένης κλίνης εργαστηριακής κλίμακας και ως καύσιμα τα κύρια γεωργικά υποπροϊόντα της Κρήτης, δηλαδή πυρηνόξυλο και ξύλα ελιάς. Η απομάκρυνση των στοιχείων που προκαλούν εναποθέσεις αποπειράθηκε με τη μέθοδο της εκχύλισης και με τη μέθοδο των πρόσθετων υλικών.

Στις τέφρες των δειγμάτων βιομάζας έγιναν ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις, καθώς και προσδιορισμός δεικτών πρόβλεψης της συμπεριφοράς των βιοκαυσίμων κατά

τη καύση, ενώ στο αδρανές υλικό της κλίνης έγινε ορυκτολογική ανάλυση και παρατήρηση της μορφολογίας του.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Η βιομάζα ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας

2.1.1 Τύποι βιομάζας και προέλευση

Με τον όρο βιομάζα ορίζεται η ύλη που έχει οργανική προέλευση. Συγκεκριμένα ο όρος χρησιμοποιείται για να υποδηλώσει (Papadakakis, 1995):

- Φυτικές πρώτες ύλες από φυτά και δάση.
- Υποπροϊόντα και κατάλοιπα φυτικής, δασικής, ζωικής και αλιευτικής παραγωγής.
- Υποπροϊόντα που προέρχονται από την επεξεργασία φυτικών υλών.
- Το βιολογικής προέλευσης μέρος των αστικών λυμάτων και σκουπιδιών.
- Ενεργειακές καλλιέργειες, φυτά δηλαδή τα οποία καλλιεργούνται με σκοπό την παραγωγή πρώτης ύλης παραγωγής ενέργειας (σόργο, καλάμι, ευκάλυπτος, αγριαγκινάρα κ.τ.λ.).

Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί βιομάζα ως καύσιμο, απαιτείται μια βασική κατανόηση του τύπου και της προέλευσης της διαθέσιμης βιομάζας.

Ένα από τα σημαντικότερα καύσιμα βιομάζας αποτελεί το ξύλο. Φυσικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα δέντρα δασικής έκτασης, αφού αποκτήσουν τη κατάλληλη κοκκομετρία και τροφοδοτηθούν σε ένα σταθμό παραγωγής ισχύος. Το ξύλο, όμως, υπό μορφή δέντρου είναι συνήθως αρκετά πολύτιμο για να καεί και χρησιμοποιείται κυρίως από κατασκευαστικές εταιρείες. Υπολείμματα όμως ξυλείας, όπως φλοιός δέντρου, πριονίδι ή κομμάτια με παραμορφωμένο ή παράξενο σχήμα είναι οικονομικότερα να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα. Ξύλο ως καύσιμο μπορεί να προκύψει και μετά τη χρήση του ως κατασκευαστικό υλικό, όπου θεωρείται απόρριμμα και αποκτάται σε ιδιαίτερα χαμηλή τιμή. Στη περίπτωση αυτή, όμως, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι μπορεί να περιέχει συστατικά από μπογιά και πλαστικά ή κομμάτια σιδήρου.

Πολλά αγροτικά υπολείμματα μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα. Στα αγροτικά αυτά υπολείμματα συμπεριλαμβάνονται άχυρα από σιτηρά, φλοιοί από ρύζι, καρύδα ή καφέ, κοτσάνια και καλάμια από καλαμπόκι ή βαμβάκι και σκόνη από ζαχαροκάλαμο. Επιπρόσθετα, δραστηριότητες όπως προστασία δασικών ή μη εκτάσεων

παράγουν βιομάζα, όπως ψιλόκοκκο και ινώδες πράσινο, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Η χρήση των αγροτικών υπολειμμάτων ως ενεργειακό καύσιμο αντιμετωπίζει ταυτόχρονα και το πρόβλημα διάθεσης αυτών στο περιβάλλον. Εκτός των παραπάνω, η προοπτική χρήσης των αγροτικών υπολειμμάτων ως πηγή ενέργειας μπορεί να λειτουργήσει ως κίνητρο για παραγωγή καλλιεργειών που είναι οριακά κερδοφόρες.

Μια άλλη πηγή βιοκαυσίμων αποτελούν οι λεγόμενες ενεργειακές καλλιέργειες. Στην ουσία, πρόκειται για καλλιέργειες βιομάζας που προορίζονται ειδικά για άμεση χρήση αυτής ως καύσιμο. Τέτοιου είδους καλλιέργειες μπορεί να αποτελέσουν κίνητρο στον αγροτικό τομέα, ειδικότερα σε χώρες που αντιμετωπίζουν υπερπαραγωγή σε σοδειές, ή διαθέτουν εδάφη ακατάλληλα για άλλου είδους γεωργική χρήση. Μελλοντικές δραστηριότητες ενεργειακών καλλιεργειών μπορεί να περιλαμβάνουν ταχύ αναπτυσσόμενα φυτικά είδη, όπως λεύκες, ιτιές ή μίσχανθους (*miscanthus*) σε μεσογειακά κλίματα και ζαχαροκάλαμο, σόργο ή άλλες κατάλληλες ποικιλίες σε τροπικά κλίματα (Quaak, 1999).

2.1.2 Χρήση βιοενέργειας

Η ενέργεια που μπορεί να παραχθεί από τη βιομάζα, η ονομαζόμενη βιοενέργεια, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάφορους σκοπούς, ανάλογα με τις ανάγκες κάθε περιοχής, τον χρησιμοποιούμενο εξοπλισμό, καθώς επίσης το είδος και την διαθεσιμότητα του καυσίμου. Έτσι, βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για θέρμανση κτιρίων, είτε πρόκειται για μονοκατοικίες οπότε χρησιμοποιείται κάποιος τύπος τζακιού ή σόμπας ή μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε καυστήρες σε σύστημα κεντρικής θέρμανσης πολυκατοικιών. Βιοενέργεια χρησιμοποιείται επίσης σε μεγάλο αριθμό βιοτεχνιών - βιομηχανιών, όπως σε φούρνους, ασβεστοκάμινους και πυρηνελαιουργεία, λόγω της χαμηλής τιμής του καυσίμου σε σχέση με την θερμαντική του αξία.

Άλλοι σημαντικοί τομείς, στους οποίους γίνεται χρήση βιοενέργειας είναι ο γεωργικός και ο κτηνοτροφικός, για θέρμανση γεωργικών και κτηνοτροφικών εκμεταλλεύσεων και ξήρανση γεωργικών προϊόντων. Πλεονεκτήματα παρουσιάζει και η χρήση βιοκαυσίμων στη θέρμανση θερμοκηπίων. Με τον κατάλληλο εξοπλισμό, βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε σύστημα τηλεθέρμανσης, αντιμετωπίζοντας το κόστος μεταφοράς και το πρόβλημα δυσοσμίας σε κατοικημένες περιοχές (Βουρδουμπάς, 2002).

Επιπρόσθετα, η βιομάζα διαθέτει χαρακτηριστικά τα οποία την καθιστούν ικανή για χρήση σε συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, αποτελώντας συγχρόνως ένα φιλοπεριβαλλοντικό καύσιμο. Η θερμική ενέργεια, από την άποψη της κατανάλωσης του καυσίμου, που απαιτείται για την παραγωγή 1000 kWh ηλεκτρικής ενέργειας, στις περισσότερες ταξινομήσεις κατά Η.Π.Α. θεωρείται ότι είναι 1,8 bbl ακατέργαστου πετρελαίου, 0,47τόνοι γαιάνθρακα, 0,6 τόνοι ξηρής βιομάζας ή 10000 ft³ φυσικού αερίου. Αυτό είναι ισοδύναμο με τη θερμική κατανάλωση ενέργειας περίπου 11 MJ/kWh ή 10400 Btu/kWh.

Μια άλλη διεργασία που εμπλέκεται η βιομάζα ως καύσιμο είναι η διεργασία αποτέφρωσης στερεών αποβλήτων, μέσω της οποίας ανακτάται ποσό ενέργειας το οποίο μπορεί να διατεθεί ανάλογα με τις εκάστοτε ανάγκες (Klass, 1998).

2.1.3 Θερμοχημικές διεργασίες μετατροπής της βιομάζας.

Η βιομάζα, είτε προέρχεται από γεωργικά ή δασοπονικά υπολείμματα, είτε από καλλιεργούμενα φυτά, πρέπει, μέσω ενός μετατροπέα, να μετασχηματιστεί σε καύσιμο (αέριο, υγρό ή στερεό), θερμότητα ή ηλεκτρισμό.

Σημειώνεται ότι τα φυτά που καλλιεργούνται με σκοπό την ενεργειακή τους χρησιμοποίηση έχουν το πλεονέκτημα ότι μπορούν να καλλιεργηθούν ακόμη και σε εδάφη ακατάλληλα για καλλιέργεια φυτών, που προορίζονται για διατροφή.

Υπάρχουν δύο μέθοδοι πραγματοποίησης των παραπάνω μετατροπών, η θερμοχημική (ξηρή) και η βιοχημική (υγρή) μέθοδος. Παράμετροι που καθορίζουν την επιλογή μίας από τις παραπάνω μεθόδους αποτελούν ο λόγος άνθρακα προς άζωτο (C/N) της βιομάζας και η περιεχόμενη σε αυτή υγρασία.

Η θερμοχημική μέθοδος εφαρμόζεται σε περιπτώσεις όπου ο λόγος C/N>30 και η υγρασία<50%, όταν πρόκειται δηλαδή για προϊόντα και υπολείμματα της κυτταρίνης. Κατά την θερμοχημική μέθοδο λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις οι οποίες εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, για διάφορες συνθήκες οξείδωσης, και περιλαμβάνονται οι εξής διεργασίες :

- Πυρόλυση.
- Καύση.
- Αεριοποίηση.
- Υδρογονοδιάσπαση.

Η βιοχημική μέθοδος εφαρμόζεται σε περιπτώσεις όπου ο λόγος C/N<30 και η υγρασία>50%, για προϊόντα και υπολείμματα δηλαδή κυρίως λαχανικών. Κατά την μέθοδο αυτή συμβαίνουν διεργασίες, οι οποίες είναι αποτέλεσμα μικροβιακής δράσης και διακρίνονται στις :

- Αερόβια ζύμωση.
- Αναερόβια ζύμωση.
- Αλκοολική ζύμωση.

Τα στάδια σχηματισμού και μετατροπής της βιομάζας σε επιθυμητό καύσιμο, διακρίνονται στο Σχήμα 2.1 (Αποστολάκης, 1987)

Οι διαθέσιμες τεχνολογίες που αφορούν στη διαχείριση στερεών υπολειμμάτων περιλαμβάνουν:

- Ελαχιστοποίηση ή επαναχρησιμοποίηση αποβλήτων.
- Ανακύκλωση απορριμμάτων.
- Επεξεργασία των υπολειμμάτων και απόθεση στο περιβάλλον.

Επαρκής εφαρμογή των παραπάνω λύσεων θα είχε ως αποτέλεσμα την μετατροπή των στερεών υπολειμμάτων σε χρήσιμα προϊόντα, την μείωση ή ακόμα και την εξάλειψη τους. Αυτό θα αποτελούσε ένα μεγάλο βήμα προς την βέλτιστη χρήση των φυσικών πόρων. Μέθοδοι θερμικής επεξεργασίας, όπως καύση των απορριμμάτων, προτείνονται για αντικατάσταση της απόθεσης στο περιβάλλον, ενέργεια η οποία όμως έχει απαγορευθεί σε πολλές περιοχές από αυστηρούς κανονισμούς (Zheng, 2000).

2.2 Αγροτική βιομάζα

2.2.1. Ενεργειακό δυναμικό και διαθεσιμότητα

Η βιομάζα και ειδικότερα τα αγροτικά υπολείμματα αποτελούν 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 km², 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 km² και παράγονται 1200 – 1500 kg/km² 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 km², δίνοντας ετησίως ποσότητα ρυζιού 700 kg/km². Κατά τη διεργασία αυτή παράγονται 35.000 τόνοι υπολειμμάτων, που ισοδυναμούν με 10.000 τόνους ισοδύναμου πετρελαίου.

Όσο αφορά στις εφαρμογές εκμετάλλευσης βιοενέργειας στην Ελλάδα, συνολικά έχουν καταγραφεί περίπου 60 μονάδες που λειτουργούν με καύσιμο βιομάζα μέχρι το 1999 (Panoutsou et al, 1999). Ένας μεγάλος αριθμός έργων έχουν διεξαχθεί στη χώρα μας κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας, σκοπεύοντας στην ανάπτυξη τόσο του τομέα της παραγωγής πρώτης ύλης, όσο και των τεχνολογιών παραγωγής ενέργειας από βιομάζα. Συγκεκριμένα, οι ερευνητικές και τεχνολογικές εξελίξεις στην παραγωγή ενέργειας από βιομάζα είναι βασισμένες στην αξιοποίηση των γεωργικών (αγρού και αγροτικών βιομηχανιών) και δασικών υπολειμμάτων, με προηγμένες τεχνολογίες μετατροπής (μικτή καύση, αεριοποίηση, πυρόλυση). Οι εξελίξεις αυτές αφορούν στους παρακάτω τομείς:

- Θέρμανση κτηρίων με καύση βιομάζας σε ατομικούς / κεντρικούς λέβητες: Σε ορισμένες περιοχές της Ελλάδας (Κρήτη, Πελοπόννησο, Λέσβο) χρησιμοποιούνται για τη θέρμανση κτιρίων ατομικοί / κεντρικοί λέβητες πυρηνόξυλου. Πρόκειται για εφαρμογή με χαμηλή ενεργειακή απόδοση και με περιβαλλοντικά προβλήματα λόγω εκπομπών αέριων ρυπαντών.
- Παραγωγή ενέργειας σε βιομηχανίες: Η παραγωγή ενέργειας (θερμότητας ή/και ηλεκτρισμού) από βιομάζα σε βιομηχανίες πραγματοποιείται κυρίως σε περιπτώσεις μεγάλων μονάδων με αυξημένες απαιτήσεις σε θερμότητα, στις οποίες η βιομάζα προκύπτει σε σημαντικές ποσότητες ως υπόλειμμα ή υποπροϊόν της παραγωγικής διαδικασίας και συνεπώς το κόστος του καυσίμου του συστήματος είναι μηδενικό (π.χ. βιομηχανίες επεξεργασίας ξύλου, μεταποίησης γεωργικών προϊόντων, ελαιουργεία, πυρηνελαιουργεία).

- Παραγωγή θερμότητας για ξήρανση σε εκκοκκιστήρια: Η παραγωγή θερμότητας στα εκκοκκιστήρια πραγματοποιείται με την καύση των υπολειμμάτων του εκκοκκισμού. Η παραγόμενη θερμότητα χρησιμοποιείται κυρίως για την ξήρανση του βαμβακιού. Πρόκειται για εφαρμογές με πολύ καλή οικονομική απόδοση.
- Τηλεθέρμανση: Πρόκειται για θέρμανση και παροχή θερμού νερού χρήσης σε ένα σύνολο κτιρίων, έναν οικισμό ή ένα χωριό από ένα κεντρικό σταθμό παραγωγής θερμότητας.

Στην Ευρώπη έχει αρχίσει να γίνεται παραγωγή και χρήση βιοενέργειας. Παραδειγματικά αναφέρεται ότι στην Ιταλία η βιοενέργεια συμβάλει με ένα ποσοστό 2% της συνολικής διαθέσιμης ενέργειας, ενώ τα αντίστοιχα ποσοστά για την Φιλανδία είναι 18%, για την Σουηδία 16% και για την Αυστρία 12% (De Fronzo, 2000). Επίσης, η παραγωγή βιοαερίου σε Ιταλία, Γερμανία, Αυστρία και Γαλλία για το έτος 1997 έφτασε τους 500000 τόνους (Kumar, 2000).

2.2.2 Δυναμικό Γεωργικών Υπολειμμάτων στην Κρήτη.

Η Κρήτη καλύπτει συνολική επιφάνεια μεγέθους 8.336 Km². Το ποσοστό της επιφάνειας αυτής προορίζεται για διάφορες χρήσεις, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1. Κατηγορίες χρήσης γης στην Κρήτη

Κατηγορία	Επιφάνεια (Km ²)	Ποσοστό (%)
Αγροτικές γαίες	3090.30	37.07
Βοσκότοποι	4427.27	53.11
Δάση	377.40	4.53
Άλλες χρήσεις (πόλεις δρόμοι κ.λ.π.)	441.20	5.29
Σύνολο	8335.90	100

Το ποσοστό της επιφάνειας, η οποία χρησιμοποιείται για αγροτικές χρήσεις, κατανέμεται στα διάφορα γεωργικά προϊόντα σύμφωνα με τον Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2. Αγροτικές καλλιέργειες στην Κρήτη.

Καλλιέργειες	Επιφάνεια (Km ²)	Ποσοστό (%)
Ελιές	1543.80	50.00
Εσπεριδοειδή	60.47	1.87
Αμπέλια	408.36	13.23
Λαχανικά	81.67	2.65
Λοιπές καλλιέργειες	91.63	2.97
Ετήσιες καλλιέργειες (σιτηρά) & εκτάσεις αγρανάπαυσης	904.37	29.29
Σύνολο αγροτικών γαίων	3090.30	100

Συγκρίνοντας τους παραπάνω πίνακες προκύπτει ότι οι ελαιοκαλλιέργειες καλύπτουν 4 φορές περισσότερη έκταση από αυτήν που καλύπτουν τα δάση. Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια παρατηρούνται τάσεις αύξησης των ελαιο-καλλιεργειών και μείωσης των καλλιεργειών σιτηρών. (Λυριντζής 1995)

Στην περιφέρεια της Κρήτης, κύριες πηγές βιομάζας αποτελούν τα γεωργικά υποπροϊόντα και η δασική βιομάζα, η οποία περιλαμβάνει τη δασική ξυλεία, τα υπολείμματα της υλοτόμησης των δασών και τα υπολείμματα επεξεργασίας ξύλου.

Όσο αφορά στα κύρια Κρητικά γεωργικά υποπροϊόντα, στα οποία εστιάζεται η παρούσα εργασία, προέρχονται από την καλλιέργεια και επεξεργασία της ελιάς, καθώς και από την παραγωγή του ελαιόλαδου. 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 παράγουν σημαντικές ποσότητες υπολειμμάτων (Λυριντζής 1995).

Τα υποπροϊόντα από την καλλιέργεια της ελιάς είναι το πυρηνόξυλο, τα λιοφύλλα, τα λιοζουμα 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 λιοζουμα απορρίπτονται στο περιβάλλον.

Τα υποπροϊόντα από την καλλιέργεια των αμπελιών είναι οι βόστρυχοι, οι φλοιοί και τα κουκούτσια των σταφυλιών, καθώς και οι κληματίδες των αμπελιών. Οι κληματίδες 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 των γεωργικών υποπροϊόντων στην Κρήτη φαίνεται στον Πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3. Μέση ετήσια παραγωγή γεωργικών υποπροϊόντων στην Κρήτη (Εθνική Στατιστική Υπηρεσία της Ελλάδας).

Είδος γεωργικών υποπροϊόντων	Παραγωγή (τόνοι)	Μέσος ρυθμός μεταβολής (τόνοι/έτος)
Πυρηνόξυλο	103695	+8553
Λιόφυλλα	21162	+1746
Λιόζουμα	687770	+56729
Κλαδοδέματα ελαιοδέντρων	1550723	+57670
Βόστρυχοι σταφυλιών	7445	-454
Φλοιοί σταφυλιών	5956	-363
Κουκούτσια σταφυλιών	1489	-91
Κληματίδες	175843	-6468
Φλούδες πορτοκαλιών	33129	-208
Φλούδες μανταρινιών	3675	-71
Φλούδες λεμονιών	3426	-76
κλαδοδέματα δέντρων εσπεριδοειδών	31534	-201

Από όλα τα είδη 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 2.4 παρουσιάζεται η συνολική ετήσια παραγωγή θερμικής ενέργειας από την καύση των κύριων γεωργικών υποπροϊόντων της Κρήτης.

Πίνακας 2.4 Συνολική ετήσια προσδιδόμενη θερμική ενέργεια από τα κύρια γεω-ργικά υποπροϊόντα της Κρήτης (Εθνική Στατιστική Υπηρεσία της Ελλάδας).

Υποπροϊόν	Μέση Κ.Θ.Δ (cal/g)	Ετήσια παραγωγή (τόνοι)	Παραγωγή θερμικής ενέργειας (10^9 kcal)
Πυρηνόξυλο	4624.1	103695	479.5
Ξύλα ελαιοδέντρων	4244.67	1550723	6582.3
Ξύλα δέντρων εσπεριδοειδών	4075.1	31534	128.5
Κληματίδες	3593.26	175843	631.85

Από τον Πίνακα 2.4 προκύπτει ότι η συνολική προσδιδόμενη ενέργεια από την καύση των κυρίων γεωργικών υποπροϊόντων της Κρήτης ανέρχεται σε 7822.15×10^9 kcal ή 32696.59 kJ ετησίως.

Η θερμογόνο δύναμη του πετρελαίου είναι περίπου ίση με 10000 kcal/kg. Άρα, η συνολική προσδιδόμενη ενέργεια από την καύση των κυρίων γεωργικών υποπροϊόντων της Κρήτης ισοδυναμεί θεωρητικά με την ενέργεια που παράγεται από την καύση 782215 τόνων πετρελαίου.

2.2.3. Φυσική και χημική σύνθεση

Κάθε είδος 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 θερμογόνο 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 στη 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 απαραίτητα. 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 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 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 2.5 δίνονται τα όρια των περιεκτικότητων των στοιχείων αυτών σε ξηρή χωρίς τέφρα βάση.

Πίνακας 2.5 Τυπικά όρια στοιχειακής ανάλυσης βιομάζας (BTG – 1987: Thermochemical conversion of biomass to energy, UNIDO, Vienna)

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

Θερμογόνος δύναμη

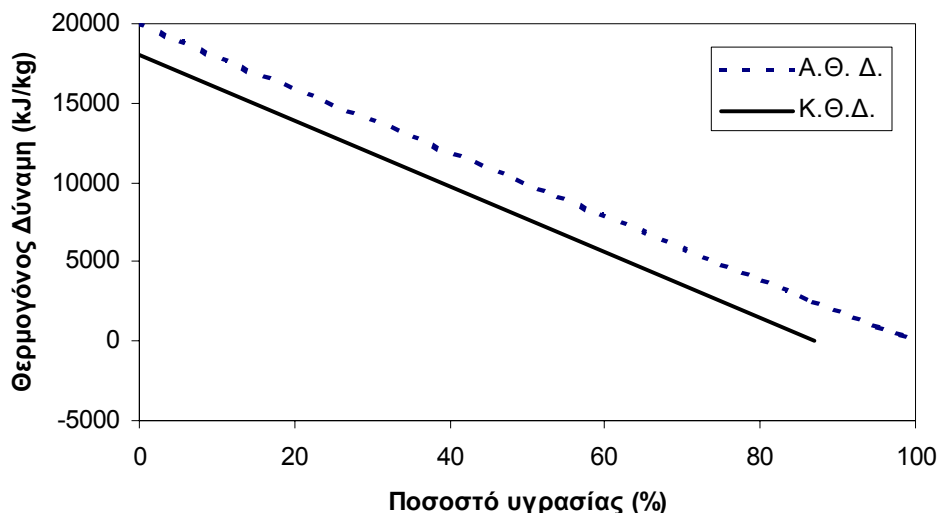
Η θερμογόνος δύναμη ενός καυσίμου αποτελεί ένδειξη της περιεχόμενης ενέργειάς του, υπό μορφή χημικών δεσμών, η οποία και εκλύεται κατά τη καύση.

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 αντιδράσεως 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 2.1 απεικονίζεται η σχέση μεταξύ θερμογόνου δύναμης (Κ.Θ.Δ. και Α.Θ.Δ.) και ποσοστού υγρασίας.



Διάγραμμα 2.1 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 πριονίδια 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 2.6 αναφέρονται διάφορα 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 2.6 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			
Κοτσάνια	16000	10-20	0.1
Υπόλ/μα διεργ/ας	14000	9	12
Καλαμπόκι			
Καρπός	13000-15000	10-20	2
Καλάμι			3-7
Ελαιοφοινικόδεντρα			
Μίσχοι φρούτων	5000	63	5
Ίνες	11000	40	
Φλοιοί	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 τη Καύση

Τα προβλήματα που επιφέρουν τα βιοκαύσιμα και αφορούν στη διεργασία της καύσης, συνδέονται άμεσα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των καυσίμων αυτών. Σημαντικές παράμετροι στον καθορισμό της συμπεριφοράς ενός βιοκαυσίμου αποτελούν η περιεκτικότητα σε υγρασία, οργανικά στοιχεία και πτητικά, η θερμοαντική του αξία, το είδος και το ποσοστό της τέφρας και των εκπεμπόμενων ρύπων, καθώς και η ενεργειακή του πυκνότητα.

Όσο αφορά στην υγρασία, αυξανόμενου του ποσοστού της στο καύσιμο, επηρεάζει δυσμενώς τη διεργασία της καύσης, αφενός γιατί καταναλώνεται θερμική ενέργεια για την εξάερωσή της και αφετέρου διότι σε δεδομένο όγκο καυσίμου έχουμε λιγότερη καύσιμη ύλη. Αντίθετα, μεγάλο ποσοστό πτητικών, με κατάλληλα σχεδιασμένο αντιδραστήρα, υποδηλώνει μεγάλο ποσοστό απόδοσης και ενεργειακής ανάκτησης.

Η περιεκτικότητα σε οργανικά στοιχεία είναι επίσης καθοριστική κατά τη καύση. Έτσι, είναι επιθυμητή η όσο το δυνατόν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άνθρακα, λόγω αύξησης της θερμικής απόδοσης, ενώ προκειμένου να μειωθεί η ρύπανση του περιβάλλοντος απαιτούνται κατά το δυνατόν χαμηλότερες περιεκτικότητες σε άζωτο και θείο. Η περιεκτικότητα σε οξυγόνο καθορίζει, εν μέρει, το φορτίο του καυσίμου στον καυστήρα, καθώς και τη ρύθμιση της ποσότητας του παρεχόμενου αέρα.

Ένας από τους σημαντικότερους δείκτες καταλληλότητας ενός καυσίμου αποτελεί η τιμή της θερμοαντικής του αξίας. Φυσικά, ελκυστικότερα θεωρούνται τα καύσιμα με υψηλές τιμές θερμογόνου δύναμης.

Τα κύρια προβλήματα που επιφέρει ένα καύσιμο κατά τη θερμική του αξιοποίηση δημιουργούνται λόγω της παραγόμενης τέφρας και των εκπεμπόμενων ρύπων. Συγκεκριμένα, ορισμένα συστατικά της τέφρας προκαλούν επικαθίσεις, επισκωριώσεις και συσσωρεύσεις, φαινόμενα τα οποία αναπτύσσονται στο Υποκεφάλαιο 2.3.3.2. Επίσης, όπως και στην περίπτωση της υγρασίας, υψηλό ποσοστό σε τέφρα σημαίνει μικρότερο ποσοστό σε καύσιμη ύλη και άρα λιγότερη ανάκτηση ενέργειας ανά ποσότητα καυσίμου. Τα προβλήματα που συνδέονται με τους εκπεμπόμενους ρύπους, έχουν να κάνουν τόσο με αέρια (SO_x , NO_x , C_xH_y κ.α.), όσο και με λεπτόκοκκα στερεά (ιπτάμενη τέφρα), η ποσότητα και σύσταση των οποίων ρυθμίζει το σχεδιασμό μιας μονάδας παραγωγής ισχύος ή θερμότητας, λόγω ύπαρξης αυστηρών ορίων εκπομπής.

Τέλος, όσο μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα έχει ένα βιοκαύσιμο, όπως αυτή ορίστηκε στο Υποκεφάλαιο 2.2.3, τόσο ευκολότερη διαχείριση απαιτεί κατά τη καύση του και συνεπώς επιφέρει λιγότερα προβλήματα που αφορούν στη τροφοδοσία του.

2.3 Καύση αγροτικής βιομάζας για παραγωγή ενέργειας

2.3.1 Βασικές αρχές

Η καύση αποτελεί τη πιο άμεση διαδικασία μετατροπής της βιομάζας σε εκμεταλλεύσιμη ενέργεια και βρίσκει εφαρμογές σε πολλούς τομείς. Η ανάφλεξη των καυσίμων βιομάζας απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες (TNO 1992) καθιστώντας την το δυσκολότερο σημείο κατά τη διεργασία καύσης. Παρόλα αυτά, με την προϋπόθεση ότι έχουμε περίσσεια αέρα, μόλις επιτευχθεί ανάφλεξη η καύση αρχίζει και είναι δύσκολο να σταματήσει πριν το υλικό καεί ολοσχερώς.

Από τεχνολογικής άποψης όμως, η καύση αποτελεί μια σύνθετη διαδικασία, καθώς εμπλέκονται υψηλοί ρυθμοί αντιδράσεων, υψηλή διάχυση θερμότητας και πολλά παράγωγα

Κατά τη διεργασία της καύσης διακρίνονται τα ακόλουθα στάδια:

- Ξήρανση: Σε αυτή τη φάση γίνεται εξάτμιση της υγρασίας
- Πυρόλυση και μείωση όγκου: Πρόκειται για τη θερμική αποσύνθεση του καυσίμου σε πτητικά αερίδια και το στερεό εξανθράκωμα
- Καύση των πτητικών αερίων πάνω από το στρώμα του καυσίμου: Το αέριο που παράγεται από το παραπάνω στάδιο, καίγεται σχηματίζοντας κίτρινη φλόγα
- Καύση του εξανθρακώματος στο στρώμα του καυσίμου: Το εξανθράκωμα καίγεται δίνοντας χαρακτηριστική μπλε φλόγα.

Κατά τη διαδικασία της καύσης μέσα στους θαλάμους καύσης, η ενέργεια που περιέχεται στους χημικούς δεσμούς του καυσίμου μετατρέπεται σε θερμική με τη μορφή θερμού ρέοντος αερίου.

Οι απώλειες σε ενέργεια κατά τη μετατροπή αυτή οφείλονται στους εξής παράγοντες (Quaak, 1999):

- Απώλειες θερμότητας στο περιβάλλον, μέσω των τοιχωμάτων του καυστήρα
- Κατακράτηση θερμότητας από τη παραγόμενη τέφρα
- Άκαυστα σωματίδια στη τέφρα, στερώντας το θερμικό περιεχόμενο που φέρουν
- Άκαυστα αέρια από το στάδιο της πυρόλυσης και μονοξείδιο του άνθρακα.

Καύση των πτητικών

Η καύση των πτητικών μπορεί να περιγραφεί από τη θεωρία της «καύσης σταγόνας πετρελαίου» (oil-drop combustion). Κατά τη θέρμανση ενός σωματιδίου βιοκαυσίμου απελευθερώνονται πτητικά προϊόντα στην αέρια φάση γύρω από το σωματίδιο, αναμιγνύονται με τον αέρα και καίγονται ακαριαία. Σε αυτό το στάδιο, η πρόσβαση του αέρα στην επιφάνεια του καυσίμου είναι περιορισμένη, μέχρι να ολοκληρωθεί η καύση των πτητικών ουσιών που απελευθερώνονται. Το εξανθράκωμα θεωρείται ότι υπόκειται σε καύση, μόνο μετά τη μείωση του ρυθμού έκλυσης αερίων και αφού το μέτωπο της φλόγας φτάσει στην επιφάνεια του καυσίμου.

Στη πράξη είναι πιθανή η ταυτόχρονη καύση των πτητικών και του εξανθράκωματος, όταν η θερμοκρασία καύσης είναι αρκετά υψηλή, ο ρυθμός διάχυσης του οξυγόνου είναι μικρότερος του απαιτούμενου για τη καύση των πτητικών, όταν η ροή των προϊόντων της πυρόλυσης είναι σχετικά αργή ή όταν το μέγεθος των σωματιδίων είναι αρκετά μικρό, μικρότερο των 65μm (Βάμβουκα, 2002).

Καύση του εξανθράκωματος

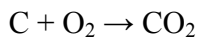
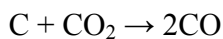
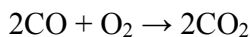
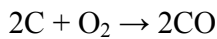
Ο μηχανισμός αντίδρασης της οξείδωσης του εξανθράκωματος μπορεί να περιγραφεί από τον συνδυασμό των αποτελεσμάτων των παρακάτω διεργασιών:

- Διάχυση μέσω του οριακού στρώματος των αντιδρώντων αερίων στην επιφάνεια του σωματιδίου
- Μεταφορά θερμότητας μεταξύ του σωματιδίου και του περιβάλλοντος αερίου
- Διάχυση μάζας και θερμότητας μέσω των πόρων του σωματιδίου
- Εγγενή αντίδραση των αντιδρώντων αερίων με τις ενεργές επιφάνειες στο εσωτερικό του σωματιδίου και στην εξωτερική του επιφάνεια
- Ομογενή οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα μέσα στους πόρους του σωματιδίου και το οριακό στρώμα.

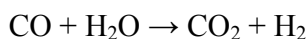
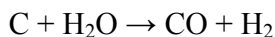
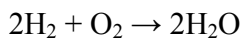
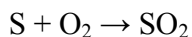
Οι διεργασίες αυτές είναι σημαντικές, χωρίς καμιά από αυτές να έχει αποκλειστικά τον έλεγχο του συνολικού ρυθμού καύσης, ενώ ελέγχονται σε μεγάλο βαθμό από τη φυσική δομή του εξανθράκωματος, συμπεριλαμβανομένης της δομής των πόρων, του εμβαδού της επιφάνειας και του μεγέθους του σωματιδίου και της περιεκτικότητάς του σε ανόργανα. Επίσης, ο χρόνος καύσης ενός σωματιδίου μπορεί να υπερβαίνει αυτόν της

αποπτητικοποίησης κατά αρκετές τάξεις μεγέθους, κυμαινόμενος μεταξύ 30ms και πάνω από μια ώρα.

Η ετερογενής καύση ξεκινά με την χημική προσρόφηση οξυγόνου πάνω στην επιφάνεια του εξανθρακώματος και μέσα στην δομή των πόρων του σωματιδίου. Τα οξείδια που σχηματίζονται αποσυντίθεται και παράγουν μονοξείδιο του άνθρακα, το οποίο με τη σειρά του οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα μέσα στους πόρους ή/και στο οριακό στρώμα της αέριας φάσης που περιβάλλει το σωματίδιο. Το διοξείδιο του άνθρακα, τότε, είτε διαφεύγει στο ρεύμα των απαερίων, ή ανάγεται πάλι σε μονοξείδιο του άνθρακα, εάν προσκρούσει στο θερμό εξανθράκωμα. Έτσι, η καύση του εξανθρακώματος συνολικά αποτελείται από τέσσερις κύριες αντιδράσεις:



Καθώς και οξείδωση μη ανθρακούχων ατόμων, που ακολουθείται από αντιδράσεις άνθρακα – ατμού και αντιδράσεις μετάπτωσης ύδατος – αερίου:



Οι ρυθμοί των αντιδράσεων μεταξύ στερεών και αερίων είναι ανάλογοι της εκτιθέμενης επιφάνειας του καυσίμου. Η οξείδωση του υδρογόνου είναι μια ταχύτατη ομογενής αντίδραση, ενώ η αντίδραση μετάπτωσης ύδατος – αερίου καταλύεται από την επαφή των αερίων με τον θερμό άνθρακα. Η οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα δεν είναι βέβαιο ότι λαμβάνει χώρα εντός του σωματιδίου (Βάμβουκα, 2002).

Μια εμπειρική θεώρηση καύσης της βιομάζας περιλαμβάνει την εξάτμιση των υψηλά ενεργειακά πτητικών ουσιών, όπως τα τερπένια, τα οποία καίγονται στην αέρια φάση με τη φλόγα της καύσης. Η λιγνοκυτταρίνη στη στερεά βιομάζα, κάτω από την επίδραση υψηλής θερμοκρασίας ή μιας αρκετά ισχυρής πηγής ενέργειας αποσυντίθεται για να διαμορφώσει τα προϊόντα πυρόλυσης, τα οποία επίσης καίγονται στην αέρια φάση. Το παραμένον εξανθράκωμα καίγεται σε ένα χαμηλότερο ποσοστό από την επιφανειακή οξείδωση, ή την καύση. Οι κυτταρίνες μετατρέπονται κυρίως σε καύσιμες ή

άφλεκτες πτητικές ουσίες, συμπεριλαμβανομένου του H_2O και του CO_2 , ενώ οι λιγνίνες συμβάλλουν κυρίως στο κλάσμα του εξανθρακώματος.

Η θερμοκρασία μέσα στη φλόγα είναι συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης, της έντασης της καύσης, της ταχύτητας της φλόγας και της ενέργειας που μεταφέρεται στα περίχωρα. Οι θερμοκρασίες της φλόγας, που μετρούνται στη καύση της ασετιλίνης, της βενζίνης, του υδρογόνου και του φυσικού αερίου στον αέρα, υπό ελεγχόμενες συνθήκες, είναι 2319, 2310, 2045 και 1810 °C αντίστοιχα. Η καύση της βιομάζας δεν φθάνει σε αυτά τα επίπεδα θερμοκρασίας, λόγω της χαμηλότερης ενεργειακής πυκνότητας της βιομάζας και του μηχανισμού καύσης της (Klass, 1998).

2.3.2 Συστήματα καύσης

Από τη στιγμή που παράγεται αγροτική βιομάζα ως παραπροϊόν κάποιας αγροτικής διεργασίας, μέχρι τη στιγμή που θα επιτευχθεί η παραγωγή ενέργειας από αυτή μέσω καύσης, πρέπει να γίνουν κάποιες διεργασίες.

Αρχικά, πρέπει να γίνει συλλογή και αποθήκευση της βιομάζας κοντά στο σταθμό παραγωγής ισχύος, ούτως ώστε να διασφαλίζεται σταθερή τροφοδοσία καυσίμου. Στη συνέχεια, θα πρέπει να γίνει η οποιαδήποτε προεργασία απαιτείται, προκειμένου το καύσιμο να είναι έτοιμο να εισαχθεί στον καυστήρα. Η προεργασία αυτή εξαρτάται από το είδος, τόσο του καυσίμου, όσο και της τεχνολογίας καύσης. Ακολουθεί ξήρανση και καύση, διεργασία η οποία έχει αναλυθεί στο υποκεφάλαιο 2. 3.1, με τη χρήση ενός από τα συστήματα καύσης, όπως αναλύονται παρακάτω.

Ως παράγωγο της καύσης λαμβάνεται τέφρα, η οποία αποτελεί παραπροϊόν της διεργασίας και πρέπει να διαχειριστεί κατάλληλα και θερμό απαέριο, από το οποίο αποδεσμεύεται το θερμικό του περιεχόμενο με χρήση εναλλακτών θερμότητας. Το αέριο αυτό, αφού υποστεί καθαρισμό, εξέρχεται στο περιβάλλον.

Η θερμότητα που δεσμεύεται στους εναλλάκτες μεταφέρεται επαγωγικά σε νερό ή ατμό, το οποίο υπό υψηλή πίεση και θερμοκρασία διοχετεύεται σε ένα στρόβιλο, όπου παράγεται μηχανική ενέργεια, η οποία μετατρέπεται σε ηλεκτρική.

Τα συστήματα καύσης για παραγωγή ενέργειας με καύσιμο βιομάζα, κατατάσσονται σε 2 κατηγορίες, σταθερής και ρευστοποιημένης κλίνης. Οι τεχνολογίες σταθερής κλίνης χρονολογούνται από τα πρώτα συστήματα για παραγωγή ατμού, ενώ οι τεχνολογίες ρευστοποιημένης κλίνης χρησιμοποιούνται τα τελευταία 30 χρόνια.

Τα συστήματα σταθερής κλίνης ταξινομούνται από τον τύπο των εσχάρων (grates) που χρησιμοποιούν και τον τρόπο εισαγωγής ή μεταφοράς του καυσίμου στον καυστήρα. Έτσι, περιλαμβάνουν χειροτροφοδοτούμενα συστήματα (manual – fed systems), εστίες διασκορπισμού (spreader – stoker systems), συστήματα με κοχλίες τροφοδοσίας κάτω από την εσχάρα (underscrew systems), συστήματα με κοχλίες τροφοδοσίας διαμέσου της εσχάρας (through – screw systems), συστήματα με σταθερές εσχάρες (static grates) και εσχάρες υπό κλίση (inclined grates), οι οποίες μπορεί να είναι σταθερές ή κινούμενες (Quaak, 1999).

Τα συστήματα ρευστοποιημένης κλίνης κατατάσσονται σε αναδυόμενου ρευστού (bubbling) και ανακυκλοφορίας (circulating)

Συστήματα σταθερής κλίνης

Τα συστήματα με σταθερές εσχάρες (fixed – grate systems) ήταν για πολλά χρόνια οι πιο διαδεδομένες συσκευές στη καύση της βιομάζας. Στη πιο απλουστευμένη του μορφή ένα τέτοιο σύστημα αποτελείται από μια εσχάρα τοποθετημένη σε ένα θάλαμο καύσης. Αέρας τροφοδοτείται τόσο κάτω από την εσχάρα για τη καύση του εξανθρακώματος, όσο και πάνω από το επίπεδο αυτής για τη καύση της πτητικής ύλης που εκλύεται.

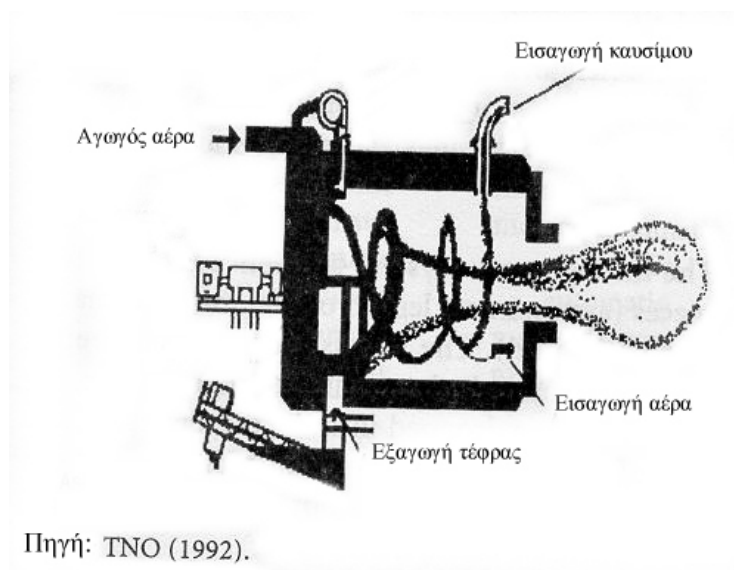
Η καύση του εξανθρακώματος στην εσχάρα παρέχει θερμότητα για την πυρόλυση του φρέσκου καυσίμου που προστίθεται συνεχώς πάνω σε αυτή. Συνήθεις θερμοκρασίες καύσης σε συστήματα με σταθερές εσχάρες κυμαίνονται από 850 °C – 1400 °C. Η παραγόμενη τέφρα αφαιρείται στις περισσότερες περιπτώσεις χειροκίνητα, παρόλο που έχουν αναπτυχθεί αυτόματα συστήματα απομάκρυνσής της.

Τα συστήματα σταθερής κλίνης για καύση βιομάζας μοιάζουν με τα αντίστοιχα συστήματα καύσης γαιανθράκων, αλλά διαφέρουν στο σχεδιασμό των κλιβάνων. Πιο συγκεκριμένα, το συγκριτικά μεγαλύτερο ποσοστό πτητικής ύλης της βιομάζας έναντι των γαιανθράκων απαιτεί μεγάλους θαλάμους καύσης πάνω από τις εσχάρες. Για τον ίδιο λόγο, στους θαλάμους καύσης βιομάζας απαιτείται μεγαλύτερο ποσοστό δευτερεύοντος αέρα (secondary air), από ότι στους αντίστοιχους των γαιανθράκων.

Οι εσχάρες υπό κλίση αναπτύχθηκαν στις δεκαετίες 1920 και 1930 για καύση γαιανθράκων. Στα συστήματα αυτά το καύσιμο τροφοδοτείται από πάνω και μετακινείται λόγω βαρύτητας προς τα κάτω, ενώ ταυτόχρονα καίγεται. Η παραγόμενη τέφρα απομακρύνεται από τη βάση. Στη δεκαετία του 1940 εμφανίστηκαν τα πρώτα συστήματα σταθερής κλίνης με εσχάρες κινούμενες ή υπό κλίση. Σε αυτού του είδους τους κλιβάνους ρυθμίζεται ο χρόνος παραμονής του καυσίμου από τη ταχύτητα μετακίνησης της εσχάρας. Συνεπώς, περιορίζεται το μέγιστο μέγεθος τροφοδοσίας του καυσίμου. Με χρήση συνηθισμένων καυσίμων, η ειδική δυναμικότητα καύσης (specific combustion capacity), δηλαδή η παραγόμενη ενέργεια ανά τετραγωνικό μέτρο εσχάρας, μπορεί να αυξηθεί σημαντικά, επιτρέποντας με αυτό τον τρόπο τη δημιουργία μικρότερων σε όγκο εγκαταστάσεων. Σε πιο αναπτυγμένες κατασκευές, τα διάφορα στάδια της καύσης,

λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικά σημεία του κλιβάνου, επιτρέποντας με αυτό τον τρόπο περισσότερο έλεγχο και καλύτερη διαχείριση του καυσίμου, το οποίο μπορεί να έχει περισσότερη υγρασία από ότι στα απλούστερα συστήματα. Συστήματα σταθερής κλίνης με μετακινούμενες εσχάρες υπό κλίση χρησιμοποιούνται συχνά σε αποτέφρωση δημοτικών αποβλήτων.

Περαιτέρω αύξηση της ειδικής δυναμικότητας (ανά μονάδα όγκου αντιδραστήρα) σε εγκαταστάσεις με καύσιμο γαιάνθρακα πραγματοποιείται με την ανάφλεξη του καυσίμου εν αιωρήσει (Σχήμα 2.1).



Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση ανάφλεξης καυσίμου εν αιωρήσει

Σε τέτοιου είδους καυστήρες δημιουργείται φλόγα καύσης τύπου λαδιού (oil-type combustion flame). Αυτός ο τύπος κλιβάνου έχει αναπτυχθεί και για εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν ως καύσιμο βιομάζα. Σύμφωνα με την TNO (1992) ένα μειονέκτημα αυτού του είδους καυστήρα είναι το μεγάλο ποσοστό περίσσειας αέρα που απαιτείται και ως εκ τούτου οι σχετικά μικρές αποδόσεις. Για σχετικά μικρούς αντιδραστήρες έχουν αναπτυχθεί ειδικά συστήματα εισαγωγής του καυσίμου, συμπεριλαμβανομένων των συστημάτων με κοχλιωτούς τροφοδότες (screw feeders) και εστίες διασκορπισμού (spreader stokers). Με τη χρήση φυσητήρων προσομοιάζεται καύση εν αιωρήσει και το καύσιμο τροφοδοτείται στο θάλαμο καύσης επάνω από την εσχάρα. Ως εκ τούτου, η

καύση πραγματοποιείται εν μέρει κατά τη διάρκεια που τα σωματίδια του καυσίμου κινούνται εν αιωρήσει, δια μέσου του παραγόμενου αερίου, πάνω από τις εσχάρες.

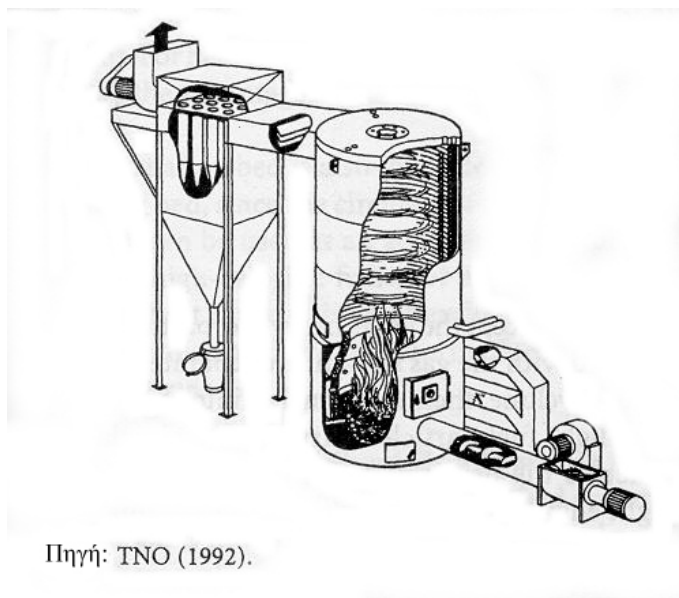
Συστήματα με κοχλιωτούς τροφοδότες χρησιμοποιούνται για καύσιμα με μικρά προς μέσου μεγέθους σωματίδια της τάξης των 40x30x15 mm. Το καύσιμο τροφοδοτείται στο κέντρο της ζώνης καύσης και η τέφρα απομακρύνεται από τα πλάγια αυτόματα ή χειροκίνητα. Στον Πίνακα 2.7 παρατίθενται τα χαρακτηριστικά των συστημάτων καύσης σταθερής κλίνης.

Πίνακας 2.7: Χαρακτηριστικά συστημάτων καύσης σταθερής κλίνης (TNO, 1992)

Σύστημα	Μέγεθος τροφοδοσίας καυσίμου (mm)	Μέγιστο ποσοστό υγρασίας (%)	Τροφοδοσία καυσίμου	Απομάκρυνση τέφρας
Σταθερών εσχάρων	<φ100x300	50	Χειροκίνητη /αυτόματη	Χειροκίνητη /αυτόματη
Κοχλιωτής τροφ. κάτω	<40x30x15 >20x20x10	40 40	Αυτόματη Αυτόματη	Χειροκίνητη /αυτόματη
από τη εσχάρα				
Κοχλιωτής τροφ. διαμέσου της εσχάρας	<φ50x100	40	Αυτόματη	Αυτόματη
Εσχάρων υπό κλίση	<300x100x50	50	Αυτόματη	Αυτόματη
Καύση υπό αιώρηση	<5x5x5	20	Αυτόματη	Χειροκίνητη /αυτόματη
Εστία διασκορπισμού	<40x40x40	50	Αυτόματη	Χειροκίνητη /αυτόματη

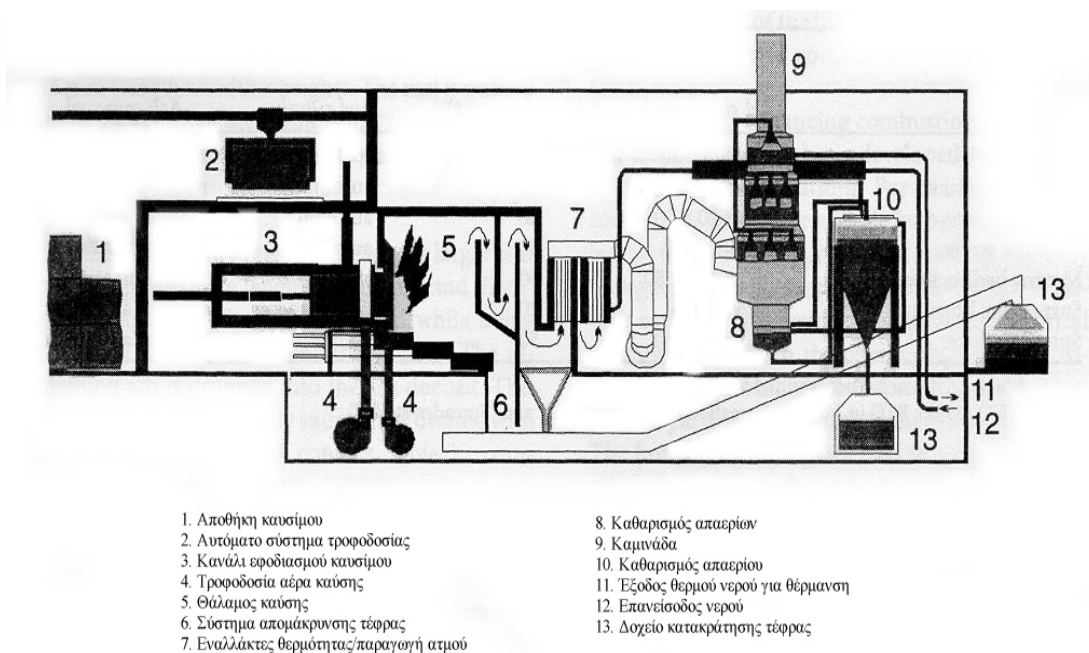
Οι κύριες εξελίξεις σε συστήματα καύσης σταθερής κλίνης, ισχύος μικρότερης των 5 MW_{th}, στοχεύουν στη μείωση των εκπομπών NO_x, CO και C_xH_y καθώς και στην αύξηση

της απόδοσης, μέσω της μείωσης της περίσσειας του παρεχόμενου αέρα. Οι τεχνικές που εφαρμόζονται βασίζονται στη διακριτοποίηση της καύσης σε ξεχωριστά στάδια. Συγκεκριμένα, πυρόλυση της βιομάζας, καύση των απαερίων της πυρόλυσης και τέλος του εξανθρακώματος. Με στόχο τη πλήρη καύση, έχουν αναπτυχθεί μερικές εξειδικευμένες τεχνικές. Για παράδειγμα, τα συστήματα καύσης υπο μορφή κυκλώνα (cyclonic combustion systems) είναι κατάλληλα για τη καύση απορριπτόμενης ξυλείας και αγροτικών υπολειμμάτων κανονικού μεγέθους και σχήματος, με σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία. Τα συστήματα αυτά αποτελούνται από ένα κυλινδρικό θάλαμο καύσης, μέσα στον οποίο εισάγεται ο αέρας καύσης. Ο αέρας αυτός ανακατεύει τα αιωρούμενα σωματίδια του καυσίμου επιτρέποντας ικανοποιητική καύση. Τα θερμά απαέρια διοχετεύονται σε κάποιοι εναλλάκτη θερμότητας και στη συνέχεια καθαρίζονται από σωματίδια τέφρας πριν εκκρύνουν στην ατμόσφαιρα, μέσω καμινάδας. (Σχήμα 2.2) (Quaak, 1999)



Σχήμα 2.2: Σύστημα καύσης υπό μορφή κυκλώνα

Άλλο παράδειγμα εφαρμογής τέτοιου είδους συστημάτων συναντάμε στη Δανία, το επονομαζόμενο σύστημα καύσης τύπου πούρου (cigar burner system) (Σχήμα 2.3) το οποίο λειτουργεί ως μονάδα πλήρους κλίμακας παραγωγής θερμότητας και ισχύος.



Πηγή: TNO (1992).

Σχήμα 2.3: Σύστημα καύσης τύπου πούρου

Στη Δανία, έχει γίνει έρευνα σε συστήματα καύσης άχυρου τόσο μικρής όσο και μεγάλης κλίμακας, που περιλαμβάνουν συστήματα καύσης με εσχάρες (grate burning systems) συστήματα με το καύσιμο εν αιωρήσει (suspension burners) και συστήματα ρευστοποιημένης κλίνης (τα δύο τελευταία βρίσκονται σε πιλοτικό στάδιο) (Kenneth, 2000).

Συστήματα τα οποία λειτουργούν εδώ και αρκετά χρόνια, σε αναπτυσσόμενες κυρίως χώρες, με επιτυχία, χρησιμοποιώντας βιοκαύσιμα, αποτελούν οι σπειροειδείς θάλαμοι (torsional chambers) και οι γεννήτριες αερίου (gasogens). Τέτοιου είδους συστήματα αποτελούν μια πολύ καλή λύση στη καύση καυσίμων με βάση τη κυτταρίνη, με ικανότητα παραγωγής ατμού έως και 80 t/h (Tejero, 2000).

Όσο αφορά στη συμπύκνωση του ρέοντος αερίου, έχουν αναπτυχθεί συστήματα ψύξης τα οποία τοποθετούνται πριν τη καμινάδα. Σε τέτοιου είδους συστήματα, το αέριο ψύχεται και ταυτόχρονα καθαρίζεται. Η θερμοκρασία ψύξης φτάνει τους 50 °C προκαλώντας τη συμπύκνωση μέρους της υγρασίας που περιέχεται στο αέριο. Λόγω του ότι τα καύσιμα βιομάζας περιέχουν αρκετή υγρασία, το ρέον αέριο μπορεί να περιέχει

μεγάλο ποσοστό νερού με μορφή ατμού και άρα ένα υπολογίσιμο ποσοστό ενέργειας. Η θερμότητα που ανακτάται από τη ψύξη του ρέοντος αερίου χρησιμοποιείται σε διεργασίες, όπως κεντρική θέρμανση με νερό. Επειδή τα συμπυκνώματα που δημιουργούνται από το ρέον αέριο είναι διαβρωτικά, χρησιμοποιούνται διαφορετικά υλικά, όπως ανοξείδωτο ατσάλι ή πλαστικό. Σε μερικές εφαρμογές, η ψύξη του ρέοντος αερίου συνδυάζεται με τον καθαρισμό του με χρήση υγρής πλυντρήδας (scruber), η οποία απομακρύνει ή αδρανοποιεί τα περισσότερα από τα διαβρωτικά συστατικά του αερίου. Η επιπλέον ανάκτηση θερμότητας από τέτοιου είδους συστήματα φτάνει σε ποσοστά 25%, έχοντας ως αποτέλεσμα την αύξηση της ολικής απόδοσης σε ποσοστά της τάξης του 105% - 108% (βασιζόμενοι στη κατώτερη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου) (Quaak, 1999).

Όσο αφορά στα συστήματα ρευστοποιημένης κλίνης, λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν αλλά και της ολοένα και αυξανόμενης χρήσης τους, θα παρουσιαστούν στο επόμενο υποκεφάλαιο.

2.3.3 Ρευστοποιημένη κλίνη

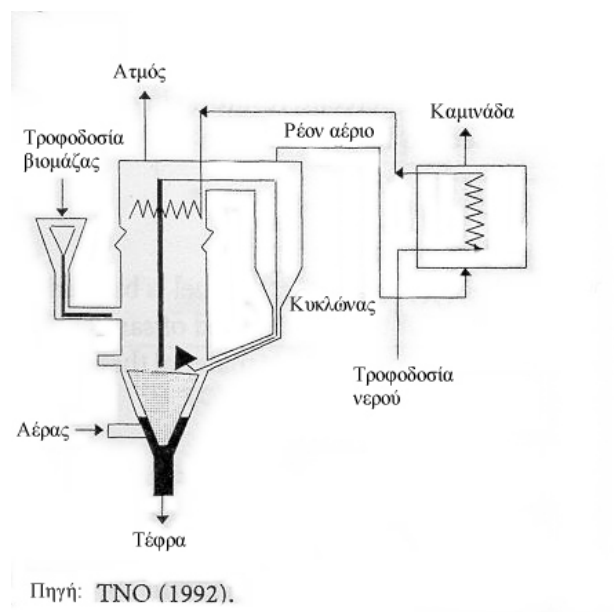
2.3.3.1 Λειτουργικές παράμετροι και απόδοση

Σε συστήματα καύσης ρευστοποιημένης κλίνης, το καύσιμο καίγεται μέσα σε ένα καυτό στρώμα άμμου, ασβεστόλιθου ή άλλου αδρανούς υλικού, το οποίο διατηρείται εν αιωρήσει με χρήση αέρα, σε μια θερμοκρασία $700\text{ }^{\circ}\text{C} - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ο θάλαμος καύσης περιέχει το στρώμα του αδρανούς υλικού, το οποίο δρα ως μέσο μεταφοράς θερμότητας. Το στρώμα του αδρανούς υλικού ρευστοποιείται από αέρα, που ρέει διαμέσου αυτού, από τη βάση του καυστήρα μέσω μίας πορώδους πλάκας.

Ανάλογα με τη ταχύτητα του αέρα δημιουργείται ρευστοποιημένη κλίνη φυσαλίδας (Bubbling Fluidized Bed – BFB) ή ρευστοποιημένη κλίνη με ανακυκλοφορία (Circulating Fluidized Bed – CFB).

Σε ένα σύστημα BFB (Σχήμα 2.4) ο αντιδραστήρας διαιρείται σε:

- Μία ζώνη που περιέχει ελεύθερα μετακινούμενα σωματίδια αδρανούς υλικού, που διατηρούνται εν αιωρήσει από τον παρεχόμενο από τη βάση του αντιδραστήρα αέρα, δίνοντας την εντύπωση αναδυόμενου ρευστού.
- Μια ελεύθερη (freeboard) ζώνη πάνω από το ρευστοποιημένο στρώμα του αδρανούς υλικού



Σχήμα 2.4: Σύστημα καύσης ρευστοποιημένης κλίνης (Quaak et al, 1998)

Σε ένα σύστημα ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία, η ταχύτητα του αέρα είναι τόσο υψηλή, που τα σωματίδια του αδρανούς υλικού και του καυσίμου (εκτός των μεγάλων και βαριών σωματιδίων καυσίμου) ρέουν προς τα πάνω μαζί με το αέριο, διαχωρίζονται από αυτό με τη βοήθεια κυκλώνα και επανατροφοδοτούνται στον αντιδραστήρα. Τα ελαφριά σωματίδια του καυσίμου καίγονται κατά τη διάρκεια της ανακύκλωσής τους, ενώ τα βαρύτερα καίγονται έως ότου το βάρος τους μειωθεί και παρασυρθούν από το αέριο (Veriath, 2000).

Λόγω της ισχυρής αναμιξιμότητας, παρατηρούνται υψηλοί ρυθμοί εναλλαγής θερμότητας και η πλήρη καύση μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας μικρούς λόγους περίσσειας αέρα ($I=1.2 - 1.4$). Ο καυστήρας και οι εναλλάκτες θερμότητας αποτελούν ένα ενιαίο σύστημα, έτσι, τα τοιχώματα του αντιδραστήρα αποτελούνται από κυλινδρικά τμήματα μέσω των οποίων ρέει νερό που θερμαίνεται ή αεριοποιείται, ψύχοντας παράλληλα την όλη εγκατάσταση. Οι θερμοκρασίες καύσης κυμαίνονται από $750\text{ }^{\circ}\text{C} - 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, με συνήθη θερμοκρασία αυτή των $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Quaak, 1998).

Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά ενός καυστήρα ρευστοποιημένης κλίνης είναι:

- Ευελιξία στις αλλαγές του σχήματος και του μεγέθους των σωματιδίων, όπως και του είδους του καυσίμου
- Δυνατότητα λειτουργίας με χρήση καυσίμου που περιέχει ποσοστό τέφρας μεγαλύτερο του 50%

Τα χαρακτηριστικά αυτά καθιστούν τους καυστήρες ρευστοποιημένης κλίνης καταλληλότερους για καύση βιομάζας, από ότι τους καυστήρες σταθερής κλίνης. Άλλοι λόγοι που δικαιολογούν την υπεροχή της ρευστοποιημένης κλίνης έναντι της σταθερής είναι:

- Πιο συμπαγής κατασκευή, που επιτρέπει υψηλό ποσοστό εναλλαγής θερμότητας και υψηλούς ρυθμούς αντιδράσεων, λόγω πολύ καλής αναμιξιμότητας στη κλίνη
- Λειτουργία με μικρότερους λόγους περίσσειας αέρα (περίπου $1.2 - 1.4$), γεγονός που υποδηλώνει μικρές απώλειες θερμότητας από τα απαέρια που διαφεύγουν από τις καμινάδες

Οι κλίνες με ανακυκλοφορία (circulating bed) είναι ακόμη πιο ευέλικτες από τις κλίνες φυσαλίδας (Bubbling bed), μια και ο ρυθμός ανακύκλωσης του υλικού στη κλίνη

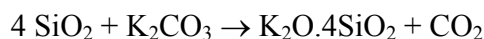
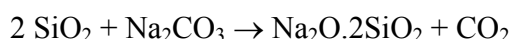
αποτελεί έναν επιπλέον παράγοντα ελέγχου. Για παράδειγμα, σε καύσιμα με μεγάλη θερμογόνο δύναμη, θα αυξηθεί ο ρυθμός ανακυκλοφορίας για να αυξηθεί ο ρυθμός εναλλαγής θερμότητας στους εναλλάκτες, ενώ αντίθετα σε καύσιμα με χαμηλή θερμογόνο δύναμη ο ρυθμός ανακυκλοφορίας θα μειωθεί (Quaak, 1998, Βάμβουκα, 2002).

2.3.3.2 Οι Επιπτώσεις της Ανόργανης Ύλης του Καυσίμου στην Λειτουργία της Κλίνης

Τα προβλήματα που δημιουργούνται από την παρουσία μεγάλων ποσοτήτων των ανόργανων στοιχείων της τέφρα 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).

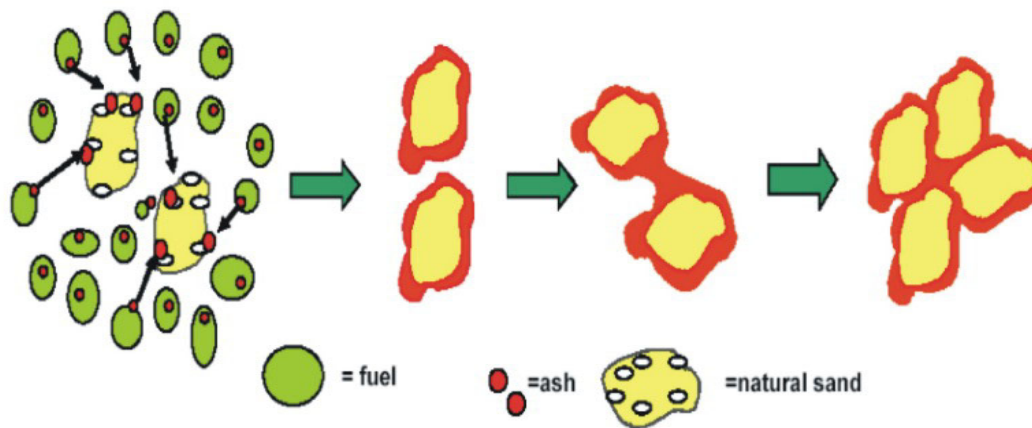
Ως επισκωριώσεις περιγράφονται τα φαινόμενα κατά το οποία οι εναποθέσεις είναι σε μορφή τήγματος ή υψηλού ιξώδους, και ως επικαθίσεις οι εναποθέσεις που δημιουργούνται από άκαυστα κομμάτια τα οποία αρχικά εξαερώθηκαν και εναποτέθηκαν σταδιακά. Οι επισκωριώσεις συχνά απαντώνται σε ζώνες που είναι εκτεθειμένες 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. 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 οι οποίες πραγματοποιούνται στη περίπτωση αυτή 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. Ο μηχανισμός, ο οποίος περιγράφεται παραπάνω, αναπαρίσταται στο Σχήμα 2.5. 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 (Barat, 1997).

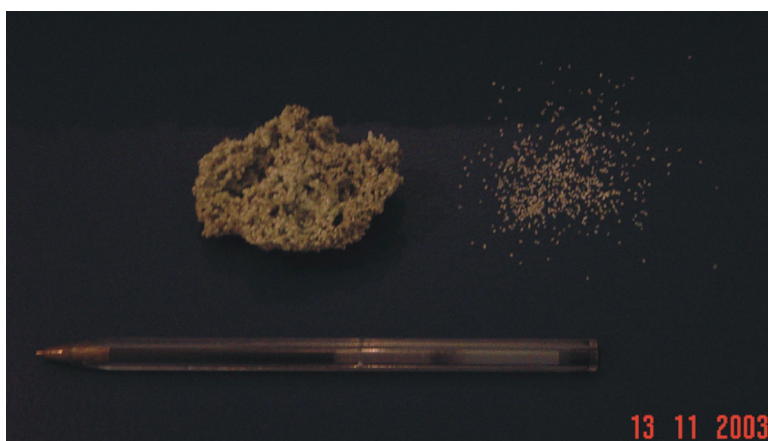


Σχήμα 2.5. Μηχανισμός δημιουργίας συσσωματωμάτων (Silvennoinen, 2003)

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

Ένα παράδειγμα δημιουργίας συσσωματώματος, το οποίο προέκυψε εργαστηριακά κατά τη διάρκεια των προσδιορισμών των συνθηκών λειτουργίας της ρευστοποιημένης κλίνης που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία και η οποία περιγράφεται στο

Υποκεφάλαιο 3.5, φαίνεται στην Εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1 Συσσωμάτωμα αδρανούς υλικού

Στην εικόνα αυτή αριστερά διακρίνεται ένα συσσωμάτωμα, το οποίο προέκυψε από κόκκους αδρανούς υλικού, το μέγεθος των οποίων φαίνεται δεξιά

στην ίδια εικόνα. Είναι εμφανής η διαφορά μεγέθους που μπορεί να προκαλέσουν στο

μέγεθος της κοκκομετρίας του αδρανούς φαινόμενα όπως συσσωματώσεις ή λανθασμένη επιλογή συνθηκών λειτουργίας του αντιδραστήρα.

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 αέρια, υγρή ή στερεή φάση. Οι αέριες ή οι υγρές φάσεις των προϊόντων αυτών σχηματίζουν εναποθέσεις σε ψυχρές επιφάνειες ή στα τοιχώματα του κλιβάνου, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως επικαθίσεις ή σκωριάσεις αντίστοιχα. Πολλοί ερευνητές προσπάθησαν να μελετήσουν τη συμπεριφορά της τέφρας κατά την δημιουργία σκωρίας ή καθίζησης. Ο Hupa (1989) συμπέρανε ότι ο μηχανισμός σχηματισμού τέφρας διαφέρει ανάλογα με τις συνθήκες καύσης, καθώς και ότι ο σχηματισμός θεικών αλκαλίων είναι καθοριστικός στον σχηματισμό των καθιζήσεων (Bapat, 1997).

Σκωρίες πλούσιες σε πυρίτιο σχηματίζονται συχνά στις περιοχές υψηλής θερμοκρασίας του φούρνου, καθώς αλκάλικά μέταλλα 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 συναντούνται στην περιοχή της τροφοδοσίας του καυσίμου. Οι μορφές υπό τις οποίες συναντούνται 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.

Τα αποτελέσματα όλων των ειδών των εναποθέσεων επιφέρουν στις κλίνες τα εξής αποτελέσματα:

- 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 τη σχεδίαση 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 στα 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 συσχετίζονται 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 επισκωρίσεων 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 στερεής φάσης, καθώς και η θερμοκρασία, παράγοντες οι οποίοι ευθύνονται επίσης για τη δομή και το ρυθμό αύξησης των εναποθέσεων (Dayton, 1999).

Σε μια προσπάθεια για την εξακρίβωση της πραγματικής θερμοκρασίας, υπό την οποία αρχίζουν να σχηματίζονται συσσωματώματα (Ohman, 1998), φάνηκε ότι, για δεδομένο καύσιμο, η ποσότητα του αδρανούς υλικού της κλίνης, ο ρυθμός θέρμανσης, η ταχύτητα ρεύστωσης και η αναλογία αέρα προς καύσιμο δεν επηρεάζουν τη θερμοκρασία έναρξης συσσωματωμάτων. Μόνο η αναλογία τέφρας προς αδρανές στην

κλίνη, η θερμοκρασία αποτέφρωσης (ashing temperature) και το μέγεθος των σωματιδίων του αδρανούς της κλίνης είχαν επίδραση στη θερμοκρασία συσσωμάτωσης. Συμπέρασμα της παραπάνω προσπάθειας αποτελεί το ότι η συσσωμάτωση συχνά συμβαίνει σε θερμοκρασίες αρκετών εκατοντάδων βαθμών Κελσίου χαμηλότερα της αρχικής θερμοκρασίας παραμόρφωσης (initial deformation temperature), όπως αυτή καθορίζεται από τα πρότυπα ASTM. Σημαντικό είναι επίσης το γεγονός ότι περιεκτικότητα 1,5% σε τέφρα μέσα στο αδρανές υλικό της κλίνης είναι αρκετή για την έναυση συσσωματώσεων.

2.3.3.3 Μέθοδοι Ελέγχου για την Μείωση των Προβλημάτων που συνδέονται με την Ανόργανη Ύλη του Καυσίμου.

Οι κύριες μέθοδοι αντιμετώπισης των προβλημάτων που συνδέονται με την ανόργανη ύλη του καυσίμου, δηλαδή τις επικαθίσεις, τις επισκωρίωσεις και τα συσσωματώματα, όπως αυτά ορίστηκαν και περιγράφηκαν στο προηγούμενο υποκεφάλαιο, είναι η μέθοδος της εκχύλισης (leaching) και η χρήση πρόσθετων ουσιών (additives).

Όσο αφορά στην εκχύλιση, πρόκειται για μία μέθοδο εμπλουτισμού του καυσίμου, η οποία εφαρμόζεται σε αυτό πριν την εισαγωγή του στον καυστήρα. Ο μηχανισμός λειτουργίας της 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). 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 CH_3COOH αντί HCl.

- Παρόμοια εκχύλιση με καθαρό, διπλά απιονισμένο νερό. Στη περίπτωση αυτή 1 g δείγματος τοποθετείται σε 120 ml νερού και αναδεύεται για 2 ώρες σε θερμοκρασία 80 °C.
- Ψεκάσμος με νερό σε στρώμα βιο-υλικού πάχους 30mm. Ο ψεκάσμος έχει διάρκεια 1min και το νερό έχει τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) ίση με 485 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Μερικά λεπτά σωματίδια χάνονται με αυτή τη μέθοδο, λόγω του ότι η στήριξη του υλικού γίνεται πάνω σε σήτες.
- Καταβύθιση του δείγματος σε απιονισμένο νερό. Σύμφωνα με αυτή τη τεχνική, 100 g δείγματος βυθίζεται πλήρως σε 7 λίτρα νερού για 24 ώρες.

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 (Kyι, 1999).

Ανάλογα με το είδος του προσθέτου, ο έλεγχος συσσωματώσεων γίνεται είτε μέσω μιας χημικής διεργασίας 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).

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

Εκτός των παραπάνω κλασσικών μεθόδων ελέγχου των εναποθέσεων, κατά καιρό έχουν προταθεί και άλλες. Μια απλή και πρακτική λύση αποφυγής των εναποθέσεων που προκαλούνται κατά τη καύση βιοκαυσίμων αποτελεί αρχικά η διαδικασία αεριοποίησης (600 °C – 800 °C) του καυσίμου και στη συνέχεια η καύση του (Blander, 1999). Με αυτό τον τρόπο, παράγονται αέρια καύσιμα που δεν προκαλούν ιδιαίτερο πρόβλημα επικαθίσεων και επισκωρίσεων

Όσο αφορά στις συσσωματώσεις, ένας τρόπος μείωσης της έντασης του φαινομένου αποτελεί η χρήση αδρανούς υλικού στη κλίνη, το οποίο να μη περιέχει SiO_2 . Η επιλογή αυτή βοηθά στην αποφυγή δημιουργίας αλκαλοπυριτικών ενώσεων, ως αποτέλεσμα των αλκαλίων του καυσίμου με το SiO_2 του αδρανούς της κλίνης. Οι ενώσεις αυτές μπορεί να δράσουν ως συγκολλητικό υλικό μεταξύ των σωματιδίων του αδρανούς υλικού, προκαλώντας συσσωματώματα και κατ' επέκταση προβλήματα στη ρευστωση της κλίνης (Silvennoinen, 2003). Μια άλλη μέθοδος για τη παρακολούθηση και έλεγχο της δημιουργίας συσσωματωμάτων σε έναν αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης βασίζεται στην αναγνώριση σημαντικών αλλαγών, μεταξύ χρονοσειρών, κατά τη διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα. Με χρήση της μεθόδου αυτής είναι δυνατή η αναγνώριση της διεργασίας της συσσωμάτωσης σε πρώιμο στάδιο, ούτως ώστε να αποφεύγεται περαιτέρω συνέχιση του φαινομένου (Korbee, 2003).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Φάσεις πειραματικής διαδικασίας

Οι φάσεις της πειραματικής διαδικασίας της παρούσας εργασίας ήταν οι ακόλουθες:

Αρχικά έγινε συλλογή και προετοιμασία των δειγμάτων βιομάζας, καθώς και του αδρανούς υλικού που χρησιμοποιείται στη ρευστοποιημένη κλίνη. Τα δείγματα βιομάζας επιλέχθηκαν με βάση την τοπική τους αφθονία και συνίσταται σε πυρηνόξυλο και ξύλο ελιάς, ενώ ως αδρανές υλικό επιλέχθηκε Να-ούχος άστριος. Ακολούθησε λειοτρίβηση προκειμένου τα δείγματα βιομάζας να αποκτήσουν κοκκομετρία +850 –1180 μm και το αδρανές +710 –1000 μm . 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 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 της βιομάζας.

Αφού υπολογίστηκαν οι παράμετροι λειτουργίας του καυστήρα ρευστοποιημένης κλίνης, ακολούθησε ξήρανση σε κλίβανο μέχρι τελικής υγρασίας 5% και καύση των αρχικών δειγμάτων βιομάζας, των εκχυλισμένων δειγμάτων και των δειγμάτων με πρόσθετα υλικά, στη κλίνη, τόσο στους 800 °C όσο και στους 900 °C, προκειμένου να μελετηθεί και ο παράγοντας της θερμοκρασίας καύσης.

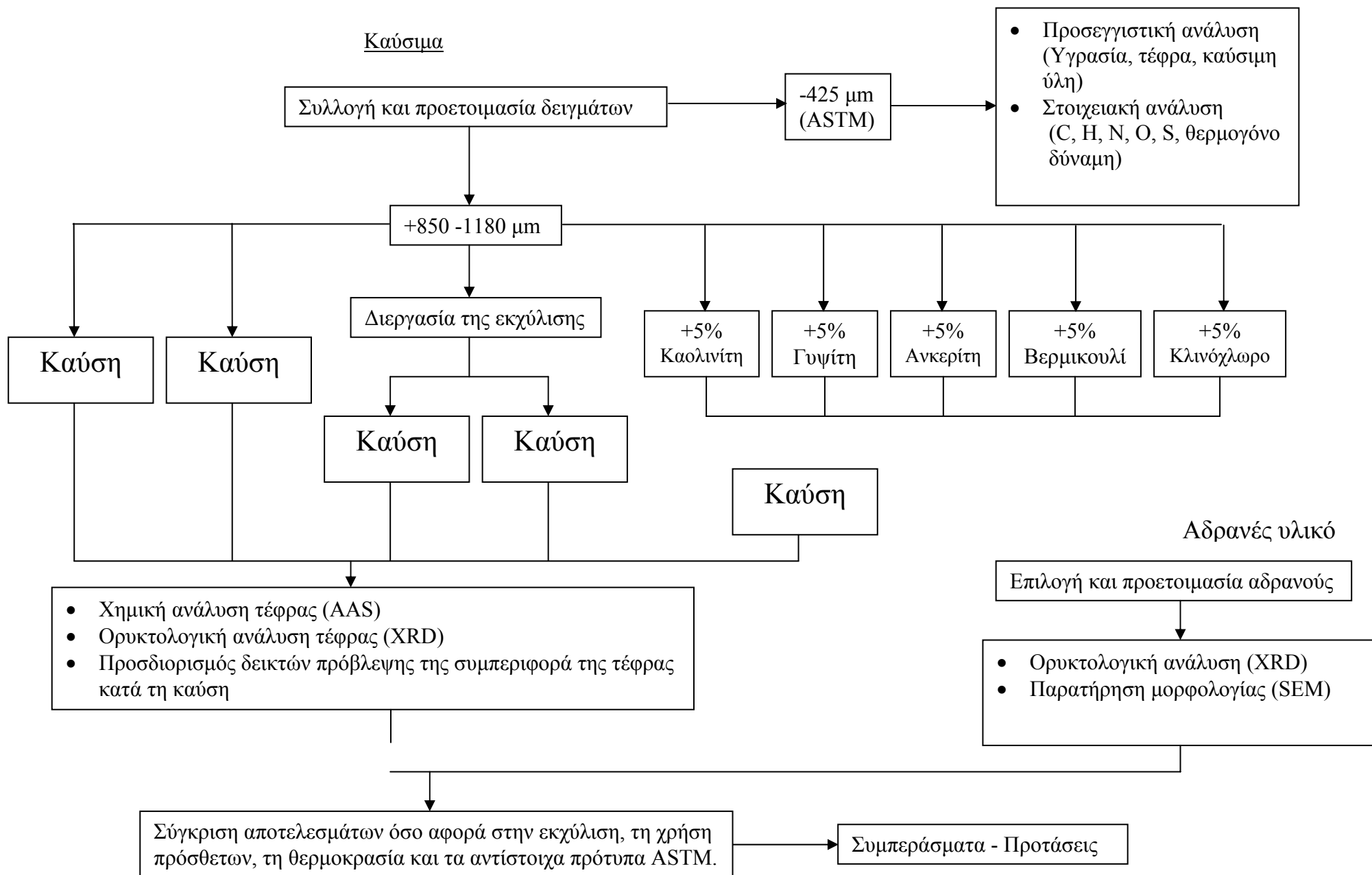
Στις τέφρες όλων των δειγμάτων, που συλλέχθηκαν στον κυκλώνα, πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση με τη μέθοδο ατομικής απορρόφησης (AAS), ορυκτολογική ανάλυση με τη χρήση περιθλασιμετρίας ακτινών X (XRD), και

προσδιορίστηκαν χρήσιμοι δείκτες, οι οποίοι προβλέπουν τη συμπεριφορά του βιοκαυσίμου κατά τη καύση.

Στο αδρανές υλικό της κλίνης πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση με τη χρήση περιθλασιμετρίας ακτινών 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 αγροτικών υπολειμμάτων σε ρευστοποιημένη κλίνη, καθώς και προτάσεων για περαιτέρω έρευνα στο αντικείμενο το οποίο πραγματεύεται η παρούσα εργασία.

Στο διάγραμμα, που ακολουθεί, δίδονται σχηματικά τα πειραματικά στάδια τα οποία ακολουθήθηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας.



3.2 Προέλευση δειγμάτων – Προετοιμασία – Χημικός χαρακτηρισμός αυτών

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν αντιπροσωπευτικά δείγματα βιομάζας της Κρήτης και ειδικότερα του νομού Χανίων,

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

Για το χημικό χαρακτηρισμό των αρχικών δειγμάτων βιομάζας που μελετήθηκαν, σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM, απαιτήθηκε η λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων από όλα τα υλικά, κοκκομετρίας $-425\mu\text{m}$. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Πυρηνόξυλο.

Η αρχική κοκκομετρία του δείγματος ήταν 3-4 mm. Η επιθυμητή μείωση επήλθε με τη χρήση λειοτριβέα περιστρεφόμενων δίσκων της εταιρείας BICO (Disc Pulveriser), και πλανητικού λειοτριβέα της εταιρείας FRITSCH (Pulverisette V – Planetary Mill)

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 μέγεθός τους μειώθηκε στα 2 mm περίπου με τη βοήθεια σιαγωνοτού σπαστήρα μοντέλου Pulverisette 1 της εταιρείας FRITSCH και στα $-425\mu\text{m}$ με τη βοήθεια μαχαιρόμυλου μοντέλου Pulverisette 15 της εταιρείας FRITSCH

Αφού τα δείγματα απέκτησαν κοκκομετρία $-425\mu\text{m}$, η λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων έγινε με τη βοήθεια διαχωριστή Jones (riffler), καθώς και με τη μέθοδο του κώνου και της τεταρτοτόμησης.

Για τον χημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις τόσο στα καύσιμα ως είχαν, 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 εταιρείας LECO (προσδιορισμός ποσοστών C, H, N, O, S), καθώς και υπολογισμός της θερμογόνου δύναμης με θερμιδόμετρο οβίδας τύπου AC – 300 της εταιρείας LECO. Στις τέφρες, οι οποίες ελήφθησαν από τον κυκλώνα της ρευστοποιημένης κλίνης, έγιναν χημική ανάλυση με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης (AAS) και ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτινών X (XRD).

Όσο αφορά στο αδρανές υλικό της κλίνης, χρησιμοποιήθηκε Na-ούχος άστριος, πυκνότητας $\rho_s = 2670 \text{ kg/m}^3$ και μέσης διαμέτρου κόκκων $d_s = 855 \text{ }\mu\text{m}$ (κλάσμα $710 \text{ }\mu\text{m} - 1000 \text{ }\mu\text{m}$) με σφαιρικότητα $\phi_s = 0,54$, στον οποίο πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτινών X (XRD) και παρατήρηση της μορφολογίας με την χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).

Στο υποκεφάλαιο αυτό αναφέρονται οι αναλύσεις των καυσίμων, ενώ στο Υποκεφάλαιο 3.7 αναφέρονται οι αναλύσεις που αφορούν στις τέφρες αυτών και στο αδρανές υλικό.

Προσεγγιστική Ανάλυση

Προσδιορισμός υγρασίας.

Σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM, αντιπροσωπευτικό δείγμα 2 g. ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 0,1 mg και θερμαίνεται για 1 ώρα και 15 λεπτά στους $100 \text{ }^\circ\text{C} - 105 \text{ }^\circ\text{C}$. Στη συνέχεια φυλάσσεται για 30 λεπτά σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας και κατόπιν ξαναζυγίζεται. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται, έως ότου 2 διαδοχικές τιμές έχουν διαφορά βάρους 0,1 mg. Η υγρασία υπολογίζεται από τη σχέση (3.1).

$$\text{Υγρασία \%} = \left[\frac{(W - B)}{W} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

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 πραγματοποιήθηκε κατά τα πρότυπα ASTM D 1102-84, σύμφωνα με τα οποία τα δείγματα καίγονται σε θερμοκρασία 600 °C για 1 h και 20' με ρυθμό θέρμανσης 12 °C/min. 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).

$$\text{Τέφρα \%} = \left[\frac{(F - G)}{W} \right] \times 100 \quad (3.2)$$

όπου F = βάρος χωνευτηρίου και τέφρας σε g.

G = βάρος χωνευτηρίου σε g.

W = αρχικό βάρος δείγματος σε g.

Προσδιορισμός καύσιμης ύλης.

Η καύσιμη ύλη, η οποία 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 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 με τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή της LECO τύπου CHN-600. Η αρχή λειτουργίας του μηχανήματος, το οποίο φαίνεται στο Σχήμα 3.1, είναι η ακόλουθη:

Ποσότητα δείγματος της τάξεως των mgs εισάγεται στο μηχανήμα σε ειδικό υποδοχέα και καίγεται πλήρως σε καθαρή ατμόσφαιρα οξυγόνου. Κατά την καύση παράγονται υδρατμοί, CO_2 , NO_x , N_2 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 την 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 μία γέφυρα Wheatstone, όπου λόγω διαφορετικής αγωγιμότητας αζώτου και ηλίου (αέριο που μεταφέρει από την αρχή το αέριο της καύσης) μετρίεται το άζωτο. Από τους υδρατμούς και το CO_2 που έχουν δεσμευτεί υπολογίζονται φασματοφωτομετρικά το H_2 και ο C.

Αφού ολοκληρωθούν όλες οι διαδικασίες, γίνονται διορθώσεις ως προς τη βαρυτομετρική πίεση και ως προς άλλες παρεμβολές που λαμβάνουν χώρα κατά την διαδικασία της καύσης και λαμβάνονται καταγραμμένα 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 mgs τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο καύσης και αφού σκεπάστηκε με ειδικό κάλυμμα, κήκε στους $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 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 την διάλυση, λόγω αντίδρασης με το ιώδιο. Τότε, αυτόματα, μέσω ενός φωτοκύτταρου, απελευθερώνεται KIO₃ από την προχοΐδα και η διαυγάζουσα διάλυση επανέρχεται στο αρχικό της μπλε χρώμα. Το καταναλωθέν KIO₃ προσδιορίζεται από την προχοΐδα, 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.

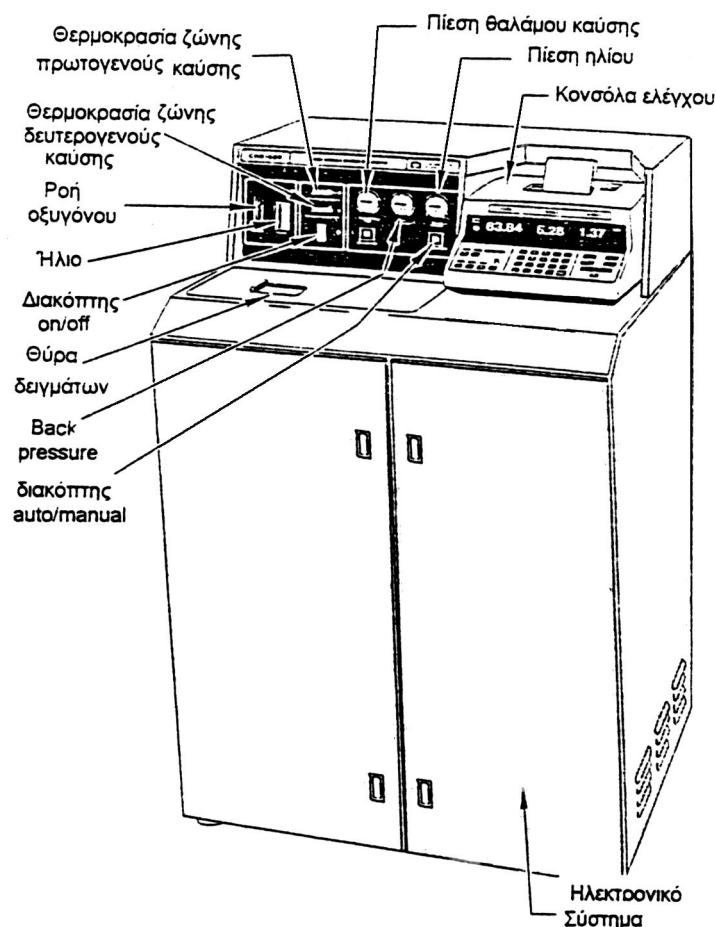
Για τον έλεγχο της ορθής λειτουργίας του οργάνου, μετρήθηκαν και τέσσερα πρότυπα δείγματα.

Στη συνέχεια, έγινε αναγωγή του %S της τέφρας σε ποσότητα συγκρίσιμη με αυτή του δείγματος και με αφαίρεση προέκυψε το θείο που περιέχεται στο οργανικό μέρος του δείγματος.

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) :

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



Σχήμα 3.1 Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής CHN-600 της LECO

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 θερμιδόμετρου AC-300 της LECO, το οποίο φαίνεται στο Σχήμα 3.2. Μία ποσότητα δείγματος τοποθετείται σε ειδικό υποδοχέα, μέσα από τον οποίο περνά ένα λεπτό σύρμα, που χρησιμοποιείται για την ανάφλεξη του. Η όλη συσκευασία τοποθετείται σε μία οβίδα υψηλής ανθεκτικότητας σε πίεση 440 psi 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 το δείγμα 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.

Με βάση την ανώτερη θερμογόνο δύναμη επί ξηρού, το ποσοστό υγρασίας επί του φυσικού δείγματος W_ϕ , το ποσοστό τέφρας επί του φυσικού δείγματος A_ϕ , το ποσοστό υγρασίας επί του αεροξηραθέντος δείγματος W_α και της τέφρας του αεροξηραθέντος δείγματος A_α , μπορούν να υπολογιστούν οι εξής παράμετροι :

- Ανώτερη θερμογόνος δύναμη επί του φυσικού δείγματος (Α.Θ.Δ.) $_\phi$
- Ανώτερη θερμογόνος δύναμη επί του αεροξηραθέντος δείγματος (Α.Θ.Δ.) $_\alpha$
- Κατώτερη θερμογόνος δύναμη επί του φυσικού δείγματος (Κ.Θ.Δ.) $_\phi$
- Κατώτερη θερμογόνος δύναμη επί του αεροξηραθέντος δείγματος (Κ.Θ.Δ.) $_\alpha$
- Κατώτερη θερμογόνος δύναμη επί του ξηρού δείγματος (Κ.Θ.Δ.) $_\xi$

Οι σχέσεις που προσδιορίζουν τις παραπάνω τιμές έχουν ως εξής :

$$(A.Θ.Δ.)_\phi = (A.Θ.Δ.)_\xi * (1 - W_\phi) \quad (3.5)$$

$$(A.Θ.Δ.)_\alpha = (A.Θ.Δ.)_\xi * (1 - W_\alpha) \quad (3.6)$$

$$(K.Θ.Δ.)_\phi = (A.Θ.Δ.)_\phi - A' \quad (3.7)$$

Όπου,

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

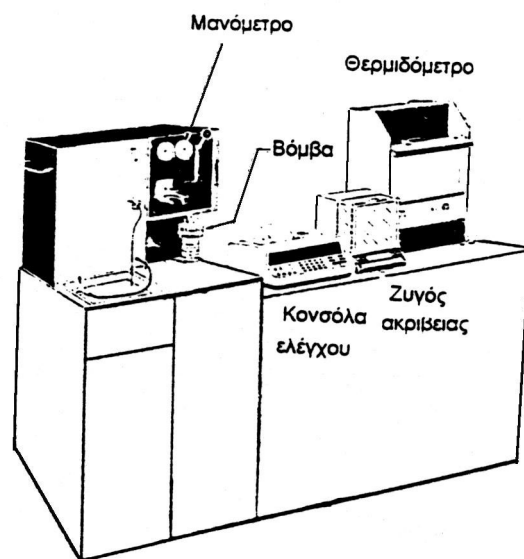
$$(K.Θ.Δ.)_\alpha = (A.Θ.Δ.)_\alpha - A'$$

$$A' = \{ [100 - (W_\alpha + A_\alpha)] * 0,45 + W_\alpha \} * 5,85$$

$$(K.Θ.Δ.)_\xi = (K.Θ.Δ.)_\alpha / (1 - W_\alpha).$$

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

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



Σχήμα 3.2 Αυτόματο θερμιδόμετρο AC-300 της LECO

3.3 Εκχύλιση Δειγμάτων

Η διαδικασία της εκχύλισης εφαρμόστηκε στα αρχικά δείγματα βιομάζας πριν την εισαγωγή τους στον αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης, ως διεργασία εμπλουτισμού. Σκοπός της μεθόδου αυτής είναι η αποδέσμευση στοιχείων του καυσίμου, τα οποία θεωρούνται ότι συνεισφέρουν σημαντικά στη δημιουργία επικαθίσεων, επισκωρίωσης στον αντιδραστήρα και συσσωματώσεων στο αδρανές της κλίνης.

Η διεργασία της εκχύλισης στηρίζεται στο ότι το μεγαλύτερο μέρος των περιεχόμενων αλκαλίων και χλωρίου, αλλά και μέρος αλκαλικών γαιών που περιέχονται στα καύσιμα βιομάζας είναι υδατοδιαλυτά και μπορούν να αποδεσμευτούν με τη βοήθεια διαλύματος.

Από τις διάφορες μεθόδους που έχουν προταθεί, οι οποίες αναφέρονται στο υποκεφάλαιο 2.3.3.3, στη παρούσα εργασία εφαρμόστηκε η εκχύλιση με 120 ml διπλά απιονισμένου νερού ανά γραμμάριο δείγματος και ανάδευση για 2 ώρες σε θερμοκρασία 80 °C. Η επιλογή έγινε με γνώμονα την ελαχιστοποίηση κόστους και χρόνου.

Η πειραματική διάταξη, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη πραγματοποίηση της διεργασίας της εκχύλισης, φαίνεται στην Εικόνα 3.1.

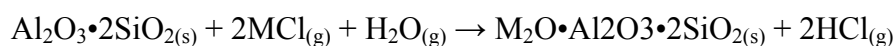
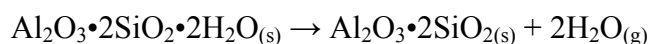


Εικόνα 3.1 Πειραματική διάταξη της διεργασίας της εκχύλισης

3.4 Προσθετικά Υλικά

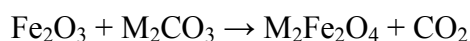
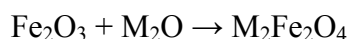
Όπως αναφέρθηκε στο Υποκεφάλαιο 2.3.3.3, τα πρόσθετα αποτελούν ένα τρόπο ελέγχου των επικαθίσεων, επισκωρίσεων και συσσωματώσεων. Τα πρόσθετα, τα οποία χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό, αποτελούνται από αλουμινοπυριτικά ορυκτά, ορυκτά που περιέχουν στη δομή τους σίδηρο και ορυκτά που περιέχουν ασβέστιο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

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



M: K ή Na.

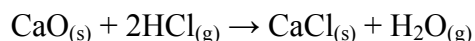
Ορυκτά τα οποία περιέχουν σίδηρο, συμβάλουν στη μείωση των προβλημάτων που συνδέονται με την ύπαρξη αλκαλίων, δεσμεύοντας τα αλκάλια στη δομή τους. Με τη διεργασία αυτή δημιουργούνται ενώσεις με υψηλότερα σημεία τήξης, όπως φαίνεται από τις παρακάτω εξισώσεις (Coda, 2001)



M: K ή Na.

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

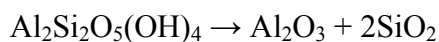
Τα ορυκτά του ασβεστίου χρησιμεύουν στη δέσμευση του χλωρίου, στοιχείο που δρα ως καταλύτης στο σχηματισμό ευτηκτικών μιγμάτων. Η δέσμευση του χλωρίου γίνεται σύμφωνα με τη παρακάτω εξίσωση (Coda, 2001):



Στη παρούσα εργασία μελετήθηκε η συμβολή που έχουν τα πρόσθετα στο σχηματισμό επικαθίσεων, επισκωρίσεων 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 καολινίτης (kaolinite - $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$), γυψίτης (gibbsite - $\text{Al}(\text{OH})_3$), ανκερίτης (ankerite - $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$), κλिनοχλωρίτης (clinochlore - $(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_{12}[(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_8$) και βερμικουλίτης (vermiculite - $(\text{Mg}, \text{Ca})_{0.7}(\text{Mg}, \text{Fe}^{+3}, \text{Al})_{0.6}[(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

Ο καολινίτης αποτελεί ένα πρόσθετο ευρέως χρησιμοποιούμενο. Η δράση του ως πρόσθετο, οφείλεται στο ότι όταν θερμαίνεται σε θερμοκρασίες $400\ ^\circ\text{C} - 600\ ^\circ\text{C}$ απελευθερώνεται νερό και σχηματίζεται ένα άμορφο μίγμα αλούμινας (Al_2O_3) και σίλικας (SiO_2), 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.

Ο γυψίτης χρησιμοποιείται ως πρόσθετο λόγω της ιδιότητάς του να αφυδατώνεται σε άμορφο Al_2O_3 . Σε αυτή τη μορφή, ο γυψίτης αποτελεί υλικό με ιδιαίτερα πορώδη δομή, με ειδική επιφάνεια που φτάνει τα $88\ \text{m}^2/\text{g}$. Η τηγμένη τέφρα χαμηλού ιξώδους που σχηματίζεται, κατακρατείται μέσα στους πόρους του. (Tangsathikulchai, 2001)

Ο ανκερίτης χρησιμοποιήθηκε λόγω του περιεχόμενου ανθρακικού ασβεστίου και μαγνησίου, ενώ τόσο ο βερμικουλίτης, όσο και ο κλινοχλωρίτης περιέχουν συνδυασμό αργιλοπυριτικής δομής με ασβέστιο και σίδηρο.

3.5 Αντιδραστήρας 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.



Εικόνα 3.2 Πειραματική διάταξη συστήματος ρευστοποιημένης κλίνης που χρησιμοποιήθηκε 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.

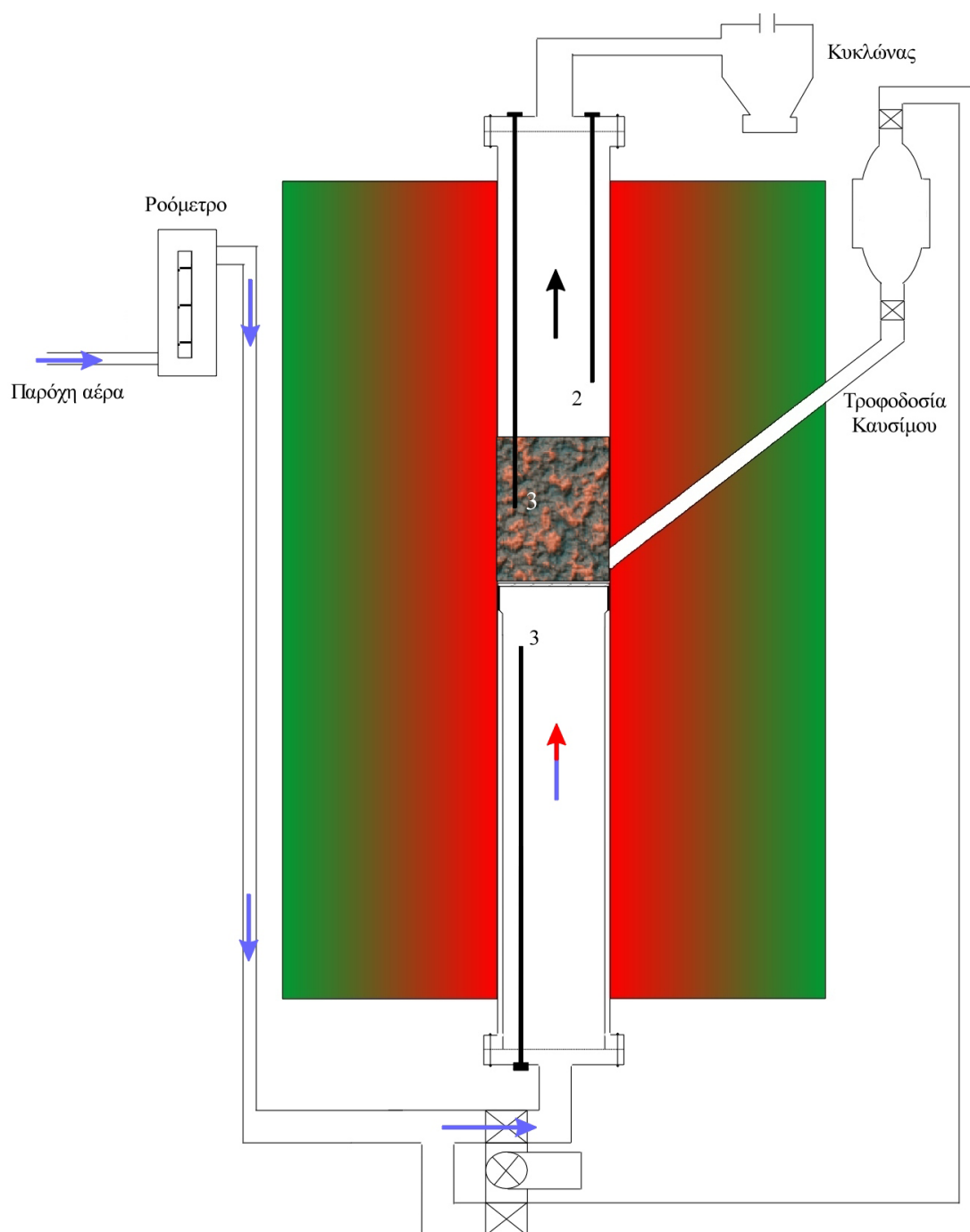
Πριν αρχίσουν τα πειράματα που αφορούν στη παρούσα εργασία, έπρεπε να γίνουν ορισμένες αλλαγές στον σχεδιασμό του αντιδραστήρα. Οι αλλαγές αυτές αποσκοπούσαν στην δυνατότητα ελέγχου των πειραμάτων και στη δημιουργία κατάλληλων συνθηκών, απαραίτητων για τη σωστή λειτουργία της διάταξης.

Οι αλλαγές αυτές αφορούσαν στον τρόπο εισαγωγής του καυσίμου στη κλίνη, τον έλεγχο της θερμοκρασίας εσωτερικά στον πυρήνα του αντιδραστήρα, στη δυνατότητα ελέγχου διαφυγής άκαυστων σωματιδίων ή σωματιδίων του αδρανούς της κλίνης εκτός πυρήνα από τον εισερχόμενο αέρα, καθώς επίσης και στη κατακράτηση της ιπτάμενης τέφρας.

Προκειμένου να υλοποιηθούν οι αλλαγές αυτές έγινε προσθήκη ενός ρυθμιστή θερμοκρασιών με τρία θερμοστοιχεία εσωτερικά του πυρήνα του αντιδραστήρα, στα σημεία 1, 2 και 3 όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3. Σημειώνεται ότι θερμοκρασιακός έλεγχος στον αντιδραστήρα υπήρχε μόνο στις αντιστάσεις, μέσω ενός ενσωματωμένου σε αυτές θερμοστοιχείου.

Στη συνέχεια σχεδιάστηκε και τοποθετήθηκε σύστημα κυκλώνα, για την κατακράτηση της ιπτάμενης τέφρας, καθώς και άλλων σωματιδίων (άκαυστα ή αδρανές).

Τέλος, επανασχεδιάστηκε το σύστημα τροφοδοσίας καυσίμου στη κλίνη. Το σύστημα, το οποίο προϋπήρχε, τροφοδοτούσε υλικό στο πάνω μέρος του πυρήνα του αντιδραστήρα, το οποίο εισερχόταν στο εσωτερικό της κλίνης λόγω βαρύτητας. Για τη χρήση στη παρούσα εργασία, τα καύσιμα θα πρέπει να εισέρχονται στη κλίνη, στη βάση του στρώματος του αδρανούς και μάλιστα σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Η λύση δόθηκε με τη σχεδίαση και εφαρμογή πνευματικού συστήματος εισαγωγής του καυσίμου, το οποίο περιλαμβάνει ένα δοχείο κατακράτησης του υλικού τροφοδοσίας και χρησιμοποιεί ως σύστημα προώθησης τον αέρα που παρέχεται για τη ρευστοποίηση του αδρανούς και τη καύση του καυσίμου. Η όλη διαδικασία επιτυγχάνεται μέσω συστήματος βαλβίδων και σωληνώσεων που απλά αλλάζουν τη ροή του αέρα στην επιθυμητή κατεύθυνση. Με τον τρόπο αυτό, εκτός της πολύ γρήγορης εισαγωγής του καυσίμου στη βάση του αδρανούς υλικού (1sec -2 sec), διατηρείται σταθερός ο αέρας τροφοδοσίας στη κλίνη, παράγοντας αρκετά σημαντικός στη πειραματική διαδικασία. Η διάταξη που προέκυψε ύστερα από τις παραπάνω επεμβάσεις φαίνεται σχηματικά στο Σχήμα 3.3



Σχήμα 3.3 Διάταξη αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία

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 800 °C και 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

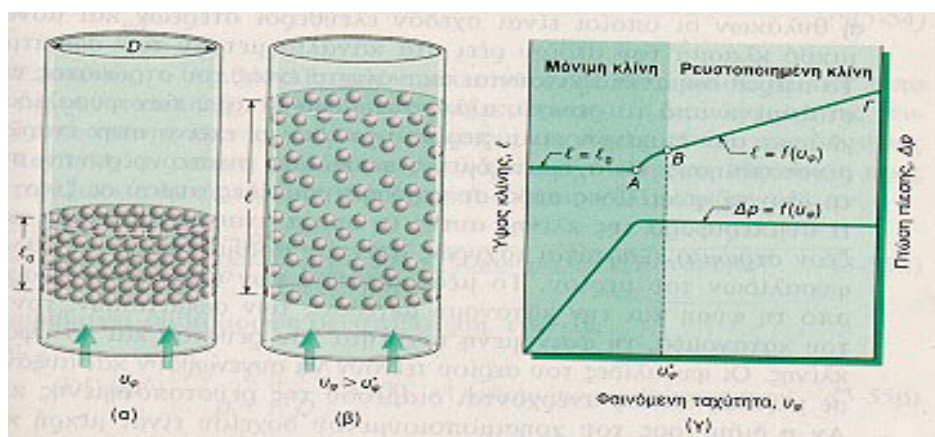
Οι τρεις αυτοί παράμετροι του αδρανούς υλικού της κλίνης προσδιορίστηκαν πειραματικά. Αρχικά επιλέχτηκε ως αδρανές υλικό δολομίτης, αλλά αντικαταστάθηκε με άστριο, λόγω της μεγάλης ευθριπτότητας που παρουσίαζε. Η ποσότητα και η κοκκομετρία του αστρίου προσδιορίστηκε παραμετρικά, με στόχο να μπορεί να 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 του καυσίμου επιλέχθηκε, όπως έχει αναφερθεί στο υποκεφάλαιο 3.2, με βάση τη τοπική του αφθονία. 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 ελάττωση του μεγέθους των σωματιδίων. Σημειώνεται ότι στις τεχνικές εφαρμογές, ως ελάχιστο πορώδες λαμβάνεται το πορώδες της σταθερής κλίνης.



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

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:

$$V_{\text{ολικό}} = \pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot h = 3.14 \cdot \frac{0.07^2 \text{ m}^2}{4} \cdot 0.145 \text{ m} = 5.58 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \quad (3)$$

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 (~25 °C) με δεδομένα $\varepsilon_{\min}=0.46$, $d_p= 0.000855$ m, $\phi_s= 0.54$, $\rho_g= 1.293$ kg/m³, $\rho_s= 2670$ kg/m³, $g= 9.81$ m/s² και $\mu=0.019 \cdot 10^{-3}$ kg/(m*s), δίνει ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης **$u_{\min}=0.29$ 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.

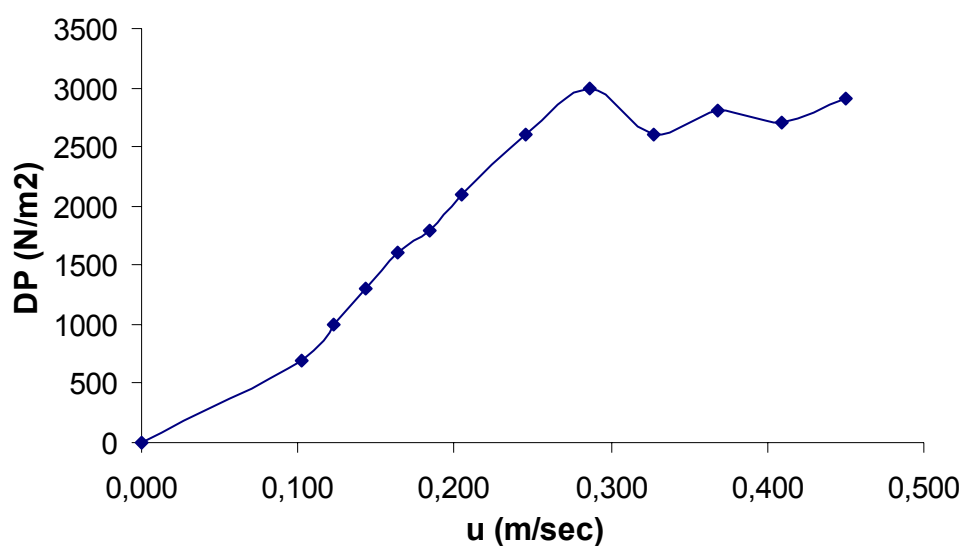
Το κρύο μοντέλο, το οποίο αναφέρθηκε παραπάνω, δίνει τη δυνατότητα πραγματοποίησης της παραπάνω διαδικασίας. Τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν αναφέρονται στον Πίνακα 3.1

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 800°C και 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_o είναι η πυκνότητα του αέρα σε kg/m^3 στην θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος και στους 25°C αντίστοιχα

T και T_o , η θερμοκρασία σε βαθμούς Κέλβιν

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

Έτσι, για θερμοκρασία λειτουργίας 800°C , η πυκνότητα του αέρα είναι:

$$\rho_{800} = 1.293 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \frac{298 \text{ K}}{1073 \text{ K}} = 0.359 \text{ kg/m}^3$$

ενώ για θερμοκρασία λειτουργίας 900°C είναι:

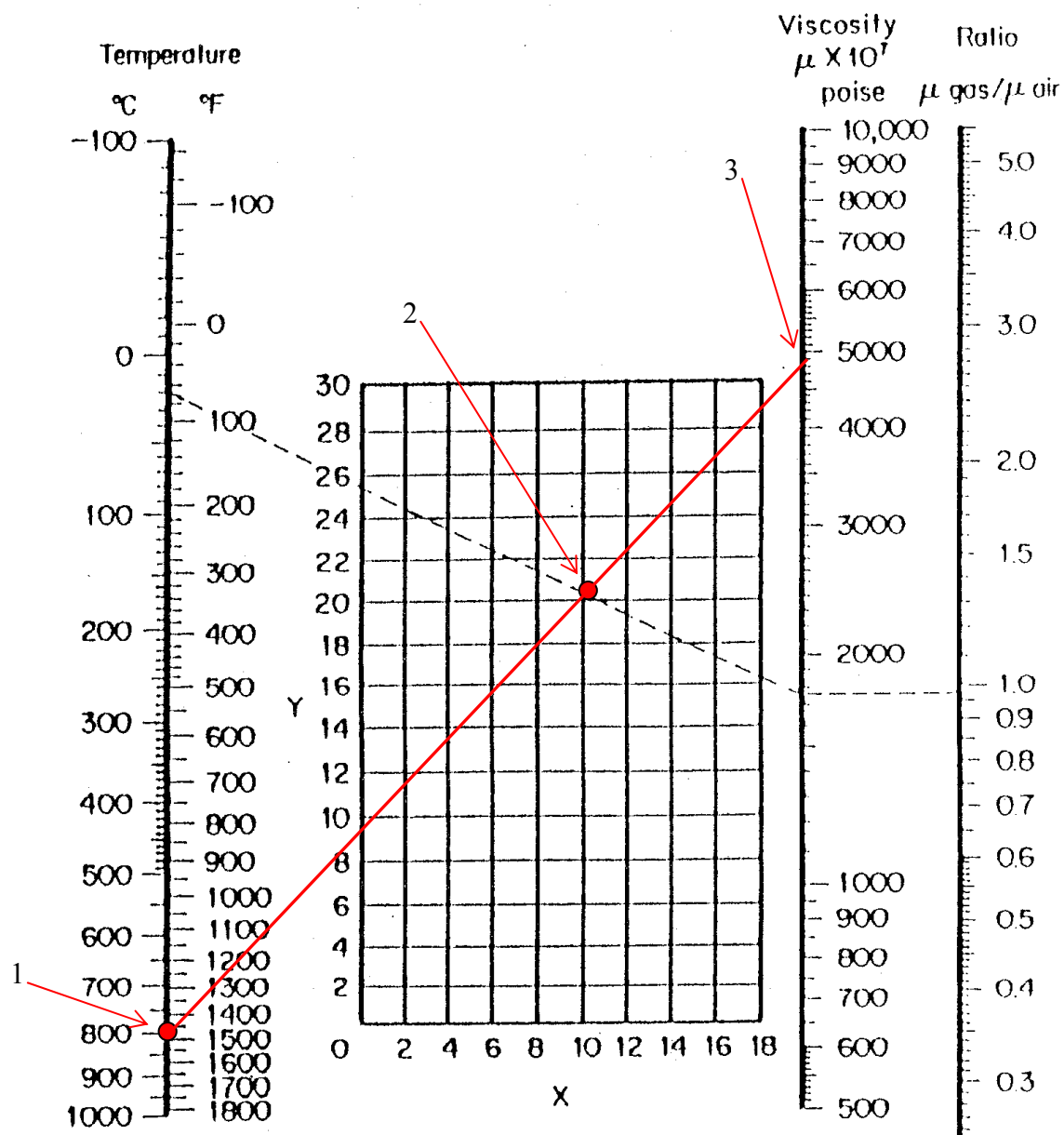
$$\rho_{900} = 1.293 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \frac{298 \text{ K}}{1173 \text{ K}} = 0.328 \text{ kg/m}^3$$

Το ιξώδες του αέρα σε μια θερμοκρασία T , υπολογίζεται με τη βοήθεια του νομογραφήματος, που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.5 και του Πίνακα 3.2. Επιλέγοντας τη θερμοκρασία για την οποία θέλουμε να προσδιορίσουμε το ιξώδες, έστω 800°C , από τον αριστερό άξονα προσδιορίζουμε ένα σημείο (το σημείο 1 στο Σχήμα 3.5). Στη συνέχεια με τη βοήθεια του Πίνακα 3.2 επιλέγουμε ένα ζευγάρι συντεταγμένων, οι οποίες χαρακτηρίζουν το αέριο του οποίου θέλουμε να προσδιορίσουμε το ιξώδες. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, επιλέγουμε τις συντεταγμένες του αέρα, δηλαδή

$X=10.4$ και $Y=20.4$. Το ζευγάρι των τιμών αυτών προσδιορίζει άλλο ένα σημείο μέσα στο πλέγμα του Σχήματος 3.5 (σημείο 2). Ενώνοντας τώρα τα σημεία 1 και 2 σχηματίζεται ευθεία γραμμή, η οποία αν προεκταθεί τέμνει τον δεξί άξονα του σχήματος στο σημείο 3, το οποίο αντιπροσωπεύει την τιμή του ιξώδους στην θερμοκρασία των $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Έτσι, το ιξώδες του αέρα στους $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ είναι $4900 \cdot 10^{-7}$ poise, ή $\mu_{800\text{ }^{\circ}\text{C}} = 4.9 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}\cdot\text{s}$. Εφαρμόζοντας την ίδια διαδικασία για τους $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, προκύπτει $\mu_{900\text{ }^{\circ}\text{C}} = 5100 \cdot 10^{-7}$ poise ή $\mu_{900\text{ }^{\circ}\text{C}} = 5.1 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}\cdot\text{s}$.

Τοποθετώντας τις παραπάνω τιμές στην εξίσωση του Ergun, προκύπτει ότι η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης του αέρα στις θερμοκρασίες εκτέλεσης των πειραμάτων είναι $u_{\min}(800\text{ }^{\circ}\text{C}) = 0.14 \text{ m/s}$ και $u_{\min}(900\text{ }^{\circ}\text{C}) = 0.13 \text{ m/s}$.

Η ροή του αέρα, Q , που αντιστοιχεί στις ελάχιστες ταχύτητες ρευστοποίησης, υπολογίζεται εύκολα, δεδομένου ότι γνωρίζουμε τη διατομή στην οποία παρέχεται και ισούται με $Q_{\min 800} = 68 \text{ SCFH}$ και $Q_{\min 900} = 64 \text{ SCFH}$. 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 $Q_{800} = 136 \text{ SCFH}$ και $Q_{900} = 128 \text{ SCFH}$.



Σχήμα 3.5 (Perry, 1997) Νομογράφημα για τον προσδιορισμό (α) του απόλυτου ιξώδους ενός αερίου συναρτήσει της θερμοκρασίας σε ατμοσφαιρική πίεση και (β) του σχετικού ιξώδους ενός αερίου ως προς τον αέρα. Οι συντεταγμένες διαφόρων αερίων στο παραπάνω σχήμα δίνονται από τον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2 (Perry, 1997) Ιξώδες αερίων. Συντεταγμένες διαφόρων αερίων για το

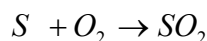
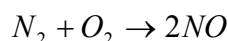
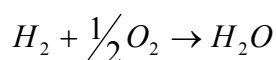
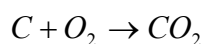
Σχήμα 3 5

Gas	X	Y	$\mu \times 10^7$ p	Ref.	Gas	X	Y	$\mu \times 10^7$ p	Ref.
Acetic acid	7.0	14.6	825 (50°C)	1	Hydrogen-sulfur dioxide				4
Acetone	8.4	13.2	735	1	10% H ₂ , 90% SO ₂	8.7	18.1	1259 (17)	
Acetylene	9.9	15.5	1017	1	20% H ₂ , 80% SO ₂	8.6	18.2	1277 (17)	
Air	10.4	20.4	1812	1	50% H ₂ , 50% SO ₂	8.9	18.3	1332 (17)	
Ammonia	8.4	16.8	1000	1	80% H ₂ , 20% SO ₂	9.7	17.7	1306 (17)	
Amylene (β)	8.6	12.2	676	1	Hydrogen bromide	8.4	21.6	1843	1
Argon	9.7	22.6	2215	1	Hydrogen chloride	8.5	19.2	1425	1
Arsine	8.6	20.0	1576	1	Hydrogen cyanide	7.1	14.5	737	1
Benzene	8.7	13.2	746	1	Hydrogen iodide	8.5	21.5	1830	1
Bromine	8.8	19.4	1495	1	Hydrogen sulfide	8.4	18.0	1265	1
Butane (n)	8.6	13.2	735	1	Iodine	8.7	18.7	1730 (100)	1
Butane (iso)	8.6	13.2	744	1	Krypton	9.4	24.0	2480	1
Butyl acetate (iso)	5.7	16.3	778	1	Mercury	7.4	24.9	4500 (200)	1
Butylene (α)	8.4	13.5	761	1	Mercuric bromide	8.5	19.0	2253	1
Butylene (β)	8.7	13.1	746	1	Mercuric chloride	7.7	18.7	2200 (200)	1
Butylene (iso)	8.3	13.9	786	1	Mercuric iodide	8.4	18.0	2045 (200)	1
Butyl formate (iso)	6.6	16.0	840	1	Mesitylene	9.5	10.2	660 (50)	1
Cadmium	7.8	22.5	5690 (500)	1	Methane	9.5	15.8	1092	1
Carbon dioxide	8.9	19.1	1463	1	Methane (deuterated)	9.5	17.6	1290	1
Carbon disulfide	8.5	15.8	990	1	Methanol	8.3	15.6	935	1
Carbon monoxide	10.5	20.0	1749	1	Methyl acetate	8.4	14.0	870 (50)	
Carbon oxysulfide	8.2	17.9	1220	1	Methyl acetylene	8.9	14.3	867	1
Carbon tetrachloride	8.0	15.3	966	1	3-Methyl-1-butene	8.0	13.3	716	1
Chlorine	8.8	18.3	1335	1	Methyl butyrate (iso)	6.6	15.8	824	1
Chloroform	8.8	15.7	1000	1	Methyl bromide	8.1	18.7	1327	1
Cyanogen	8.2	16.2	1002	1	Methyl chloride	8.5	16.5	1062	1
Cyclohexane	9.0	12.2	701	1	3-Methylene-1-butene	8.0	13.3	716	1
Cyclopropane	8.3	14.7	870	1	Methylene chloride	8.5	15.8	989	1
Deuterium	11.0	16.2	1240	1	Methyl formate	5.1	18.0	923	6
Diethyl ether	8.8	12.7	730	1	Neon	11.1	25.8	3113	1
Dimethyl ether	9.0	15.0	925	1	Nitric oxide	10.4	20.8	1899	1
Diphenyl ether	8.6	10.4	610 (50)	1	Nitrogen	10.6	20.0	1766	1
Diphenyl methane	8.0	10.3	605 (50)	1	Nitrous oxide	9.0	19.0	1460	1
Ethane	9.0	14.5	915	1	Nonane (n)	9.2	8.9	554 (50)	1
Ethanol	8.2	14.5	835	1	Octane (n)	8.8	9.8	586 (50)	1
Ethyl acetate	8.4	13.4	743	1	Oxygen	10.2	21.6	2026	1
Ethyl chloride	8.5	15.6	978	1	Pentane (n)	8.5	12.3	668	1
Ethylene	9.5	15.2	1010	1	Pentane (iso)	8.9	12.1	685	1
Ethyl propionate	12.0	12.4	890	1	Phosphene	8.8	17.0	1150	1
Fluorine	7.3	23.8	2250	2	Propane	8.9	13.5	800	1
Freon-11	8.6	16.2	1298 (93)	3	Propanol (n)	8.4	13.5	770	1
Freon-12	9.0	17.4	1496 (93)	3	Propanol (iso)	8.4	13.6	774	1
Freon-14	9.5	20.4	1716	5	Propyl acetate	8.0	14.3	797	1
Freon-21	9.0	16.7	1389 (93)	3	Propylene	8.5	14.4	840	1
Freon-22	9.0	17.7	1554 (93)	3	Pyridine	8.6	13.3	830 (50)	1
Freon-113	11.0	14.0	1166 (93)	3	Silane	9.0	16.8	1148	1
Freon-114	9.4	16.4	1364 (93)	3	Stannic chloride	9.1	16.0	1330 (100)	1
Helium	11.3	20.8	1946	1	Stannic bromide	9.0	16.7	142 (100)	1
Heptane (n)	8.6	10.6	618 (50)	1	Sulfur dioxide	8.4	18.2	1250	1
Hexane (n)	8.4	12.0	644	1	Thiazole	10.0	14.4	958	1
Hydrogen	11.3	12.4	880	1	Thiophene	8.3	14.2	901 (50)	1
Hydrogen-helium				1	Toluene	8.6	12.5	686	1
10% H ₂ , 90% He	11.0	20.5	1780 (0)		2,2,3-Trimethylbutane	10.0	10.4	691 (50)	1
25% H ₂ , 75% He	11.0	19.4	1603 (0)		Trimethylethane	8.0	13.0	686	1
40% H ₂ , 60% He	10.7	18.4	1431 (0)		Water	8.0	16.0	1250 (100)	1
60% H ₂ , 40% He	10.8	16.7	1227 (0)		Xenon	9.3	23.0	2255	
81% H ₂ , 19% He	10.5	15.0	1016 (0)		Zinc	8.0	22.0	5250 (500)	1

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 $\gamma_i = \text{kg}_i \text{ συστατικού} / \text{kg}_{\text{καυσίμου}}$, 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	
	μ_{O_2o} (kg/kg)	V_{O_2o} (m ³ /kg)	μ_{LoT} (kg/kg)	V_{LoT} (m ³ /kg)
C	$2.6642 \cdot \gamma_c$	$1.864 \cdot \gamma_c$	$11.4807 \cdot \gamma_c$	$8.8766 \cdot \gamma_c$
H ₂	$7.9365 \cdot \gamma_{H_2}$	$5.5531 \cdot \gamma_{H_2}$	$34.2002 \cdot \gamma_{H_2}$	$26.4433 \cdot \gamma_{H_2}$
O ₂	$-\gamma_{O_2}$	$-0.6997 \cdot \gamma_{O_2}$	$-4.3092 \cdot \gamma_{O_2}$	$-3.3319 \cdot \gamma_{O_2}$
N	$1.1422 \cdot \gamma_N$	$0.7991 \cdot \gamma_N$	$4.920 \cdot \gamma_N$	$3.8052 \cdot \gamma_N$
S	$0.9979 \cdot \gamma_S$	$0.6982 \cdot \gamma_S$	$4.3002 \cdot \gamma_S$	$3.3248 \cdot \gamma_S$

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 1.81 m³, ενώ για τα ξύλα ελιάς 1.49 m³. Οπότε, για τη καύση των 25 γραμμαρίων καυσίμου, τα οποία εισάγονται κάθε φορά στον αντιδραστήρα απαιτούνται, για το πυρηνόξυλο 0.04525 m³ αέρα και για τα ξύλα ελιάς 0.03725 m³. Στη 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. Έτσι, ως απαιτούμενη ποσότητα αέρα για τη καύση 25 γραμμαρίων πυρηνόξυλου θεωρούνται τα **0.0543 m³**, ενώ για τη καύση 25 γραμμαρίων ξύλων ελιάς, θεωρούνται τα **0.0447 m³**.

Χρόνος παραμονής του καυσίμου στη κλίνη

1. Πυρηνόξυλο.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, για τη καύση 25 γραμμαρίων πυρηνόξυλου απαιτούνται 0.0543 m³ αέρα. Επίσης στη περίπτωση που η κλίνη λειτουργεί σε θερμοκρασία 800 °C, η ροή του παρεχόμενου αέρα είναι 136 SCFH ή 0.00107 m³/s, ενώ στη περίπτωση που λειτουργεί στους 900 °C η ροή του παρεχόμενου αέρα είναι 128 SCFH ή 0.00101 m³/s. Συνδυάζοντας τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο απαιτούμενος χρόνος παραμονής 25 γραμμαρίων πυρηνόξυλου στη κλίνη, όταν αυτή λειτουργεί σε θερμοκρασία 800 °C είναι **51 δευτερόλεπτα**, ενώ αν λειτουργεί σε θερμοκρασία 900 °C είναι **54 δευτερόλεπτα**.

2. Ξύλα ελιάς

Συνδυάζοντας τα αντίστοιχα δεδομένα για τα ξύλα ελιάς, προκύπτει ότι ο απαιτούμενος χρόνος παραμονής 25 γραμμαρίων του καυσίμου αυτού στη κλίνη, σε θερμοκρασία λειτουργίας 800 °C είναι **42 δευτερόλεπτα**, ενώ αν λειτουργεί σε θερμοκρασία 900 °C είναι **45 δευτερόλεπτα**.

Συνοπτικά, οι παράμετροι που αφορούν στη λειτουργία της κλίνης και υπολογίστηκαν σε αυτό το υποκεφάλαιο αναφέρονται στον Πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4 Παράμετροι λειτουργίας ρευστοποιημένης κλίνης

Καύσιμο (25 g)	Θερμοκρα σία (°C)	Ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης (m/s)	Παροχή αέρα (SCFH)	Χρόνος παραμονής καυσίμου (sec)
Πυρηνόξυλο	800	0.14	136	51
	900	0.13	128	54
Ξύλα Ελιάς	800	0.14	136	42
	900	0.13	128	45

3.5.3 Μεθοδολογία Εκτέλεσης των Δοκιμών

Η παραγωγή των τεφρών 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. Περίπου 8 εισαγωγές ήταν αρκετές για την παραγωγή ικανοποιητικής ποσότητας τέφρας. Στη συνέχεια ο αντιδραστήρας απενεργοποιούνταν, αφήνοντας την παροχή αέρα για να διατηρείται η ρευστοποίηση και να επιτυγχάνεται 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 και φυλασσόταν 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 υπάρχει διαφυγή του και ακολουθούσε η ίδια διαδικασία, όπως περιγράφεται παραπάνω, με νέο δείγμα.

3.6 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 ακτίνων -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 επιχρύσωση 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 Χημική Ανάλυση

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στη περιφερειακή μονάδα Αν. Μακεδονίας & Θράκης του Ινστιτούτου Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Ι.Γ.Μ.Ε.) στη Ξάνθη, με χρήση της μεθόδου της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry – AAS). Τα συστήματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη χημική ανάλυση των δειγμάτων της παρούσας εργασίας είναι το μοντέλο AAnalyst 100 Atomic Absorption της εταιρείας Perkin Elmer, το μοντέλο UV – VIS 4000V της εταιρείας Hach, ενώ για τη μέτρηση του τριοξειδίου του θείου (SO₃), χρησιμοποιήθηκε συσκευή προσδιορισμού θείου, μοντέλο 200 CS της Leco.

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης είναι μία οπτική μέθοδος ενόργανης ανάλυσης. Με αυτήν τη μέθοδο μετράται η απορροφούμενη ακτινοβολία από τα ελεύθερα και στη θεμελιώδη κατάσταση βρισκόμενα άτομα, του υπό προσδιορισμό στοιχείου. Ο προσδιορισμός με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης εκτελείται σε δύο στάδια, αρχικά ατομοποιείται το υπό εξέταση στοιχείο και ακολουθεί διέγερση των παραγόμενων ατόμων. Η διέγερση επιτυγχάνεται με απορρόφηση ακτινοβολίας, συγκεκριμένου μήκους κύματος που αντιστοιχεί στην απαιτούμενη ενέργεια για μια ηλεκτρονική μετάπτωση από την θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη. Όταν ακτινοβολία αυτού του μήκους κύματος διέλθει μέσα από τα άτομα του μεταλλοϊόντος, μέρος της απορροφάται, ενώ τα άτομα διεγείρονται. Η απορρόφηση ακολουθεί τον νόμο των Lambert – Beer :

$$A = \text{Log} (P_0/P) = -\text{Log} T = \epsilon bc$$

Όπου: A, η απορρόφηση

P₀, η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

T, η διαπερατότητα

b, η απόσταση μέσα στο διάλυμα που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας

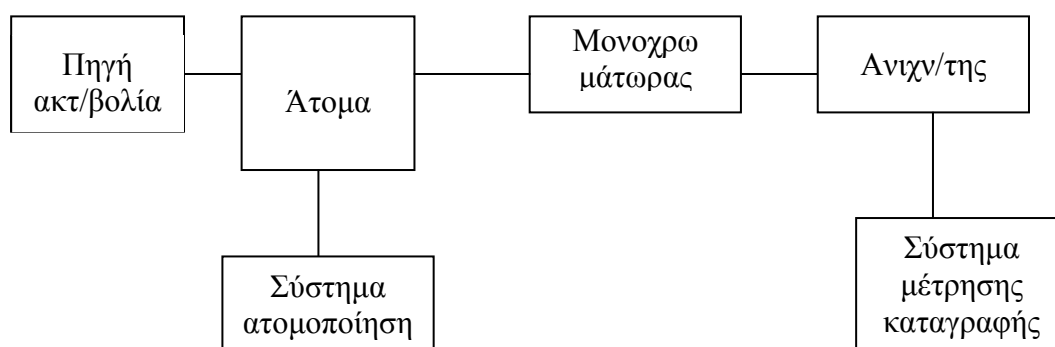
ε, η μοριακή απορροφητικότητα

c, η συγκέντρωση

Το στάδιο της ατομοποίησης είναι το σημαντικότερο και η διαδικασία που ακολουθείται έχει δραστικές επιδράσεις στην ακρίβεια και την ευαισθησία της

μεθόδου. Ανάλογα με το μέσο ατομοποίησης, η μέθοδος διακρίνεται σε τέσσερις κατηγορίες, την φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα όπου η ατομοποίηση γίνεται με φλόγα, την ηλεκτροθερμική φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης όπου χρησιμοποιείται ειδικός κλίβανος από γραφίτη ο οποίος θερμαίνεται ηλεκτρικά, την φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης υδριδίων όπου αρχικά τα ιόντα του μετάλλου ανάγονται προς πτητικά υδρίδια τα οποία μεταφέρονται στο χώρο θέρμανσης διασπώνται και μετράται η παρατηρούμενη απορρόφηση και τέλος την φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης ψυχρών ατμών που εφαρμόζεται στον προσδιορισμό του Hg και στηρίζεται στην αναγωγή των ιόντων προς το μέταλλο που στη θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι πτητικό και μεταφέρεται στο χώρο όπου μετράται η παρατηρούμενη απορρόφηση. Σε μεγαλύτερη κλίμακα χρησιμοποιούνται οι δυο πρώτες τεχνικές. Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα χρησιμοποιείται για προσδιορισμούς ρουτίνας και παρέχει σχετικά χαμηλά όρια ανίχνευσης. Η ηλεκτροθερμική φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιείται ευρύτατα και παρέχει τα χαμηλότερα γνωστά όρια ανίχνευσης για ένα μεγάλο αριθμό στοιχείων.

Η μέθοδο της φασματοσκοπίας χρησιμοποιείται ευρέως στον ποσοτικό προσδιορισμό πολλών μεταλλοιδόντων, ενώ ένα τυπικό σχηματικό διάγραμμα συστήματος φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης είναι :



Η διαδικασία που ακολουθήθηκε προκειμένου να προσδιοριστεί η χημική σύσταση των δειγμάτων της παρούσας εργασίας έχει ως εξής:

Προσδιορισμός (%) βασικών μεταλλοξειδίων SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , MnO , TiO_2 και Cr_2O_3 .

0.1 γραμμάρια δείγματος συντήκονται με μίγμα Na_2CO_3 – K_2CO_3 – Βόρακα ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) σε χωνευτήρια πλατίνας. Στη συνέχεια διαλυτοποιούνται σε

διάλυμα αραιού υδροχλωρικού οξέος (HCl) και μετρώνται στο φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης AAnalyst 100.

Προσδιορισμός (%) K_2O και Na_2O .

0.1 γραμμάρια δείγματος διαλυτοποιούνται με HCl / HF και μετρώνται στο φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης AAnalyst 100.

Προσδιορισμός (%) P_2O_5 .

0.1 γραμμάρια δείγματος κατεργάζονται θερμικά με $HClO_4/HNO_3$. Στη συνέχεια ακολουθεί ανάπτυξη χρώματος του διαλύματος με $NH_4VO_3 / (NH_4)_5Mo_7O_{24} \cdot H_2O$ και χρωματομετρικός προσδιορισμός στο φασματοφωτόμετρο UV – VIS Hach 4000V.

Προσδιορισμός (%) SO_3 .

0.1 γραμμάρια δείγματος τοποθετούνται σε κεραμικό χωνευτήριο και εισάγονται συσκευή Leco 200 CS, όπου γίνεται καύση και μέτρηση του παραγόμενου SO_2 με ανιχνευτή IR.

Προσδιορισμός (%) Cl_2 .

0.1 γραμμάρια δείγματος συντήκονται με Na_2CO_3 σε χωνευτήρια πλατίνας. Στη συνέχεια διαλυτοποιούνται με διάλυμα αραιού υδροχλωρικού οξέος (HCl) και μετρώνται στο φασματοφωτόμετρο UV – VIS Hach 4000V με την μέθοδο DPD (N,N-diethyl-p-phenylenediamine).

Προσδιορισμός απώλειας πύρωσης (LOI).

1 γραμμάριο δείγματος τοποθετείται σε χωνευτήριο πορσελάνης και εισάγεται σε φούρνο πύρωσης στους $1000\text{ }^{\circ}\text{C} + 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ για μία ώρα. Στη συνέχεια, αφού κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, χωρίς να προσροφήσει υγρασία ζυγίζεται και προσδιορίζεται η απώλεια βάρους του.

Τα όρια ανίχνευσης στα μετρούμενα στοιχεία των δειγμάτων που μελετήθηκαν στη παρούσα εργασία, εξαρτώνται από τον τρόπο και τη μέθοδο ανάλυσης και δίνονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1 Όρια ανίχνευσης (%) των μετρούμενων στοιχείων

Ένωση	Όριο ανίχνευσης	Ένωση	Όριο ανίχνευσης
SiO ₂	0.50	TiO ₂	0.02
Al ₂ O ₃	0.05	MnO	0.01
Fe ₂ O ₃	0.02	Cr ₂ O ₃	0.03
CaO	0.05	P ₂ O ₅	0.02
MgO	0.05	SO ₃	0.02
K ₂ O	0.02	Cl ₂	0.0010
Na ₂ O	0.02	LOI	0.01

3.8 Ορυκτολογική Ανάλυση

Με τον όρο ορυκτολογική ανάλυση της τέφρας εννοείται ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων των ορυκτών της τέφρας. Στη 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 εταιρείας 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 περιθλασίμετρου ακτίνων X είναι η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, η λυχνία των ακτίνων X, γωνιόμετρο, απαριθμητής των κρούσεων και μονάδα μικροϋπολογιστή για καθοδήγηση του συστήματος και αξιολόγηση των καταγραφών.

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

Στη συνέχεια ο υποδοχέας τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασίμετρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός 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 τη σχέση (3.8).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3.8)$$

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 προσδιορισθεί 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 της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές αναλύσεις στις τέφρες του πυρηνόξυλου και ξύλου ελιάς που προέκυψαν από την καύση τους στους 800 και 900 °C. Αντίστοιχα, έγιναν ορυκτολογικές αναλύσεις στις τέφρες των δειγμάτων αυτών, στις ίδιες θερμοκρασίες, αφού είχε προηγηθεί η διεργασία της εκχύλισης, όπως αυτή περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 3.3, καθώς και στις τέφρες που προέκυψαν από τη καύση στους 800 °C των δειγμάτων που εμπλουτίστηκαν με πρόσθετα υλικά πριν από τη καύση τους, όπως περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 3.4.

Με αυτό τον τρόπο εξετάστηκε η συμβολή της θερμοκρασίας, της χρήσης πρόσθετων υλικών και της εκχύλισης στο σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων στη τέφρα.

Για τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης στα δείγματα βιομάζας τα οποία μελετήθηκαν στη παρούσα εργασία, οι συνθήκες λειτουργίας του περιθλασίμετρου ήταν :

- Τάση 35kV
- Ένταση 40mA
- Λυχνία ακτίνων X Cu ($K\alpha_{1+2}$)
- Ταχύτητα γωνιομέτρου 1°/sec

3.9 Δείκτες Επικαθήσεων, Επισκωριώσεων και Συσσωματώσεων.

Λόγω του ότι οι επικαθήσεις, οι επισκωριώσεις και οι συσσωματώσεις αποτελούν το μεγαλύτερο ίσως εμπόδιο στη χρήση της βιομάζας ως καύσιμη ύλη, έχει γίνει προσπάθεια να υπάρχει μία εκ των προτέρων πρόβλεψη της συμπεριφοράς του βιοκαυσίμου, ως προς τη συμβολή του σε τέτοιου είδους προβλήματα.

Στα πλαίσια αυτής της προσπάθειας έχουν γίνει πολλές μελέτες ανάπτυξης 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 επικαθήσεις, σκωρίες ή συσσωματώματα.

Δείκτες πρόβλεψης της συμπεριφοράς ενός βιοκαυσίμου αποτελούν ο δείκτης 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 επικαθήσεις (fouling), σε διάφορα μέρη του καυστήρα. Πρόκειται για τη μάζα των αλκαλίων που περιέχονται στη τέφρα του καυσίμου, εκφρασμένα όμως στη μάζα του, ανά μονάδα ενέργειας και εκφράζεται από την σχέση (3.8).

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

Η πιθανότητα εμφάνισης εναποθέσεων για $AI (TES) < 0.17 \text{ kg/GJ}$ είναι πολύ μικρή, η εμφάνιση εναποθέσεων θεωρείται πιθανής για $0.17 \text{ kg/GJ} < AI (TES) < 0.34 \text{ kg/GJ}$, ενώ είναι βέβαιη για τιμές του $AI (TES) > 0.34 \text{ kg/GJ}$ (Turn, 1997 - Dayton, 1999).

Μια άλλη έκφραση του ίδιου δείκτη αποτελεί ο λόγος των αλκαλίων προς το περιεχόμενο SiO_2 , όπως φαίνεται από τη σχέση (3.9).

$$AI (DOE) = \frac{(K_2O + Na_2O)}{SiO_2} \quad (3.9)$$

Η πιθανότητα εμφάνισης εναποθέσεων για AI (DOE)<1 είναι μικρή, ενώ για AI (DOE)>1 βέβαιη (Enestam, 2003)

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

Ο δείκτης $R_{b/a}$ αποτελεί επίσης δείκτη προσδιορισμού των επικαθίσεων - επισκωρώσεων μια και ο δείκτης AI θεωρείται ελλιπής (Jenkins, 1998), και εκφράζεται από τη σχέση (3.10).

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

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

Δείκτης συσσώρευσης (Bed Agglomeration Index).

Η τάση του καυσίμου να προκαλεί συσσωρεύσεις εκφράζεται ποσοτικά από τη σχέση (3.11).

$$BAI = \frac{\%Fe_2O_3}{\%K_2O + \%Na_2O} \quad (3.11)$$

Συσσωρεύσεις στην κλίνη δεν παρατηρούνται όταν ο δείκτης συσσώρευσης παίρνει τιμές μεγαλύτερες του 0.15 (Bapat, 1997).

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

4.1 Χημικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων

- Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση αρχικών δειγμάτων.

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

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	1.3	1.6	98.5

Πίνακας 4.1.2 Στοιχειακή ανάλυση (επί ξηρού) αρχικών δειγμάτων βιομάζας

Δείγμα	Τέφρα (%)	C (%)	H (%)	N (%)	O ¹ (%)	S (%)	A.Θ.Δ επί ξηρού (kcal/kg)	K.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	1.6	48.2	5.3	0.7	44.2	0.029	4563.1	4107.9

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

Όπως φαίνεται από τους παραπάνω πίνακες, τα ξύλα ελιάς έχουν τα μικρότερα ποσοστά τέφρας (1.6%), θείου (0.029%) και αζώτου (0.7%), σε σχέση με το πυρηνόξυλο (4.4%, 0.084% και 1.6%). Στον πίνακα με τη στοιχειακή ανάλυση παρατηρούμε ότι το πυρηνόξυλο το οποίο έχει το μεγαλύτερο ποσοστό τέφρας, έχει και το μεγαλύτερο ποσοστό σε ολικό άνθρακα και θερμογόνο δύναμη. Η συμπεριφορά αυτή πιθανόν να οφείλεται σε ύπαρξη ανόργανου άνθρακα, ο οποίος διασπάται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και καίγεται αποδίδοντας θερμότητα.

- Ορυκτολογική ανάλυση

Οι ορυκτολογικές φάσεις, που προσδιορίστηκαν κατά την ορυκτολογική ανάλυση, η οποία πραγματοποιήθηκε στις ιπτάμενες τέφρες που παρήχθησαν ύστερα από καύση των δειγμάτων βιομάζας στους 800 °C, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.3, ενώ τα αντίστοιχα ακτινοδιαγράμματα παρατίθενται στο Παράρτημα της εργασίας.

Πίνακας 4.1.3 Ορυκτολογική ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας η οποία προέκυψε από την καύση δειγμάτων βιομάζας στους 800°C

Ορυκτό \ Δείγμα	Πυρηνόξυλο	Ξύλα Ελιάς
Χαλαζίας (SiO ₂)	Δ	Δ
Ασβεστίτης (CaCO ₃)	Δ	Δ
Πορτλαντίτης (Ca(OH) ₂)		Ο
Αλβίτης (NaAlSiO ₃ O ₈)	Δ	Ο
Μοσχοβίτης (KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂)		Ο
Ανυδρίτης (CaSO ₄)	Δ	Ο
Άσβεστος (CaO)		Δ
Υδροξυαπατίτης (Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH))	Δ	
Δολομίτης (CaMg(CO ₃) ₂)		Δ
Γκαιτίτης (FeOOH)	Δ	
Μαχεμίτης (Fe ₂ O ₃)		Δ
Αιματίτης (Fe ₂ O ₃)	Δ	Δ
FeS		Δ
Αφθιταλίτης ((K,Na) ₃ Na(SO ₄) ₂)	Ο	
Αρκανίτης (K ₂ SO ₄)	Ο	
Περίκλαστο (MgO)	Ο	Ο
Δ: Υψηλή ένταση	Ο: Χαμηλή ένταση	Χ: Πολύ χαμηλή ένταση

Από την ορυκτολογική μελέτη των δειγμάτων βιομάζας φαίνεται ότι στην ιπτάμενη τέφρα, η οποία προκύπτει από την καύση των δειγμάτων στους 800 °C, περιέχεται χαλαζίας και ασβεστίτης. Σίδηρος παρατηρείται σε μικρές ποσότητες υπό μορφή αιματίτη (Hematite – Fe₂O₃) και γκαιτίτη (Goetite – FeOOH) στο πυρηνόξυλο,

και υπό μορφή μαχεμίτη (Mahemite – Fe_2O_3), αιματίτη (Hematite – Fe_2O_3) και θειούχου σιδήρου (FeS) στο ξύλο ελιάς.

Στην ιπτάμενη τέφρα του πυρηνόξυλου, αλκάλια παρατηρούνται σε ορυκτολογικές φάσεις υπό μορφή αλβίτη (albite – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), αφθιταλίτη (aphthitalite – $(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$), και αρκανίτη (K_2SO_4). Αντίστοιχα, στα ξύλα ελιάς οι ορυκτολογικές φάσεις που περιέχουν αλκάλια αποτελούνται από αλβίτη και μοσχοβίτη (muscovite – $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$).

Φωσφόρος ορυκτολογικά ανιχνεύτηκε μόνο στο πυρηνόξυλο με τη μορφή του υδρόξυαπατίτη (Hydroxylapatite – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$).

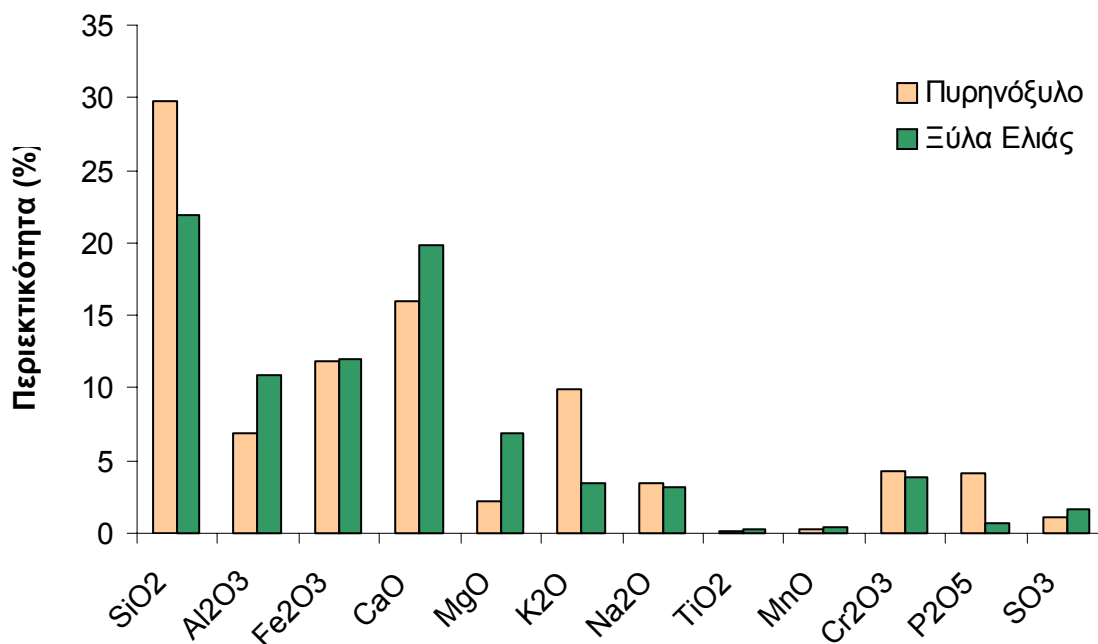
Πιστοποιήθηκαν και ορυκτολογικές φάσεις του ασβεστίου και του μαγνησίου με τη μορφή ανυδρίτη (CaSO_4), ασβέστου (CaO), δολομίτη ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) και περίκλαστου (MgO).

Εκτός από τις ιπτάμενες τέφρες 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 ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), το ακτινοδιάγραμμα της οποίας παρατίθεται στο παράρτημα της παρούσας διατριβής.

- Χημική ανάλυση

Η περιεκτικότητα στα κύρια οξείδια, στις ιπτάμενες τέφρες των δειγμάτων βιομάζας, που προέκυψαν ύστερα από καύση στους $800\text{ }^\circ\text{C}$, παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.1.1.

Στο διάγραμμα αυτό παρατηρείται ότι η τέφρα των δειγμάτων βιομάζας παρουσιάζει υψηλές περιεκτικότητες κυρίως σε SiO_2 , CaO , αλλά και σε Fe_2O_3 , K_2O , Al_2O_3 και Cr_2O_3 . Το πυρηνόξυλο έχει επίσης σημαντικό ποσοστό σε P_2O_5 , ενώ τα ξύλα ελιάς σε MgO .



Διάγραμμα 4.1.1 Περιεκτικότητα σε κύρια οξείδια στις ιπτάμενες τέφρες των δειγμάτων βιομάζας

Η διαφορά στις τιμές της περιεκτικότητας του P_2O_5 στα δύο δείγματα επιβεβαιώνεται και ορυκτολογικά, αφού στο πυρηνόξυλο ανιχνεύθηκε υδρόξυ απατίτης, ενώ στα ξύλα ελιάς δεν εντοπίστηκε κρυσταλλική φάση, η οποία να περιέχει φωσφόρο. Αντίστοιχα, επιβεβαιώνονται και οι διαφορές στις περιεκτικότητες σε MgO , όπου στα ξύλα ελιάς ανιχνεύθηκε περίκλαστο. Όσο αφορά στο K_2O , αν και στα δύο δείγματα ανιχνεύθηκαν ορυκτά που περιέχουν αλκάλια, στο πυρηνόξυλο το φαινόμενο ήταν εντονότερο.

Η σχετικά αυξημένη περιεκτικότητα σε χρώμιο δεν έχει οικολογική σπουδαιότητα, μια και η συμπεριφορά του χρωμίου στη τέφρα βιομάζας κατά την απόθεση είναι η ίδια με τη συμπεριφορά του όταν αυτό είναι δεσμευμένο στην αρχική μορφή της βιομάζας (Obernberger, 1998).

- Τάση για επικαθίσεις, επισκωριώσεις και συσσωματώσεις.

Στον Πίνακα 4.1.5 παρουσιάζονται οι δείκτες που αφορούν στη πρόβλεψη της συμπεριφοράς της σχηματιζόμενης ιπτάμενης τέφρας των δειγμάτων βιομάζας ως καύσιμα. Οι δείκτες αυτοί υπολογίστηκαν με βάση τις σχέσεις οι οποίες αναφέρονται στο υποκεφάλαιο 3.6.3.

Πίνακας 4.1.5 Προσδιορισμός δεικτών συμπεριφοράς δειγμάτων βιομάζας

Δείγμα	Λόγος βασικών προς όξινων οξειδίων	Δείκτης Αλκαλίων		Δείκτης συσσωμ/σης	Παρατηρήσεις
	R _{b/a}	AI (DOE)	AI (TES)	BAI	
Πυρηνόξυλο	1.18	0.45	0.28	0.88	Πιθανή τάση για εναποθέσεις (0.45<1), (0.17<0.28<0.34) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (0.88>0.15)
Ξύλα Ελιάς	1.37	0.30	0.05	1.85	Μικρή τάση για εναποθέσεις (0.30<1), (0.05<0.17) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (1.85>0.15)

Παρατηρούμε ότι και τα δύο δείγματα συμπεριφέρονται σχετικά καλά, όσο αφορά στις συσσωματώσεις και τις εναποθέσεις γενικότερα. Συγκρίνοντάς τα μεταξύ τους, όλοι οι δείκτες υποδηλώνουν ότι τα ξύλα ελιάς παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά.

4.2 Επίδραση της Θερμοκρασίας Λειτουργίας στη Συμπεριφορά της Τέφρας των Αρχικών Δειγμάτων.

4.2.1 Χημική και Ορυκτολογική Σύσταση

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας καύσης στη συμπεριφορά των δειγμάτων βιομάζας κατά τη θερμική τους αξιοποίηση, πραγματοποιήθηκαν χημική και ορυκτολογική ανάλυση στις ιπτάμενες τέφρες που προέκυψαν από τη καύση των δειγμάτων τόσο στους 800 °C όσο και στους 900 °C.

- Ορυκτολογική ανάλυση

Οι ορυκτολογικές φάσεις, που προσδιορίστηκαν κατά την ορυκτολογική ανάλυση στις ιπτάμενες τέφρες που παρήχθησαν ύστερα από καύση των δειγμάτων βιομάζας στους 800 °C και 900 °C παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.2.1 και 4.2.2.

Πίνακας 4.2.1 Ορυκτολογική ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας η οποία προέκυψε από την καύση πυρηνόξυλου στους 800 °C και 900 °C.

Ορυκτό	Πυρηνόξυλο	
	Τέφρα 800 °C	Τέφρα 900 °C
Χαλαζίας (SiO_2)	Δ	Δ
Ασβεστίτης (CaCO_3)	Δ	Δ
Αλβίτης ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	Δ	Δ
Ανυδρίτης (CaSO_4)	Δ	Δ
Άσβεστος (CaO)		Δ
Υδροξυαπατίτης ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)	Δ	X
Γκαιτίτης (FeOOH)	Δ	Δ
Αιματίτης (Fe_2O_3)	Δ	Δ
Αφθιταλίτης ($(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$)	O	
Αρκανίτης (K_2SO_4)	O	
Περίκλαστο (MgO)	O	X
Δ: Υψηλή ένταση	O: Χαμηλή ένταση	X: Πολύ χαμηλή ένταση

Πίνακας 4.2.2 Ορυκτολογική ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας η οποία προέκυψε από την καύση ξύλων ελιάς στους 800 °C και 900 °C.

Ορυκτό	Ξύλα ελιάς	
	Τέφρα 800 °C	Τέφρα 900 °C
Ασβεστίτης (CaCO_3)	Δ	Δ
Χαλαζία (SiO_2)	Δ	Δ
Δολομίτης ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)	Δ	
Αλβίτης ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	Ο	Δ
Ανυδρίτης (CaSO_4)	Ο	Ο
Άσβεστος (CaO)	Δ	Ο
Μαχεμίτης (Fe_2O_3)	Δ	Δ
FeS	Δ	Ο
Αιματίτης (Fe_2O_3)	Δ	Δ
Πορτλαντίτης ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	Ο	
Μοσχοβίτης ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$)	Ο	Ο
Περίκλαστο (MgO)	Ο	X
Δ: Υψηλή ένταση	Ο: Χαμηλή ένταση	X: Πολύ χαμηλή ένταση

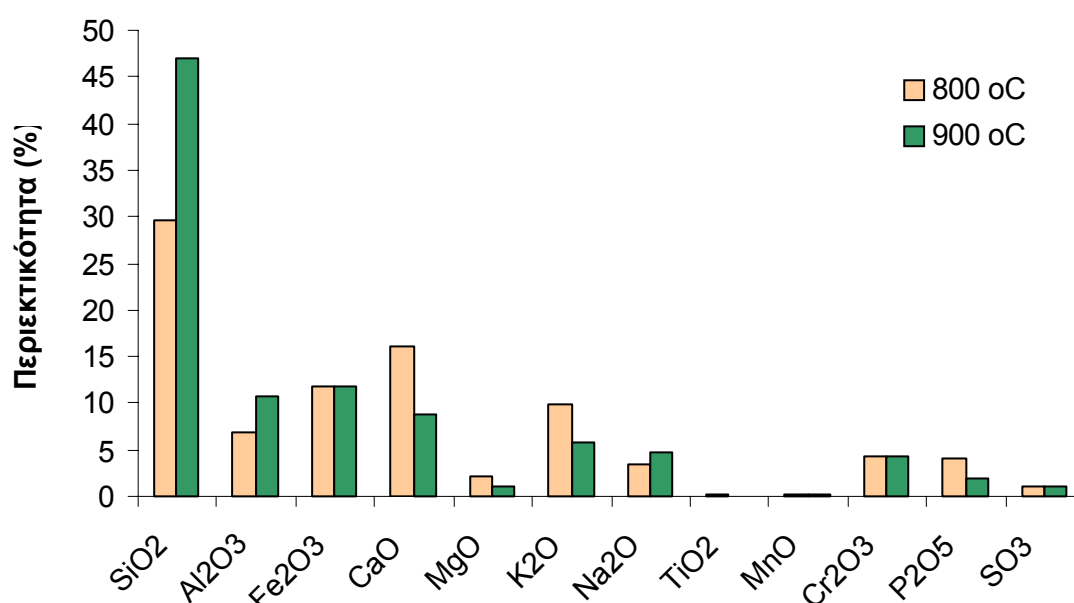
Όσο αφορά στο πυρηνόξυλο, παρατηρούμε ότι δεν υπάρχουν μεγάλες διαφορές στις ορυκτολογικές φάσεις. Η εμφάνιση άσβεστου (lime – CaO) στη τέφρα, η οποία παρήχθη στη μεγαλύτερη θερμοκρασία είναι αναμενόμενη, λόγω του ότι στη θερμοκρασία των 900 °C έχει ήδη αρχίσει η διάσπαση του ασβεστίτη (calcite – CaCO_3). Η απουσία αρκανίτη (K_2SO_4) και αφθιταλίτη ($(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$) στα δείγματα τέφρας που προέκυψαν από μεγαλύτερη θερμοκρασία καύσης είναι επίσης αναμενόμενη, δεδομένου ότι τα ορυκτά αυτά έχουν χαμηλότερη θερμοκρασία διάσπασης από τη θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων. Έτσι, ενώ ανιχνεύονται στη τέφρα που προέκυψε από τη καύση στους 800 °C σε μικρό ποσοστό, ανεβάζοντας τη θερμοκρασία καύσης στους 900 °C ολοκληρώνεται η διάσπασή τους και δεν ανιχνεύονται ορυκτολογικά.

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις των ξύλων ελιάς, επίσης δεν παρουσίασαν μεγάλες διαφορές. Η εμφάνιση πορτλαντίτη στην ιπτάμενη τέφρα των ξύλων ελιάς, η οποία παρήχθη ύστερα από καύση στους 800 °C οφείλεται στην δέσμευση υγρασίας από την άσβεστο μετά τη παραγωγή της τέφρας. Μια άλλη διαφορά ανάμεσα στις ορυκτολογικές αναλύσεις είναι ο εμπλουτισμός σε ορυκτά που περιέχουν μαγνήσιο

στις τέφρες που παρήχθησαν στους 800 °C. Η διαφορά αυτή πιστοποιείται και από τη χημική ανάλυση που ακολουθεί.

- Χημική ανάλυση

Η περιεκτικότητα στα κύρια οξείδια, τα οποία περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα του πυρηνόξυλου που προέκυψε ύστερα από καύση στους 800 °C και 900 °C, παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.2.1

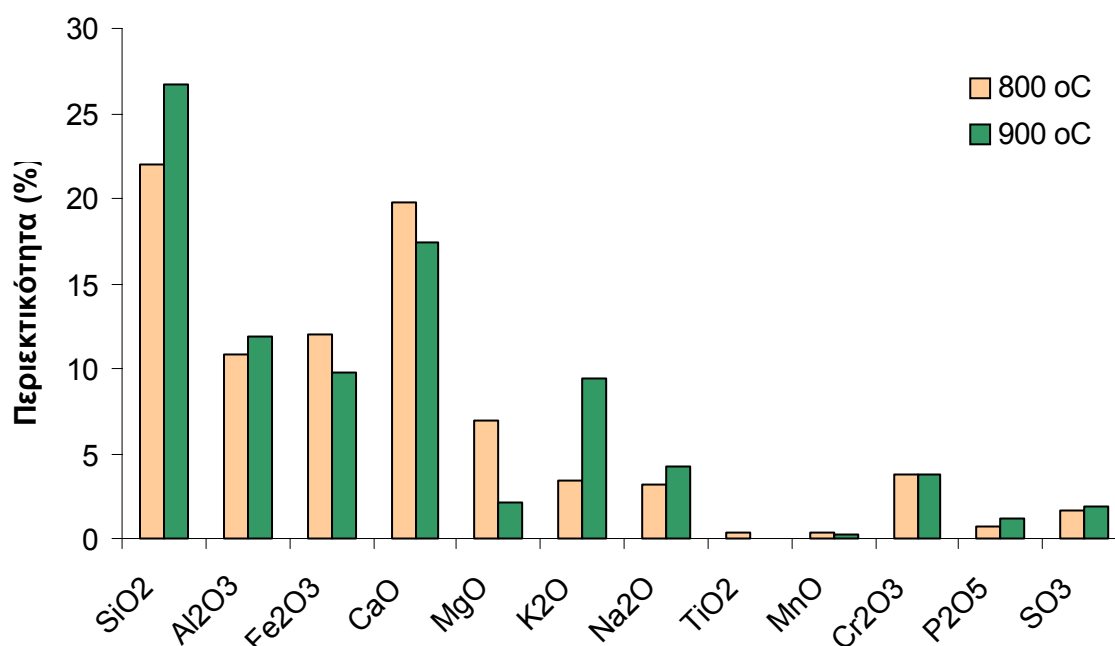


Διάγραμμα 4.2.1 Περιεκτικότητα στα κύρια οξείδια στην ιπτάμενη τέφρα του πυρηνόξυλου συναρτήσει της θερμοκρασίας καύσης

Από το Διάγραμμα 4.2.1 εντύπωση προκαλεί η μείωση των CaO και MgO με την αύξηση της θερμοκρασίας, δεδομένου ότι τα στοιχεία αυτά δεν είναι πτητικά. Μια πιθανή εξήγηση του φαινομένου αυτού είναι τα στοιχεία αυτά να βρίσκονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στη τέφρα του πυθμένα, όποτε στην ιπτάμενη τέφρα, η οποία και μελετήθηκε, να παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσής τους. Η μείωση των περιεκτικοτήτων του K₂O και P₂O₅ στην ιπτάμενη τέφρα, με την αύξηση της θερμοκρασίας, πιθανόν να οφείλεται στο σχηματισμό πτητικών ενώσεων καλίου και φωσφόρου, οι οποίες διέφυγαν από τον αντιδραστήρα ή είναι σχετική και οφείλεται στην αύξηση της περιεκτικότητας των άλλων οξειδίων στη τέφρα.

Η αύξηση της συγκέντρωσής ορισμένων οξειδίων συναρτήσει της θερμοκρασίας καύσης, όπως του SiO_2 , είναι σχετική και οφείλεται στη μείωση άλλων οξειδίων.

Αντίστοιχα, η περιεκτικότητα στα κύρια οξείδια, τα οποία περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα των ξύλων ελιάς που προέκυψε ύστερα από καύση στους 800°C και 900°C , παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.2.2



Διάγραμμα 4.2.2 Περιεκτικότητα στα κύρια οξείδια στην τέφρα των ξύλων ελιάς συναρτήσει της θερμοκρασίας

Η αύξηση της περιεκτικότητας του K_2O , του Na_2O και του P_2O_5 στα ξύλα ελιάς με την αύξηση της θερμοκρασίας οφείλεται στην πτητικότητα των ενώσεων που περιέχουν τα στοιχεία αυτά αυξάνοντας τη θερμοκρασία, με αποτέλεσμα να συγκεντρώνονται στη τέφρα του κυκλώνα. Όσον αφορά στις μεταβολές στις συγκεντρώσεις των υπολοίπων οξειδίων με τη θερμοκρασία, ισχύουν όσα προαναφέρθηκαν για την περίπτωση του πυρηνόξυλου.

Αξίζει να σημειωθεί η κατακράτηση ενώσεων K και Na στο κυκλώνα, οι οποίες όπως προαναφέρθηκε στο 2^ο κεφάλαιο είναι καταστροφικές για τον εξοπλισμό. Το γεγονός αυτό είναι θετικό για τη λειτουργία μονάδων παραγωγής ενέργειας, καθώς αυξάνεται η διάρκεια ζωής τμημάτων της μονάδας υψηλού κόστους (όπως τουρμπίνες), αλλά και ο χρόνος συντήρησης, με άμεσο αποτέλεσμα τη μείωση του κόστους.

4.2.2 Τάση για επικαθίσεις, επισκωριώσεις και συσσωματώσεις

Στους Πίνακες 4.2.3 και 4.2.4 παρατίθενται οι τιμές των δεικτών που αφορούν στη πρόβλεψη της συμπεριφοράς της σχηματιζόμενης ιπτάμενης τέφρας του πυρηνόξυλου και των ξύλων ελιάς αντίστοιχα, συναρτήσει της θερμοκρασίας καύσης.

Όσο αφορά στο πυρηνόξυλο, οι δείκτες υποδεικνύουν μια αρκετά καλή συμπεριφορά του καυσίμου ως προς την δημιουργία επικαθίσεων, επισκωριώσεων και συσσωματωμάτων. Μια άμεση σύγκριση των δεικτών παραμετρικά με τη θερμοκρασία υποδηλώνει καλύτερη συμπεριφορά της τέφρας σε υψηλότερη θερμοκρασία. Το γεγονός αυτό βέβαια δεν είναι σωστό, μια και η τέφρα συμπεριφέρεται γενικώς δυσμενέστερα σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Η αντίθεση αυτή δικαιολογείται με το ότι οι δείκτες εφαρμόστηκαν στην ιπτάμενη τέφρα, απο την οποία απουσιάζουν τα αλκάλια που εκλύθηκαν με την αύξηση της θερμοκρασίας, τα οποία, ως γνωστόν, στις συνθήκες που επικρατούν στους βιομηχανικούς λέβητες καύσης μπορούν να δημιουργήσουν ευτηκτικές ενώσεις, που σχετίζονται με προβλήματα επικαθίσεων, επισκωριώσεων και συσσωματώσεων.

Πίνακας 4.2. Προσδιορισμός δεικτών συμπεριφοράς δειγμάτος πυρηνόξυλου

Δείγμα	Λόγος βασικών προς όξινων οξειδίων	Δείκτης Αλκαλίων		Δείκτης συσσώμ/σης	Παρατηρήσεις
	R _{b/a}	AI (DOE)	AI (TES)	BAI	
Πυρηνόξυλο (Τέφρα 800°C)	1.18	0.45	0.28	0.88	Πιθανή τάση για εναποθέσεις (0.45<1), (0.17<0.28<0.34) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (0.88>0.15)
Πυρηνόξυλο (Τέφρα 900°C)	0.56	0.22	0.21	1.13	Πιθανή τάση για εναποθέσεις (0.22<1), (0.17<0.21<0.34) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (1.13>0.15)

Πίνακας 4.2.4 Προσδιορισμός δεικτών συμπεριφοράς δειγμάτων ξύλων ελιάς

Δείγμα	Λόγος βασικών προς όξινων οξειδίων	Δείκτης Αλκαλίων		Δείκτης συσσωμ/σης	Παρατηρήσεις
	R _{b/a}	AI (DOE)	AI (TES)	BAI	
Ξύλα Ελιάς (Τέφρα 800°C)	1.36	0.30	0.05	1.83	Μικρή τάση για εναποθέσεις (0.30<1), (0.05<0.17) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (1.83>0.15)
Ξύλα Ελιάς (Τέφρα 900°C)	1.11	0.51	0.11	0.72	Μικρή τάση για εναποθέσεις (0.51<1), (0.11<0.17) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (0.72>0.15)

Οι αντίστοιχοι δείκτες για τα ξύλα ελιάς, υποδηλώνουν ότι το καύσιμο αυτό δε θα παρουσιάσει προβλήματα κατά τη θερμική του αξιοποίηση. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται, όπως εξηγήθηκε παραπάνω, στην πτητικότητα των ενώσεων αλκαλίων στη τέφρα.

4.3 Επίδραση της Τεχνικής της Εκχύλισης στην Σύσταση της Ιπτάμενης Τέφρας

4.3.1 Χημική και ορυκτολογική σύσταση

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της διεργασίας της εκχύλισης στη συμπεριφορά των δειγμάτων βιομάζας κατά τη θερμική τους αξιοποίηση, πραγματοποιήθηκαν χημική και ορυκτολογική ανάλυση στην ιπτάμενη τέφρα που προέκυψε από τη καύση στους 800 °C και 900 °C τόσο των αρχικών, όσο και των εκχυλισμένων δειγμάτων.

- Ορυκτολογική ανάλυση

Οι ορυκτολογικές φάσεις στην ιπτάμενη τέφρα που προέκυψε από τη καύση του αρχικού, αλλά και του εκχυλισμένου πυρηνόξυλου στους 800 °C παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.1

Πίνακας 4.3.1 Ορυκτολογική ανάλυση τέφρας (800°C) πυρηνόξυλου

Ορυκτό	Πυρηνόξυλο	
	Μη εκχυλισμένο	Εκχυλισμένο
Χαλαζίας (SiO_2)	Δ	Δ
Ασβεστίτης (CaCO_3)	Δ	Δ
Αλβίτης ($\text{NaAlSiO}_3\text{O}_8$)	Δ	Δ
Ανυδρίτης (CaSO_4)	Δ	Δ
Υδροξυαπατίτης ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)	Δ	
Γκαιτίτης (FeOOH)	Δ	
Αιματίτης (Fe_2O_3)	Δ	Δ
Αφθιταλίτης ($(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$)	Ο	Δ
Αρκανίτης (K_2SO_4)	Ο	
Περίκλαστο (MgO)	Ο	
Δ: Υψηλή ένταση	Ο: Χαμηλή ένταση	Χ: Πολύ χαμηλή ένταση

Αντίστοιχα, οι ορυκτολογικές φάσεις της ιπτάμενης τέφρας που προέκυψε από τη καύση εκχυλισμένων και μη εκχυλισμένων ξύλων ελιάς στους 800 °C παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.2

Πίνακας 4.3.2 Ορυκτολογική ανάλυση τέφρας (800°C) ξύλων ελιάς

Ορυκτό	Ξύλα ελιάς	
	Μη εκχυλισμένο	Εκχυλισμένο
Ασβεστίτης (CaCO_3)	Δ	Δ
Χαλαζίας (SiO_2)	Δ	Δ
Δολομίτης ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)	Δ	
Αιματίτης (Fe_2O_3)	Δ	Δ
Άσβεστος (CaO)	Δ	Ο
Περίκλαστο (MgO)	Ο	
Μαχεμίτης (Fe_2O_3)	Δ	
FeS	Δ	
Πορτλαντίτης ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	Ο	
Μοσχοβίτης ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$)	Ο	
Αλβίτης ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	Ο	Δ
Ανυδρίτης (CaSO_4)	Ο	Ο
Δ: Υψηλή ένταση	Ο: Χαμηλή ένταση	Χ: Πολύ χαμηλή ένταση

Από τον Πίνακα 4.3.1 προκύπτει ότι η διεργασία της εκχύλισης στο αρχικό δείγμα πυρηνόξυλου προκαλεί αλλαγές στις ορυκτολογικές φάσεις της ιπτάμενης τέφρας, που προκύπτει από τη καύση του δείγματος στους 800 °C. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι στις ιπτάμενες τέφρες των εκχυλισμένων δειγμάτων απουσιάζουν κρυσταλλικές φάσεις οι οποίες περιέχουν κάλιο και φωσφόρο, όπως αρκανίτης (arcanite - K_2SO_4) και υδρόξυαπατίτης (Hydroxylapatite – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$). Το γεγονός αυτό εξηγείται με το ότι κατά τη διεργασία της εκχύλισης στο πυρηνόξυλο, απομακρύνεται μεγάλο ποσοστό των στοιχείων αυτών, λόγω υδατοδιαλυτότητάς τους, οπότε κατά το σχηματισμό της τέφρας με τη καύση δεν υπάρχει αρκετή ποσότητα για το σχηματισμό ορυκτών πλούσια στα στοιχεία αυτά.

Η διεργασία της εκχύλισης επηρεάζει επίσης την ορυκτολογία της ιπτάμενης τέφρας των ξύλων ελιάς. Έτσι, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.3.2 στα εκχυλισμένα ξύλα ελιάς παρατηρείται απουσία ορυκτολογικών φάσεων που περιέχουν σίδηρο ή μαγνήσιο, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τη χημική ανάλυση που ακολουθεί.

Οι ορυκτολογικές φάσεις στην ιπτάμενη τέφρα που προέκυψε από τη καύση του αρχικού, αλλά και του εκχυλισμένου πυρηνόξυλου στους 900 °C, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.3

Πίνακας 4.3.3 Ορυκτολογική ανάλυση τέφρας (900°C) πυρηνόξυλου

Ορυκτό	Πυρηνόξυλο	
	Μη εκχυλισμένο	Εκχυλισμένο
Χαλαζίας (SiO_2)	Δ	Δ
Ασβεστίτης (CaCO_3)	Δ	Δ
Αλβίτης ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	Δ	Δ
Ανυδρίτης (CaSO_4)	Δ	Δ
Ασβεστος (CaO)	Δ	Δ
Γκαϊτίτης (FeOOH)	Δ	Δ
Αιματίτης (Fe_2O_3)	Δ	Δ
Περίκλαστο (MgO)	X	
Υδροξυαπατίτης ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)	X	
Δ: Υψηλή ένταση	Ο: Χαμηλή ένταση	X: Πολύ χαμηλή ένταση

Από τον Πίνακα 4.3.3 παρατηρούμε ότι η εκχύλιση του πυρηνόξυλου δεν επιφέρει σημαντικές αλλαγές στις ορυκτολογικές φάσεις της ιπτάμενης τέφρας που προκύπτει από τη καύση του στους 900 °C.

Αντίστοιχα, οι ορυκτολογικές φάσεις της ιπτάμενης τέφρας, που προέκυψε από τη καύση εκχυλισμένων και μη εκχυλισμένων ξύλων ελιάς στους 900 °C, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.4

Από τον Πίνακα 4.3.4 παρατηρούμε ότι, από ορυκτολογικής άποψης, η διεργασία της εκχύλισης, εκτός από την απομάκρυνση του μοσχοβίτη, δεν επέφερε σημαντικές αλλαγές στις κρυσταλλικές φάσεις της ιπτάμενης τέφρας, που προέκυψε από τη καύση των ξύλων ελιάς στους 900 °C.

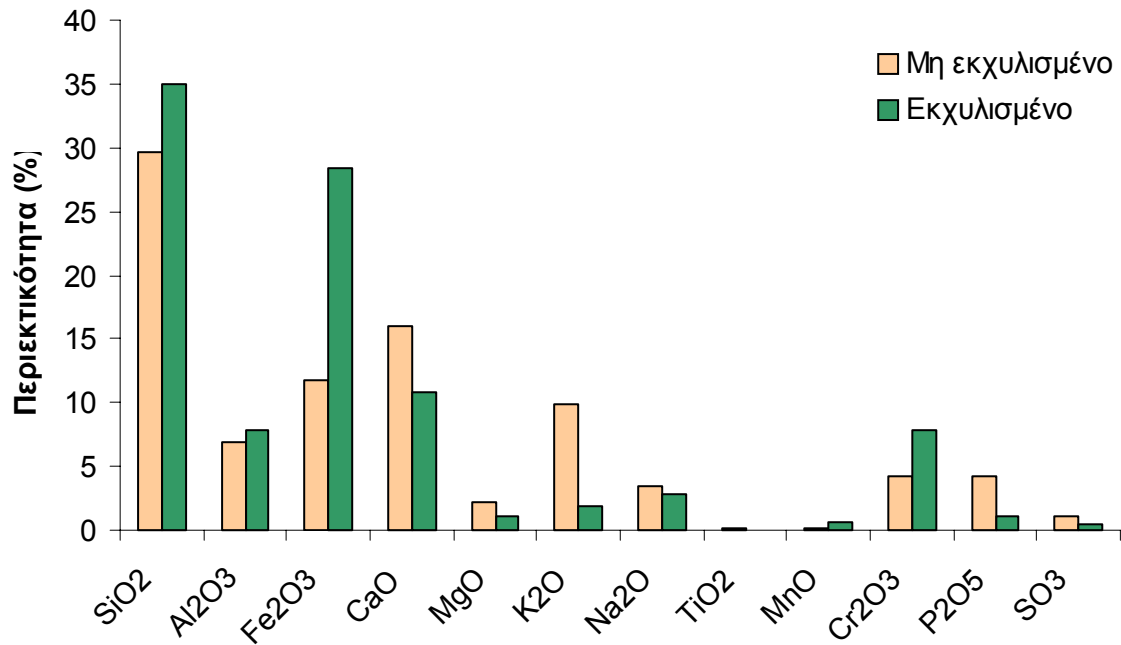
Πίνακας 4.3.4 Ορυκτολογική ανάλυση τεφράς (900°C) ξύλων ελιάς

Ορυκτό	Ξύλα ελιάς	
	Μη εκχυλισμένο	Εκχυλισμένο
Ασβεστίτης (CaCO_3)	Δ	Δ
Χαλαζία (SiO_2)	Δ	Δ
Αλβίτης ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	Δ	Δ
Αιματίτης (Fe_2O_3)	Δ	Δ
Ασβεστος (CaO)	Ο	Δ
Μαχεμίτης (Fe_2O_3)	Δ	Ο
Ανυδρίτης (CaSO_4)	Ο	Ο
Μοσχοβίτης ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$)	Ο	
Περίκλαστο (MgO)	Χ	Χ
Πορτλαντίτης ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)		Χ
FeS	Ο	Ο
Δ: Υψηλή ένταση	Ο: Χαμηλή ένταση	Χ: Πολύ χαμηλή ένταση

- Χημική ανάλυση

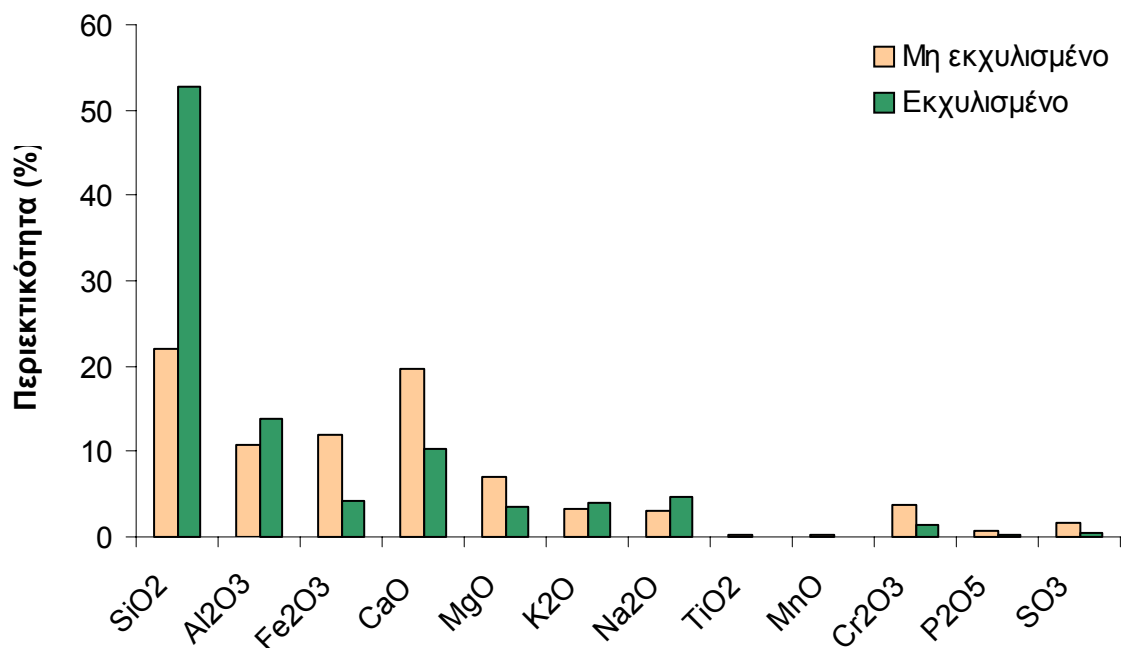
Η επίδραση της διεργασίας της εκχύλισης στη περιεκτικότητα σε κύρια οξείδια, στην ιπτάμενη τέφρα του πυρηνόξυλου που προέκυψε από καύση στους 800 °C, φαίνεται στο Διάγραμμα 4.3.1

Η μείωση σε αλκάλια και φωσφόρο, η οποία είχε ανιχνευθεί και στις αντίστοιχες ορυκτολογικές αναλύσεις, επιβεβαιώνεται και στη χημική ανάλυση, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.3.1. Η μείωση που παρατηρείται στο ασβέστιο και μαγνήσιο, πιθανόν να συνδέεται με μεγαλύτερη κατανομή των στοιχείων αυτών στη τέφρα του πυθμένα. Η φαινόμενη αύξηση των υπολοίπων στοιχείων είναι αποτέλεσμα της μείωσης των αλκαλίων, του φωσφόρου, του ασβεστίου και του μαγνησίου.



Διάγραμμα 4.3.1 Περιεκτικότητα σε κύρια οξείδια στην ιπτάμενη τέφρα εκχυλισμένου και μη εκχυλισμένου δείγματος πυρηνόξυλου.

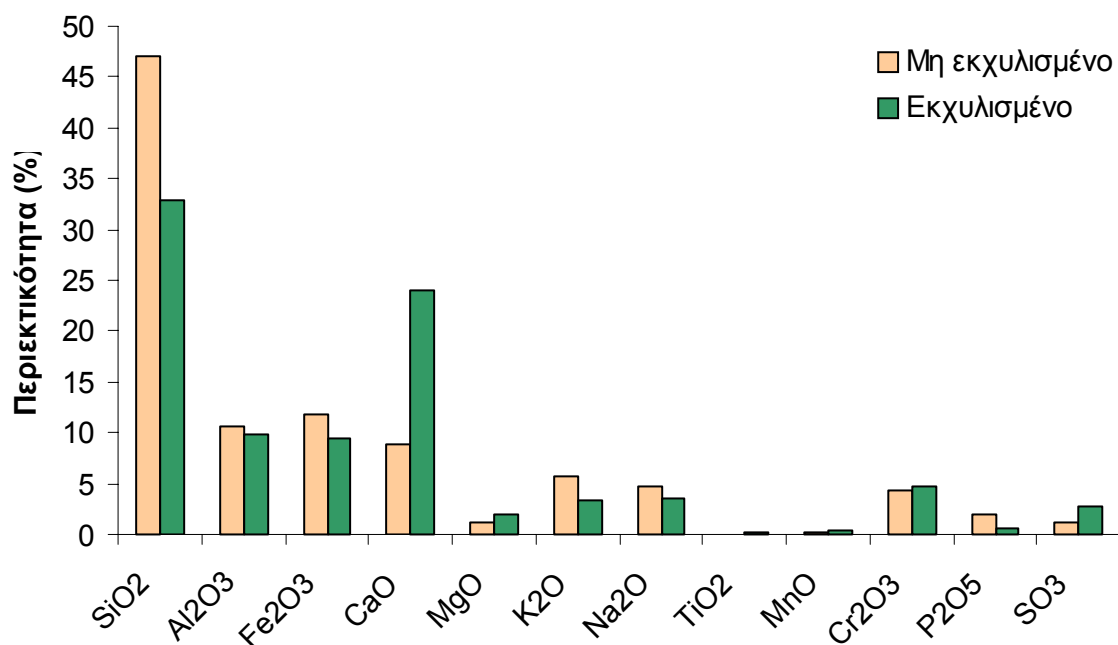
Η επίδραση της διαδικασίας της εκχύλισης στη περιεκτικότητα των κυρίων οξειδίων της ιπτάμενης τέφρας των ξύλων ελιάς, που προέκυψε από τη καύση τους στους 800 °C παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.3.2



Διάγραμμα 4.3.2 Περιεκτικότητα σε κύρια οξείδια στην ιπτάμενη τέφρα εκχυλισμένου και μη εκχυλισμένου δείγματος ξύλων ελιάς.

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.3.2, ως επίπτωση της διαδικασίας της εκχύλισης παρουσιάζεται η μείωση των CaO , Fe_2O_3 και MgO , το οποίο όμως τελικά δεν οφείλεται στην εκχύλιση, αλλά στην κατανομή των στοιχείων αυτών μεταξύ τέφρας πυθμένα και ιπτάμενης τέφρας. Η φαινόμενη αυτή μείωση επηρεάζει τις σχετικές τιμές όλων των στοιχείων, οπότε και δεν προκύπτει σαφής εικόνα σχετικά με την επίδρασή της στη μείωση των περιεχόμενων αλκαλίων στην ιπτάμενη τέφρα.

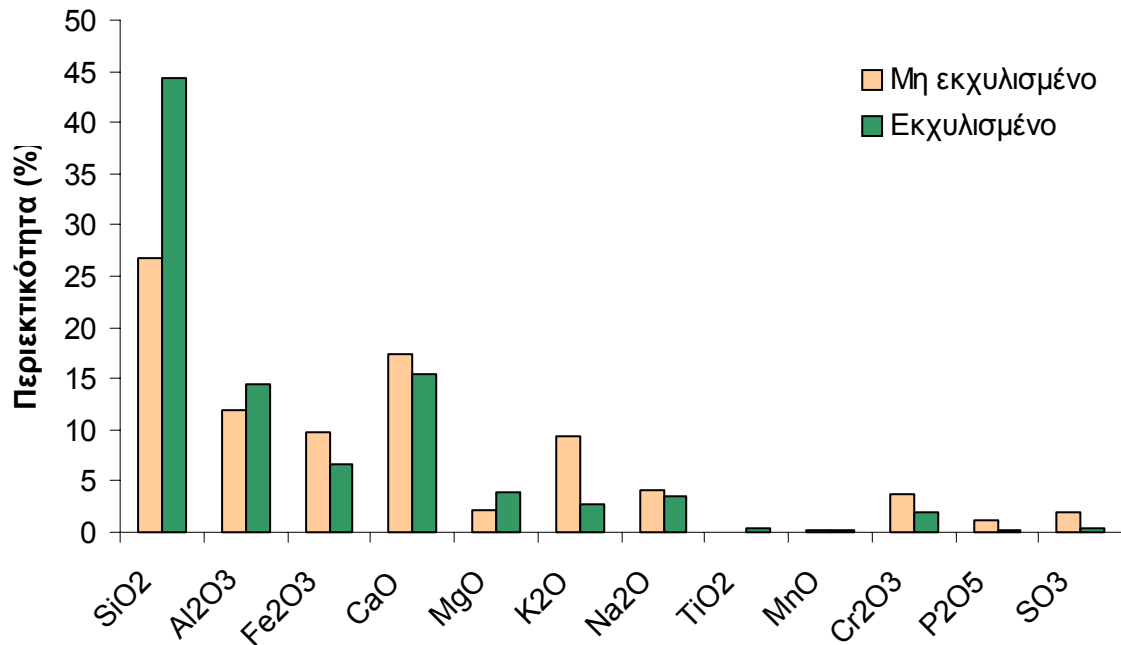
Η συμβολή της διεργασίας της εκχύλισης μελετήθηκε επίσης για θερμοκρασία καύσης $900\text{ }^\circ\text{C}$. Η διαμόρφωση των κύριων οξειδίων της ιπτάμενης τέφρας, που προήλθε από τη καύση του πυρηνόξυλου στους $900\text{ }^\circ\text{C}$, φαίνεται στο Διάγραμμα 4.3.3.



Διάγραμμα 4.3.3 Περιεκτικότητα σε κύρια οξείδια στην ιπτάμενη τέφρα εκχυλισμένου και μη εκχυλισμένου δείγματος πυρηνόξυλου

Από το Διάγραμμα 4.3.3 παρατηρούμε μείωση των αλκαλίων και του φωσφόρου, γεγονός το οποίο αντικατοπτρίζεται και στις αντίστοιχες ορυκτολογικές αναλύσεις ως απώλεια ορυκτών που περιέχουν τα στοιχεία αυτά (αρκανίτης, υδροξυαπατίτης). Η μείωση του πυριτίου προφανώς οφείλεται σε κατανομή του στη τέφρα του πυθμένα και η σχετική αύξηση των λοιπών στοιχείων είναι αποτέλεσμα της μείωσης των αλκαλίων, φωσφόρου και πυριτίου.

Στο Διάγραμμα 4.3.4 φαίνεται η διαμόρφωση των κύριων οξειδίων της ιπτάμενης τέφρας που προήλθε από τη καύση ξύλων ελιάς στους $900\text{ }^\circ\text{C}$.



Διάγραμμα 4.3.4 Περιεκτικότητα σε κύρια οξείδια στην ιπτάμενη τέφρα εκχυλισμένου και μη εκχυλισμένου δείγματος ξύλων ελιάς

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 4.3.4 και συνδυάζοντάς το με την ορυκτολογία των δειγμάτων, παρατηρούμε ότι η εκχύλιση προκάλεσε μείωση του περιεχόμενου καλίου. Η μείωση του σιδήρου και του ασβεστίου πιθανότατα να οφείλεται στη κατανομή των στοιχείων αυτών στη τέφρα του πυθμένα, ενώ η σχετική αύξηση των λοιπών στοιχείων οφείλεται στην μείωση σιδήρου, αλκαλίων και ασβεστίου.

4.3.2 Τάση για Επικαθίσεις, Επισκωριώσεις και Συσσωματώσεις

Η επίδραση της εκχύλισης στις τιμές των δεικτών συμπεριφοράς του πυρηνόξυλου κατά τη καύση του στους 800 °C και 900 °C φαίνεται στον Πίνακα 4.3.5.

Πίνακας 4.3.5 Προσδιορισμός Δεικτών Συμπεριφοράς της ιπτάμενης τέφρας που προέκυψε από καύση πυρηνόξυλου στους 800 °C και 900 °C.

Δείγμα	Λόγος βασικών προς όξινων οξειδίων	Δείκτης Αλκαλίων		Δείκτης συσσώμ/σης	Παρατηρήσεις
	R _{b/a}	AI (DOE)	AI (TES)	BAI	
Πυρηνόξυλο (Τέφρα 800°C)	1.18	0.45	0.28	0.88	Πιθανή τάση για εναποθέσεις (0.45<1), (0.17<0.28<0.34) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (0.88>0.15)
Εκχυλισμένο πυρηνόξυλο (Τέφρα 800°C)	1.05	0.14	0.10	5.90	Μικρή τάση για εναποθέσεις (0.14<1), (0.10<0.17) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (5.90>0.15)
Πυρηνόξυλο (Τέφρα 900°C)	0.56	0.22	0.21	1.13	Πιθανή τάση για εναποθέσεις (0.22<1), (0.17<0.21<0.34) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (1.13>0.15)
Εκχυλισμένο πυρηνόξυλο (Τέφρα 900°C)	0.98	0.21	0.14	1.42	Μικρή τάση για εναποθέσεις (0.21<1), (0.14<0.17) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (1.42>0.15)

Στον Πίνακα 4.3.5 φαίνεται η καταλυτική επίδραση της εκχύλισης στη μείωση της τάσης του πυρηνόξυλου να δημιουργεί επικαθίσεις, επισκωριώσεις και συσσωματώματα. Η επίδραση αυτή εκφράζεται με την αλλαγή των τιμών όλων των δεικτών που αφορούν στα εκχυλισμένα δείγματα ανεξάρτητα της θερμοκρασίας καύσης. Οι τιμές των δεικτών, που προέκυψαν για τα εκχυλισμένα δείγματα, όπως περιγράφηκαν στο υποκεφάλαιο 3.6.3, υποδηλώνουν καλύτερη συμπεριφορά του εκχυλισμένου πυρηνόξυλου κατά τη καύση.

Αντίστοιχα, η επίδραση της εκχύλισης στις τιμές των δεικτών συμπεριφοράς των ξύλων ελιάς κατά τη καύση τους στους 800 °C και 900 °C φαίνεται στον Πίνακα 4.3.6.

Πίνακας 4.3.6 Προσδιορισμός Δεικτών Συμπεριφοράς της ιπτάμενης τέφρας που προέκυψε από καύση ξύλων ελιάς στους 800 °C και 900 °C.

Δείγμα	Λόγος βασικών προς όξινων οξειδίων	Δείκτης Αλκαλίων		Δείκτης συσσωμ/σης	Παρατηρήσεις
	R _{b/a}	AI (DOE)	AI (TES)	BAI	
Ξύλα Ελιάς (Τέφρα 800°C)	1.37	0.30	0.05	1.85	Μικρή τάση για εναποθέσεις (0.30<1), (0.05<0.17) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (1.85>0.15)
Εκχυλισμένα Ξύλα Ελιάς (Τέφρα 800°C)	0.40	0.17	0.07	0.48	Μικρή τάση για εναποθέσεις (0.17<1), (0.07<0.17) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (0.48>0.15)
Ξύλα Ελιάς (Τέφρα 900°C)	1.11	0.51	0.11	0.73	Μικρή τάση για εναποθέσεις (0.51<1), (0.11<0.17) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (0.73>0.15)
Εκχυλισμένα Ξύλα Ελιάς (Τέφρα 900°C)	0.55	0.14	0.05	1.07	Μικρή τάση για εναποθέσεις (0.14<1), (0.05<0.17) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (1.07>0.15)

Στον Πίνακα 4.3.6 φαίνεται ότι η εκχύλιση έχει θετική επίδραση και στα ξύλα ελιάς, όσο αφορά στη τάση τους να σχηματίζουν επικαθίσεις, επισκωριώσεις και εναποθέσεις. Το φαινόμενο αυτό γίνεται φανερό από τις τιμές που προσδιορίστηκαν σε όλους τους δείκτες του πίνακα για τα εκχυλισμένα δείγματα. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί ο δείκτης συσσωρεύσεων (BAI) για τη τέφρα των εκχυλισμένων ξύλων ελιάς που προέκυψε κατά τη καύση τους στους 800 °C, ο οποίος μειώθηκε. Σημειώνεται όμως ότι και σε αυτή τη περίπτωση ο δείκτης έχει τιμή πολύ μεγαλύτερη του ορίου (BAI>0.15) σχηματισμού συσσωματώσεων.

4.4 Ο ρόλος των προσθετικών υλικών στην Σύσταση της Ιπτάμενης Τέφρας

4.4.1 Χημική και ορυκτολογική σύσταση

Προκειμένου να μελετηθεί ο ρόλος των προσθετικών υλικών στη συμπεριφορά των δειγμάτων βιομάζας κατά τη θερμική τους αξιοποίηση, πραγματοποιήθηκαν χημικές και ορυκτολογικές ανάλυσεις στην ιπτάμενη τέφρα που προέκυψε από τη καύση των αρχικών δειγμάτων στους 800 °C, καθώς και των δειγμάτων, τα οποία είχαν αναμειχθεί με πρόσθετα υλικά.

- Ορυκτολογική ανάλυση

Οι ορυκτολογικές φάσεις στην ιπτάμενη τέφρα που προέκυψε από τη καύση του αρχικού δείγματος πυρηνόξυλου, αλλά και δειγμάτων πυρηνόξυλου με διάφορα πρόσθετα υλικά, στους 800 °C, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.1.

Από τον Πίνακα 4.4.1 παρατηρούμε ότι η ανάμιξη με πρόσθετα υλικά επέφερε κάποιες αλλαγές στην ορυκτολογική σύνθεση της παραγόμενης τέφρας. Συγκεκριμένα, όταν χρησιμοποιήθηκε ως πρόσθετο γυψίτης, οι ορυκτολογικές αλλαγές εστιάζονται στην απουσία ορυκτών που περιέχουν αλκάλια και θείο, όπως ο αφθιταλίτης, ο αρκανίτης και ο ανυδρίτης, αντίστοιχα. Το πιθανότερο είναι μεγάλο ποσοστό των στοιχείων αυτών να κατακρατήθηκε με τη βοήθεια του γυψίτη στην τέφρα του πυθμένα, υπό μορφή ενώσεων υψηλού σημείου τήξης και να αφαιρέθηκαν τελικά μαζί με αυτή. Παρόμοια συμπεριφορά σε τέφρα βιοκαυσίμων έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία (Ryabov, 2003). Η εμφάνιση φαιρχιλντίτη ($K_2Ca(CO_3)_2$) πιθανότατα οφείλεται στην απελευθέρωση K_2O , από τα ορυκτά που περιέχουν αλκάλια και την αντίδρασή του με τον ασβεστίτη μέσα στη κλίνη (Coda 2001), ενώ η απουσία περίκλαστου από την ορυκτολογική ανάλυση πιστοποιείται και από τη χημική ανάλυση που ακολουθεί, γεγονός που υποδηλώνει ότι μέρος του MgO κατακρατήθηκε μέσα στη κλίνη.

Στη περίπτωση του βερμικουλίτη, η εμφάνιση του μοσχοβίτη οφείλεται στο ότι μέρος του υλικού της κλίνης, το οποίο περιέχει μοσχοβίτη, λόγω τριβής, παρασύρθηκε μαζί με την ιπτάμενη τέφρα στον κυκλώνα. Η απουσία του αφθιταλίτη και του ανυδρίτη εξηγούνται όπως και στη περίπτωση του γυψίτη, ενώ παρατηρείται επίσης και μέρος του προσθέτου ως έχει στη τέφρα του κυκλώνα, το οποίο

πιθανότατα λόγω ψιλής κοκκομετρίας παρασύρθηκε από τον αέρα μαζί με την ιπτάμενη τέφρα. Τέλος, χαρακτηριστική είναι η δημιουργία τάλκης, στις συνθήκες του πειράματος και στη περίπτωση σχεδόν όλων των περιπτώσεων που χρησιμοποιήθηκαν πρόσθετα και αυτό έχει επιβεβαιωθεί και από άλλους ερευνητές (Vuthaluru, 2001).

Πίνακας 4.4.1 Ορυκτολογική ανάλυση τεφράς (800°C) πυρηνόξυλου

Ορυκτό	Πυρηνόξυλο					
	Αρχικό δείγμα	+5% Gibbsite	+5% Vermiculite	+5% Chlinochlor	+5% Ankerite	+5% Kaolinite
Χαλαζίας	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
Ασβεστίτης	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
Αλβίτης	Δ	Δ	Δ	Δ	Ο	
Μοσχοβίτης			Δ			
Ανυδρίτης	Δ			Δ	Ο	
Υδροξυαπατίτης	Δ	Χ	Δ	Χ		Ο
Γκαιτίτης	Δ					Ο
Αιματίτης	Δ	Δ	Ο	Δ	Ο	Ο
Αφθιταλίτης	Ο					
Αρκανίτης	Ο		Ο	Ο		
Φαιρχιλντίτης		Χ		Χ	Χ	Ο
Βερμικουλίτης			Δ			
Κλिनοχλώριο				Δ		
Άσβεστος					Δ	Ο
Καολινίτης						Δ
Τάλκης			Ο	Δ	Χ	Ο
Περίκλαστο	Ο		Δ	Δ	Δ	Ο

Δ: Υψηλή ένταση

Ο: Μέση ένταση

Χ: Χαμηλή ένταση

Όσο αφορά στο κλινόχλωρο, οι διαφορές με το αρχικό δείγμα εντοπίζονται στην απουσία αφθιταλίτη και την εμφάνιση φαιρχιλντίτη, κλινόχλωριου και τάλκη. Οι διαφορές αυτές δικαιολογούνται όπως και παραπάνω.

Με προσθήκη ανκερίτη, παρατηρείται και πάλι η απουσία ορυκτών που περιέχουν αλκάλια, καθώς και η εμφάνιση φαιρχιλντίτη και τάλκη. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το ότι δεν ανιχνεύθηκε καθόλου ανκερίτης στην ιπτάμενη τέφρα, γεγονός που υποδηλώνει είτε ότι το πρόσθετο διασπάστηκε εξολοκλήρου στον αντιδραστήρα (είναι το μοναδικό ανθρακικό πρόσθετο), ή ότι μέρος του προσθέτου διέφυγε της κλίνης και του κυκλώνα λόγω πολύ ψιλής κοκκομετρίας. Η πρώτη περίπτωση φαίνεται να είναι πιο πιθανή, δεδομένου ότι όπως έχει βρεθεί και από άλλους ερευνητές (Barat, 1997) και επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης, ο ανκερίτης αντιδρά με τέφρα βασικού χαρακτήρα, σχηματίζοντας άλλες ενώσεις.

Τέλος, στη περίπτωση του καολινίτη, παρατηρείται επίσης απουσία αρκανίτη, αφθιταλίτη και ανυδρίτη, μεταφορά καολινίτη στη τέφρα του κυκλώνα, καθώς και εμφάνιση τάλκη. Η δέσμευση των αλκαλίων από τον καολινίτη στην τέφρα του κυκλώνα έχει πιστοποιηθεί και σε προηγούμενες μελέτες (Coda, 2001).

Αντίστοιχα, οι ορυκτολογικές φάσεις στην ιπτάμενη τέφρα που προέκυψε από τη καύση του αρχικού δείγματος ξύλων ελιάς, αλλά και δειγμάτων ξύλων ελιάς με διάφορα πρόσθετα υλικά στους 800 °C, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.2

Από τον Πίνακα 4.4.2 παρατηρούμε ότι όπως και στη περίπτωση του πυρηνόξυλου, η χρήση πρόσθετων υλικών επιφέρει κάποιες ορυκτολογικές αλλαγές στη τέφρα που συλλέχθηκε στο κυκλώνα. Συγκεκριμένα, με χρήση γυψίτη, οι αλλαγές οι οποίες παρατηρούνται εστιάζονται στην απουσία κάποιων ενώσεων σιδήρου, γεγονός το οποίο υποδηλώνει την κατακράτησή τους στη τέφρα του πυθμένα, κάτι το οποίο έχει παρατηρηθεί στη βιβλιογραφία (Ryabov, 2001). Η απουσία μοσχοβίτη, ορυκτό που εμφανίζεται στο αρχικό δείγμα, οφείλεται στο ότι στο συγκεκριμένο πείραμα δεν παρασύρθηκε από τον αέρα ψιλόκοκκο αδρανές υλικό της κλίνης στον κυκλώνα. Τα ίχνη φαιρχιλντίτη πιθανότατα οφείλονται σε σχηματισμό του στη κλίνη από τα περιεχόμενα στο καύσιμο αλκάλια και ασβεστίτη και τη μεταφορά του στο κυκλώνα, ενώ η απουσία ανυδρίτη δικαιολογείται όπως και στη περίπτωση του πυρηνόξυλου. Ο νορντστραδίτης ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) προήλθε από τη θερμική διάσπαση του προσθέτου ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Με χρήση βερμικουλίτη, παρατηρείται επίσης, όπως και στη περίπτωση του γυψίτη απουσία κυρίως ενώσεων σιδήρου και ανυδρίτη. Επίσης μέρος του προσθέτου

συναντάται ως έχει στην ιπτάμενη τέφρα, όπως και στη περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο πυρηνόξυλο.

Με προσθήκη κλινόχλωρου, συναντούνται και πάλι φαινόμενα εμφάνισης του προσθέτου στην ιπτάμενη τέφρα, όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, ενώ εντύπωση προκαλεί το ότι δεν εντοπίστηκαν κυρίως ενώσεις ασβεστίου, οι οποίες πιθανότατα κατακρατήθηκαν στην τέφρα του πυθμένα.

Πίνακας 4.4.2 Ορυκτολογική ανάλυση τεφράς (800°C) ξύλων ελιάς

Ορυκτό	Αρχικό δείγμα	Ξύλα ελιάς				
		+5% Gibbsite	+5% Vermiculite	+5% Chlinochlor	+5% Ankerite	+5% Kaolinite
Ασβεστίτης	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
Δολομίτης	Δ	Ο	Δ		Δ	Δ
Χαλαζίας	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
Αιματίτης	Δ	Ο		Δ		Ο
Άσβεστος	Δ	Δ			Ο	Χ
Περίκλαστο	Ο	Χ	Ο	Ο	Δ	
Μαχαιμίτης	Δ		Δ	Ο		Χ
Θειούχος σίδηρος	Δ					
Μοσχοβίτης	Ο		Δ			
Πορτλαντίτης	Ο	Ο	Δ			
κλινόχλωριο				Δ		
Φαιρχιλντίτης		Χ			Χ	
Αλβίτης	Ο	Ο			Ο	Χ
Ανυδρίτης	Ο			Δ		Χ
Νορσντστρανδίτης		Δ				
Καολινίτης						Χ
Βερμικουλίτης			Χ			

Δ: Υψηλή ένταση

Ο: Μέση ένταση

Χ: Χαμηλή ένταση

Στη περίπτωση του ανκερίτη, το ενδιαφέρον εστιάζεται στην απουσία ορυκτών σιδήρου, στην εμφάνιση φαιρχιλντίτη και την απουσία ανυδρίτη, φαινόμενα τα οποία συναντήθηκαν και με χρήση άλλων προσθέτων και σχολιάστηκαν παραπάνω. Αξίζει να σημειωθεί ότι, όπως και στη περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο πυρηνόξυλο, ο ανκερίτης δεν ανιχνεύθηκε στην ιπτάμενη τέφρα.

Ο καολινίτης δεν επηρέασε ιδιαίτερα την ορυκτολογία της ιπτάμενης τέφρας και οι όποιες αλλαγές εστιάζονται στην εμφάνιση καολινίτη, που παρασύρθηκε στην τέφρα του κυκλώνα και στην απουσία περίκλαστου, η οποία πιστοποιείται και από τη χημική ανάλυση που ακολουθεί.

- Χημική ανάλυση

Η επίδραση των πρόσθετων υλικών στη περιεκτικότητα σε κύρια οξείδια στην ιπτάμενη τέφρα του πυρηνόξυλου, που προέκυψε από καύση στους 800 °C, φαίνεται στο Διάγραμμα 4.4.1, οι τιμές του οποίου δίδονται στον Πίνακα 4.4.3.

Αντίστοιχα, η επίδραση των πρόσθετων υλικών στη περιεκτικότητα σε κύρια οξείδια στην ιπτάμενη τέφρα των ξύλων ελιάς, που προέκυψε από καύση στους 800 °C, φαίνεται στο Διάγραμμα 4.4.2, οι τιμές του οποίου δίδονται στον Πίνακα 4.4.4.

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα συμπεραίνεται μια ομοιόμορφη ποιοτικά συμπεριφορά όσο αφορά στις μεταβολές των κύριων οξειδίων και στα δύο δείγματα που μελετήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα και όσο αφορά στο πυρηνόξυλο, και στη περίπτωση που προστέθηκε καολινίτης, οι μεταβολές εστιάζονται στη μεγάλη αύξηση της περιεκτικότητας σε πυρίτιο και αργίλιο στην ιπτάμενη τέφρα. Η μεταβολή αυτή δικαιολογείται από το γεγονός ότι μέρος του καολινίτη ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$) πέρασε αυτούσιο στη τέφρα του κυκλώνα, εμπλουτίζοντας την σε αυτά τα στοιχεία. Επιπλέον, σύμφωνα και με άλλες μελέτες (Vuthaluru, 2001-Coda, 2001), με χρήση καολινίτη ως πρόσθετο, το πυρίτιο και το αργίλιο παρουσιάζουν μια εκλεκτικότητα ως προς την ιπτάμενη τέφρα. Εμφανής είναι και η μείωση της περιεκτικότητας του σιδήρου, πιστοποιώντας τις ορυκτολογικές αναλύσεις και ενισχύοντας την υπόθεση ότι κατακρατείται στη τέφρα του πυθμένα. Η μείωση της περιεκτικότητας σε αλκάλια (K, Na) πιστοποιεί την έλλειψη αλκαλικών ενώσεων στην ορυκτολογική ανάλυση, ενώ η μεγάλη μείωση της περιεκτικότητας σε ασβέστιο σχεδόν σε όλα τα δείγματα δηλώνει την κατακράτησή του στον πυθμένα. Οι

αυξομειώσεις στις περιεκτικότητες των υπολοίπων στοιχείων είναι μάλλον σχετικές των μεταβολών των στοιχείων που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Από το Διάγραμμα 4.4.1, όσο αφορά στο κλινόχλωρο, παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητας σε αργίλιο και μείωση σε σίδηρο, μεταβολές οι οποίες δικαιολογούνται όπως και παραπάνω. Η αύξηση της τιμής του μαγνησίου οφείλεται στην εμφάνιση πρόσθετου και τάλκη στην ιπτάμενη τέφρα, ενώ και εδώ πιστοποιείται η απουσία αλκαλικών ορυκτών από την ορυκτολογική ανάλυση και ενισχύεται η άποψη περί κατακράτησης ασβεστίου στη τέφρα του πυθμένα.

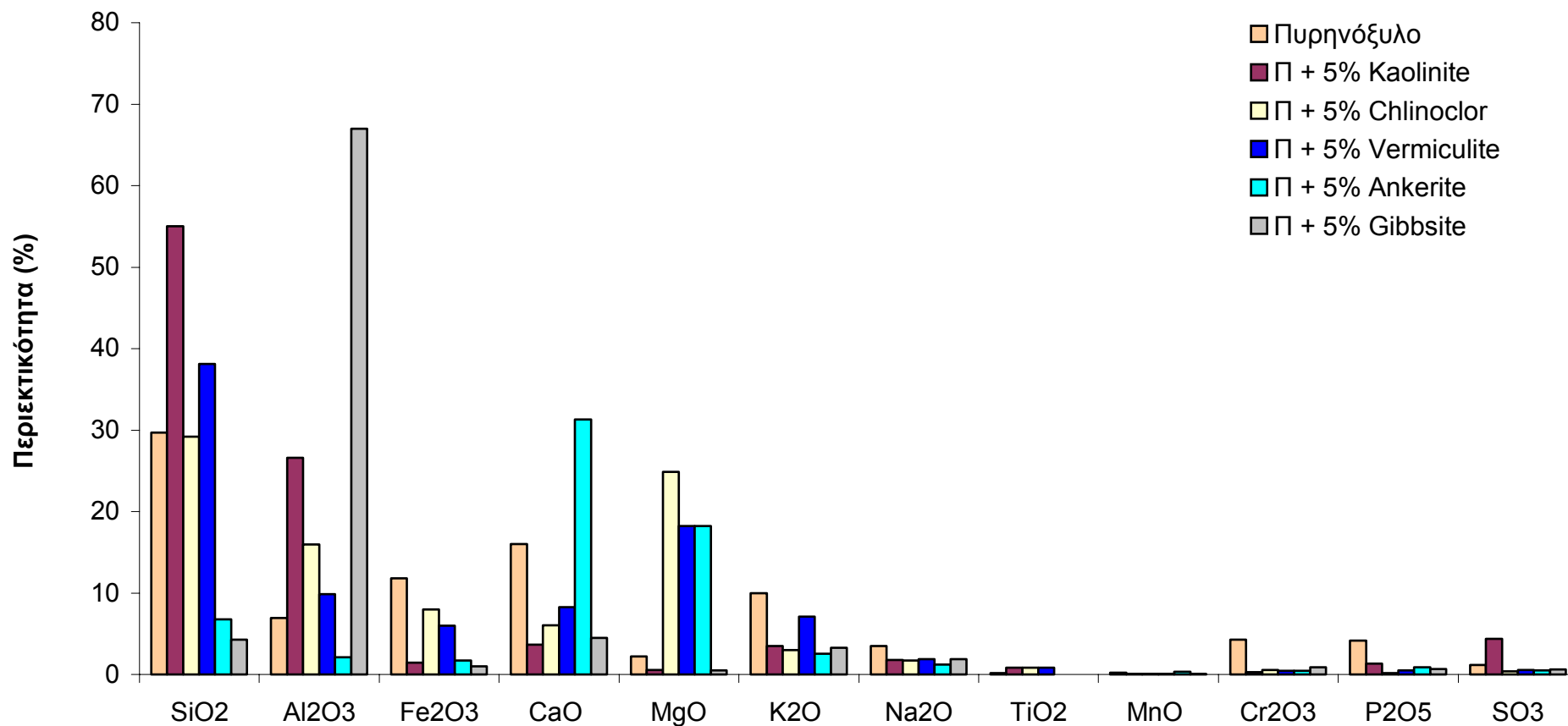
Με χρήση βερμικουλίτη ως πρόσθετο, παρατηρείται παρόμοια εικόνα με αξιοσημείωτη τη μεγάλη αύξηση της περιεκτικότητας του MgO , γεγονός που υποδηλώνει, σύμφωνα και με την ορυκτολογική ανάλυση, ότι μεγάλο μέρος του προσθέτου πέρασε στην ιπτάμενη τέφρα, εμπλουτίζοντας την με αυτό τον τρόπο σε μαγνήσιο.

Χρησιμοποιώντας ως πρόσθετο ανκερίτη παρατηρείται μια διαφορετική εικόνα στη χημική ανάλυση. Έτσι, η περιεκτικότητα του πυριτίου και του αργιλίου στην ιπτάμενη τέφρα μειώθηκε, ενώ τόσο του ασβεστίου, όσο και του μαγνησίου αυξήθηκαν, λόγω της παρουσίας φαιρχιλντίτη και τάλκη όπως έδειξε και η ορυκτολογική ανάλυση, ο ανκερίτης, φαίνεται ότι διασπάστηκε στη κλίνη και αντέδρασε με ανόργανες ενώσεις. Η συμπεριφορά τόσο του σιδήρου όσο και των αλκαλίων δικαιολογείται όπως και με τη χρήση των προσθέτων που προαναφέρθηκαν.

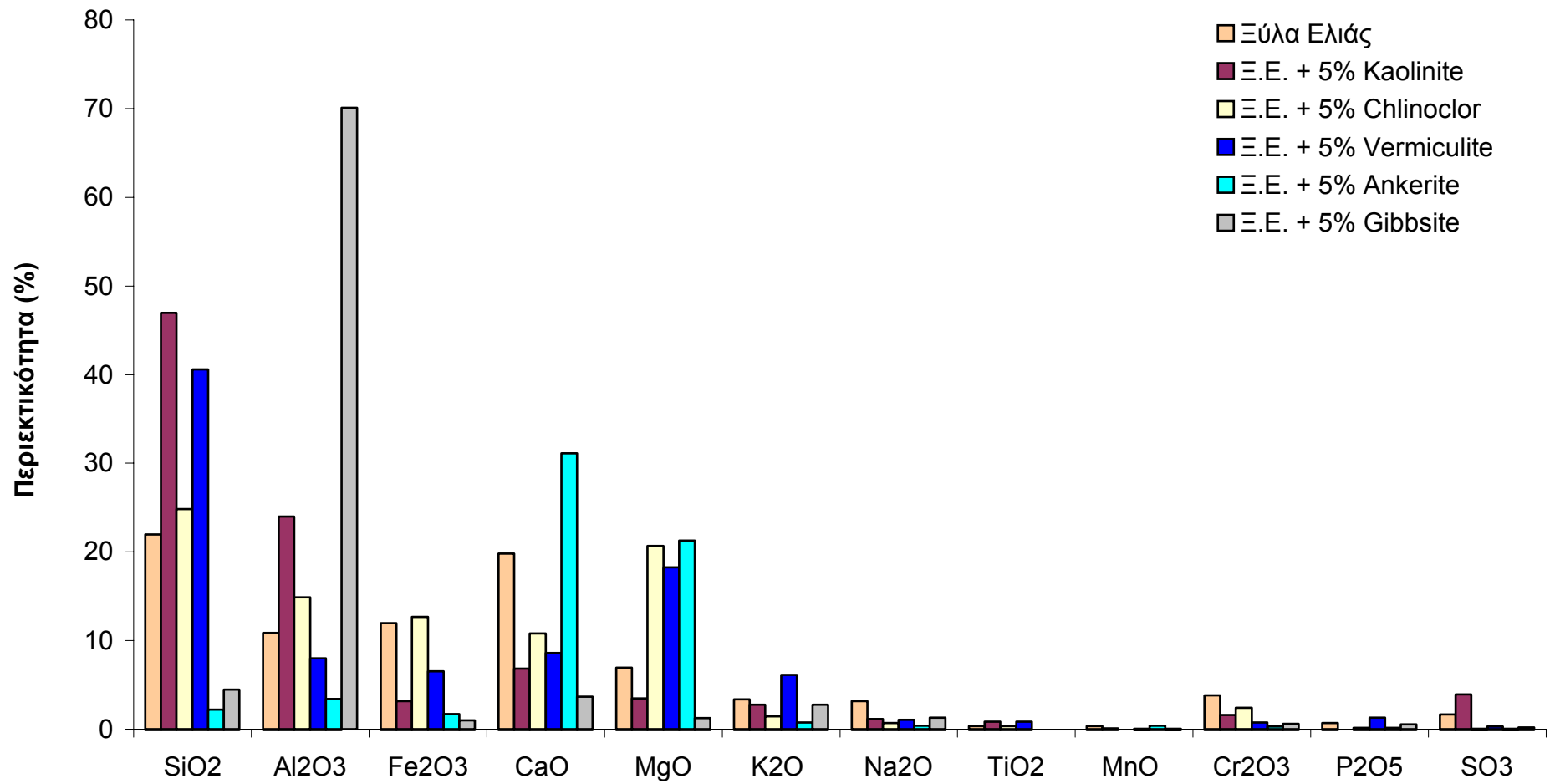
Τέλος, στη περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε ως πρόσθετο γυψίτης, είναι εμφανής η μεγάλη αύξηση της περιεκτικότητας σε αργίλιο, όπως έχει επιβεβαιωθεί και βιβλιογραφικά (coda, 2001). Η μείωση στις περιεκτικότητες του σιδήρου και των αλκαλίων συμφωνεί με την ορυκτολογική ανάλυση, ενώ και σε αυτή τη περίπτωση το ασβέστιο και το μαγνήσιο φαίνεται να κατακρατήθηκε στη τέφρα του πυθμένα.

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 4.4.2 σε συνδυασμό με τον Πίνακα 4.4.4, φαίνεται ότι χρησιμοποιώντας ως πρόσθετο καολινίτη σε καύσιμο ξύλο ελιάς, οι αλλαγές στη χημεία της ιπτάμενης τέφρας που προκύπτει ύστερα από καύση στους 800 °C εστιάζονται, όπως και στη περίπτωση του πυρηνόξυλου, σε αύξηση της περιεκτικότητας σε αργίλιο και πυρίτιο, με ταυτόχρονη μείωση της περιεκτικότητας σε σίδηρο και ασβέστιο. Οι αιτίες που οδηγούν στις μεταβολές αυτές συζητήθηκαν παραπάνω.

Με χρήση κλινόχλωρου, η συμπεριφορά στη χημεία της ιπτάμενης τέφρας είναι ίδια με την περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο πυρηνόξυλο, με εξαίρεση το σίδηρο, όπου η συγκέντρωσή του δε μειώθηκε. Η διαφορά αυτή είναι πιθανόν να συνδέεται με την ύπαρξη περισσότερης ποσότητας προσθέτου, ως έχει, στην ιπτάμενη τέφρα με άμεση επίπτωση την αύξηση της περιεκτικότητας σε σίδηρο.



Διάγραμμα 4.4.1 Περιεκτικότητα σε κύρια οξείδια στην ιπτάμενη τέφρα πυρηνόξυλου και σε μίγματα αυτού με πρόσθετα.



Διάγραμμα 4.4.2 Περιεκτικότητα σε κύρια οξείδια στην ιπτάμενη τέφρα ξύλου ελιάς και σε μίγματα αυτού με πρόσθετα.

Πίνακας 4.4.3 Περιεκτικότητα σε κύρια οξείδια στην ιπτάμενη τέφρα πυρηνόξυλου και σε μίγματα αυτού με πρόσθετα.

Δείγμα	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃
Πυρηνόξυλο	29.7	7	11.8	16	2.2	10	3.5	0.2	0.23	4.3	4.2	1.2
Π + 5% Kaolinite	55	26.6	1.4	3.7	0.6	3.5	1.8	0.9	0.03	0.3	1.3	4.4
Π + 5% Chlinoclor	29.2	16	8	6	24.9	3	1.7	0.9	0.08	0.6	0.2	0.4
Π + 5% Vermiculite	38.1	9.9	6	8.3	18.3	7.1	1.9	0.9	0.05	0.5	0.5	0.6
Π + 5% Ankerite	6.8	2.1	1.7	31.3	18.3	2.5	1.2	0	0.32	0.5	0.9	0.5
Π + 5% Gibbsite	4.3	67	1	4.5	0.5	3.3	1.9	0	0.05	0.9	0.7	0.6

Πίνακας 4.4.4 Περιεκτικότητα σε κύρια οξείδια στην ιπτάμενη τέφρα ξύλου ελιάς και σε μίγματα αυτού με πρόσθετα.

Δείγμα	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃
Ξύλα Ελιάς	22	10.9	12	19.8	7	3.4	3.2	0.3	0.35	3.8	0.7	1.7
Ξ.Ε. + 5% Kaolinite	47	24	3.2	6.9	3.5	2.8	1.2	0.9	0.1	1.6	0.0	3.9
Ξ.Ε. + 5% Chlinoclor	24.9	14.9	12.7	10.8	20.7	1.5	0.7	0.3	0.01	2.4	0.2	0.0
Ξ.Ε. + 5% Vermiculite	40.6	8	6.5	8.6	18.3	6.2	1.1	0.9	0.06	0.7	1.3	0.3
Ξ.Ε. + 5% Ankerite	2.2	3.4	1.7	31.1	21.3	0.7	0.4	0	0.4	0.3	0.2	0.1
Ξ.Ε. + 5% Gibbsite	4.5	70.1	1	3.7	1.3	2.8	1.3	0	0.03	0.6	0.6	0.2

Χρησιμοποιώντας ως πρόσθετο βερμικουλίτη, ανκερίτη και γυψίτη, η συμπεριφορά στη χημεία της ιπτάμενης τέφρας είναι όμοια με την περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο πυρηνόξυλο και τα όποια σχόλια παρατίθενται παραπάνω.

4.4.2 Τάση για Επικαθίσεις, Επισκωριώσεις και Συσσωματώσεις

Η επίδραση των πρόσθετων υλικών στις τιμές των δεικτών συμπεριφοράς του δείγματος πυρηνόξυλου κατά τη καύση τους στους 800 °C, φαίνεται στον Πίνακα 4.4.5.

Παρατηρώντας τις τιμές του Πίνακα 4.4.5, ως γενική παρατήρηση προκύπτει ότι η τέφρα πυρηνόξυλου, που προέκυψε ύστερα από καύση του στους 800 °C, παρουσιάζει καλή συμπεριφορά ως προς τον σχηματισμό επικαθίσεων, επισκωριώσεων και συσσωματωμάτων, η οποία βελτιώνεται με τη χρήση των προσθέτων που μελετήθηκαν. Σύμφωνα και με τις αναφορές άλλων ερευνητών (Bhattacharya, 2003-Olofsson, 2002), έχει αναφερθεί ότι με την χρήση προσθετικών υλικών που περιέχουν αργίλιο, σίδηρο και μαγνήσιο αποφεύγεται η δημιουργία συσσωματώσεων στη κλίνη. Ειδικότερα, η προσθήκη καολινίτη στο πυρηνόξυλο δείχνει να βελτιώνει δραματικά τη συμπεριφορά του καυσίμου, όσο αφορά στο σχηματισμό επικαθίσεων, επισκωριώσεων και συσσωματωμάτων, αφού τόσο οι δείκτες αλκαλίων, όσο και ο λόγος βασικών προς όξινων οξειδίων μειώνονται κατά πολύ, καθιστώντας το καύσιμο ιδιαίτερα ασφαλές κατά την ενεργειακή του εκμετάλλευση. Ο δείκτης συσσωμάτωσης, αν και συγκριτικά με το αρχικό καύσιμο υποδηλώνει χειρότερη συμπεριφορά, είναι αρκετά μεγαλύτερος της οριακής τιμής, κάτω της οποίας το καύσιμο ευνοεί τον σχηματισμό συσσωματωμάτων.

Η προσθήκη κλινοχλωρίτη διαμορφώνει επίσης μια σαφώς καλύτερη εικόνα της συμπεριφοράς της τέφρας του καυσίμου κατά την ενεργειακή του αξιοποίηση, εμφανίζοντας μάλιστα τη καλύτερη τιμή για τον δείκτη συσσωμάτωσης μεταξύ των πέντε προσθέτων που μελετήθηκαν.

Με χρήση βερμικουλίτη, αν και οι τιμές που προκύπτουν από τους δείκτες βελτιώθηκαν, το καύσιμο δείχνει να εξακολουθεί να έχει πιθανή τάση σχηματισμού εναποθέσεων, χωρίς όμως οι τιμές των δεικτών να υπερβαίνουν τα όρια.

Η χρήση ανκερίτη δείχνει να βελτιώνει τη συμπεριφορά της τέφρας στο τομέα που μελετάται, επιδεικνύοντας όμως την χειρότερη τιμή του λόγου βασικών προς όξινων οξειδίων μεταξύ των προτύπων που μελετήθηκαν.

Τέλος, η προσθήκη γυψίτη δεν δείχνει να ωφελεί ιδιαίτερα τη συμπεριφορά του καυσίμου ως προς τον σχηματισμό εναποθέσεων και συσσωματωμάτων, τουλάχιστον όπως υποδηλώνουν οι δείκτες που χρησιμοποιούνται στη παρούσα διατριβή.

Πίνακας 4.4.5 Προσδιορισμός Δεικτών Συμπεριφοράς της ιπτάμενης τέφρας που προέκυψε από καύση πυρηνόξυλου στους 800 °C.

Δείγμα	Λόγος βασικών προς όξινων οξειδίων	Δείκτης Αλκαλίων		Δείκτης συσσωμ/σης	Παρατηρήσεις
	R _{b/a}	AI (DOE)	AI (TES)	BAI	
Πυρηνόξυλο	1.18	0.45	0.28	0.88	Πιθανή τάση για εναποθέσεις. (0.45<1), (0.17<0.28<0.34) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (0.88>0.15)
Πυρηνόξυλο + καολινίτης	0.13	0.10	0.11	0.27	Μικρή τάση για εναποθέσεις. (0.10<1), (0.11<0.17) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (0.27>0.15)
Πυρηνόξυλο + κλινοχλωρίτης	0.95	0.16	0.10	1.70	Μικρή τάση για εναποθέσεις. (0.16<1), (0.10<0.17) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (1.70>0.15)
Πυρηνόξυλο + βερμικουλίτης	0.85	0.24	0.18	0.67	Πιθανή τάση για εναποθέσεις. (0.24<1), (0.17<0.18<0.34) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (0.67>0.15)
Πυρηνόξυλο + ανκερίτης	6.20	0.55	0.08	0.46	Μικρή τάση για εναποθέσεις. (0.55<1), (0.08<0.17) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (0.46>0.15)
Πυρηνόξυλο + γυψίτης	0.16	1.20	0.11	0.20	Πιθανή τάση για εναποθέσεις. (1.20>1), (0.17<0.11<0.34) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (0.20>0.15)

Αντίστοιχα, η επίδραση των πρόσθετων υλικών στις τιμές των δεικτών συμπεριφοράς του δείγματος ξύλων ελιάς κατά τη καύση τους στους 800 °C, φαίνεται στον Πίνακα 4.4.6.

Οι τιμές οι οποίες υπολογίζονται από τους δείκτες για τα ξύλα ελιάς, με τη χρήση προσθέτου στο καύσιμο, δείχνουν επίσης μια βελτίωση της τάσης του καυσίμου ως προς τον σχηματισμό εναποθέσεων και συσσωματωμάτων.

Πίνακας 4.4.6 Προσδιορισμός Δεικτών Συμπεριφοράς της ιπτάμενης τέφρας που προέκυψε από καύση ξύλων ελιάς στους 800 °C.

Δείγμα	Λόγος βασικών προς όξινων οξειδίων	Δείκτης Αλκαλίων		Δείκτης συσσωμ/σης	Παρατηρήσεις
	R _{b/a}	AI (DOE)	AI (TES)	BAI	
Ξύλα Ελιάς	1.36	0.30	0.05	1.83	Μικρή τάση για εναποθέσεις. (0.30<1), (0.05<0.17) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (1.83>0.15)
Ξύλα Ελιάς + καολινίτης	0.24	0.08	0.03	0.80	Μικρή τάση για εναποθέσεις. (0.08<1), (0.03<0.17) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (0.80>0.15)
Ξύλα Ελιάς + κλινοχλωρίτης	1.16	0.09	0.02	5.83	Μικρή τάση για εναποθέσεις. (0.09<1), (0.02<0.17) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (5.83>0.15)
Ξύλα Ελιάς + βερμικουλίτης	0.82	0.18	0.06	0.90	Μικρή τάση για εναποθέσεις. (0.18<1), (0.06<0.17) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (0.90>0.15)
Ξύλα Ελιάς + ανκερίτης	9.83	0.52	0.01	1.50	Μικρή τάση για εναποθέσεις. (0.52<1), (0.01<0.17) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (1.50>0.15)
Ξύλα Ελιάς + γυψίτης	0.13	0.91	0.03	0.25	Μικρή τάση για εναποθέσεις. (0.91<1), (0.03<0.17) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (0.25>0.15)

Με προσθήκη καολινίτη στο καύσιμο, οι δείκτες που αφορούν στο σχηματισμό εναποθέσεων υποδηλώνουν πολύ καλύτερη συμπεριφορά της τέφρας από εκείνη χωρίς τη χρήση προσθέτων. Όσο αφορά στο δείκτη συσσωμάτωσης, όπως και στη περίπτωση του πυρηνόξυλου, αν και η μεταβολή της τιμής του δείκτη υποδηλώνει χειρότερη συμπεριφορά, παραμένει αρκετά μακριά του ορίου, πέρα του οποίου η τέφρα παρουσιάζει τάσεις για σχηματισμό συσσωματωμάτων.

Η προσθήκη κλινοχλωρίτη, όπως και στη περίπτωση του πυρηνόξυλου, βελτιώνει τη συμπεριφορά του καυσίμου, παρουσιάζοντας τη καλύτερη τιμή για το δείκτη συσσωμάτωσης από τα πέντε πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν.

Η χρήση βερμικουλίτη επηρέασε αρνητικά τη συμπεριφορά της τέφρας στο σχηματισμό εναποθέσεων και συσσωματωμάτων σε σχέση με το αρχικό καύσιμο, καθιστώντας την επιλογή του λιγότερο πιθανή έναντι των άλλων πρόσθετων.

Η προσθήκη ανκερίτη, όπως και στη περίπτωση του πυρηνόξυλου, δείχνει να βελτιώνει τη συμπεριφορά της τέφρας, λαμβάνοντας όμως τη χειρότερη τιμή για το λόγο βασικών προς όξινων οξειδίων. Λόγω της υπερβολικής αύξησης της τιμής του δείκτη αυτού με χρήση του συγκεκριμένου προσθέτου, η οποία πειραματικά δεν επιβεβαιώθηκε, το πιθανότερο είναι ο συγκεκριμένος δείκτης να μη είναι κατάλληλος για το χαρακτηρισμό ενός καυσίμου με προσθήκη του συγκεκριμένου προσθέτου.

Παρόμοια συμπεριφορά με το πυρηνόξυλο, υπέδειξε η χρήση γυψίτη χρησιμοποιώντας ως καύσιμο ξύλο ελιάς, έτσι ο χαρακτήρας του καυσίμου δεν παρουσίασε θετική μεταβολή σε σχέση με το αρχικό καύσιμο.

Συμπερασματικά, ο καολινίτης, ο κλινοχλωρίτης και ο ανκερίτης δείχνουν, σύμφωνα με τους δείκτες, να είναι τα καταλληλότερα πρόσθετα, ανεξάρτητα με το καύσιμο με το οποίο χρησιμοποιήθηκαν. Ο καολινίτης να παρουσιάζει πιο ομοιόμορφη συμπεριφορά του καυσίμου ως προς τον σχηματισμό επικαθίσεων, επισκωριώσεων και συσσωματωμάτων

4.5 Σύγκριση Αποτελεσμάτων με τα Αντίστοιχα κατά τα Πρότυπα ASTM.

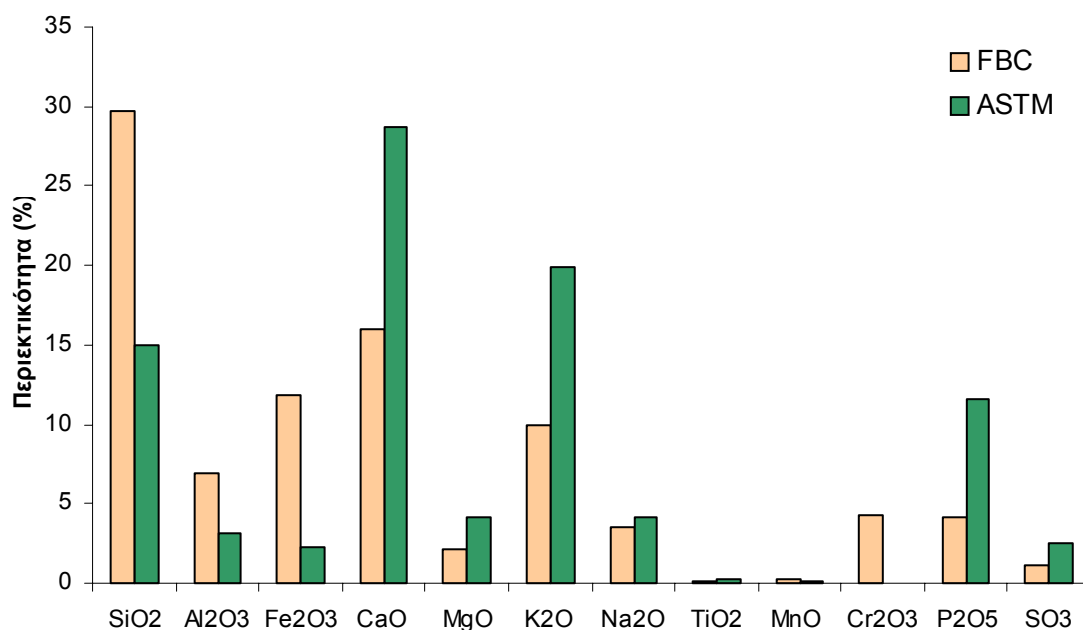
Της παρούσας εργασίας έχει προηγηθεί διπλωματική εργασία (Ζωγράφος, 2001), μέρος της οποίας πραγματεύεται το ίδιο θέμα, με τη διαφορά ότι η απαιτούμενη τέφρα για τη διεξαγωγή των πειραμάτων παρήχθη κατά τα πρότυπα ASTM με χρήση εργαστηριακού κλιβάνου υψηλών θερμοκρασιών και όχι με τη χρήση αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης. Κρίθηκε σκόπιμο μια σύγκριση των αποτελεσμάτων, με σκοπό τη πιστοποίηση ασφαλούς ή μη προσέγγισης συμπερασμάτων που αφορούν στη ρευστοποιημένη κλίνη, με χρήση προτύπων μεθόδων.

Η σύγκριση θα πραγματοποιηθεί σε χημικές αναλύσεις σε τέφρα δειγμάτων πυρηνόξυλου και ξύλων ελιάς, που παρήχθη σε θερμοκρασία 780 °C, καθώς και στα αποτελέσματα που αφορούν όσο αφορά στη συμπεριφορά της τέφρας για δημιουργία επικαθίσεων, επισκωριώσεων και συσσωματώσεων, με χρήση εμπειρικών δεικτών.

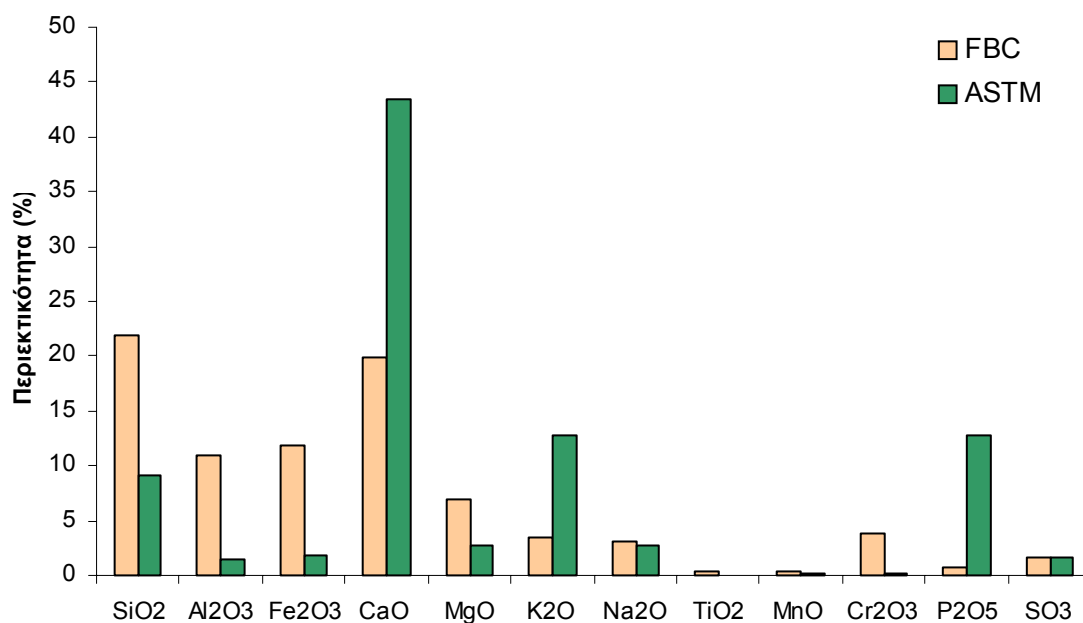
4.5.1 Χημική Σύσταση

Η περιεκτικότητα στα κύρια οξείδια, τα οποία περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα του πυρηνόξυλου που προέκυψε ύστερα από καύση στους 800 °C, καθώς και στην τέφρα που προέκυψε κατά τα πρότυπα ASTM στην ίδια θερμοκρασία, παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.5.1

Αντίστοιχα, η περιεκτικότητα στα κύρια οξείδια, τα οποία περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα των ξύλων ελιάς που προέκυψε ύστερα από καύση στους 800 °C, καθώς και στην τέφρα που προέκυψε κατά τα πρότυπα ASTM στην ίδια θερμοκρασία, παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.5.2



Διάγραμμα 4.5.1 Περιεκτικότητα στα κύρια οξείδια στην ιπτάμενη τέφρα και της τέφρας που παράχθηκε κατά τα πρότυπα ASTM δείγματος πυρηνόξυλου.



Διάγραμμα 4.5.2 Περιεκτικότητα στα κύρια οξείδια στην ιπτάμενη τέφρα και της τέφρας που παράχθηκε κατά τα πρότυπα ASTM δείγματος ξύλων ελιάς.

Όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα και στα δύο δείγματα που μελετήθηκαν οι διαφορές στη χημική ανάλυση είχαν τον ίδιο χαρακτήρα. Έτσι, παρατηρείται ότι η ιπτάμενη τέφρα ή οποία συλλέχθηκε από το κυκλώνα της κλίνης είναι εμπλουτισμένη σε Si, Al και Fe, ενώ αντίστοιχα η τέφρα που παρήχθη κατά τα πρότυπα ASTM είναι εμπλουτισμένη σε Ca, K και P.

Η παραπάνω εικόνα δείχνει την εκλεκτικότητα ορισμένων στοιχείων της τέφρας ενός βιοκαυσίμου, που καίγεται σε σύστημα ρευστοποιημένης κλίνης, να παραμένουν στη τέφρα του πυθμένα ή να παρασύρονται και να παγιδεύονται στη τέφρα του κυκλώνα. Έτσι, η τέφρα που παρήχθη κατά τα πρότυπα ASTM και η οποία αποτελεί συνολικά τη τέφρα του καυσίμου είναι εμπλουτισμένη σε ασβέστιο, κάλιο και φωσφόρο, επειδή ο χρόνος παραμονής του καυσίμου στο κλίβανο ήταν πολύ μεγαλύτερος και η πιθανότητα συμμετοχής αυτών των στοιχείων σε αντιδράσεις αυξημένη. Αντίθετα στη περίπτωση της ρευστοποιημένης κλίνης κάποιες ενώσεις αλκαλίων διαφεύγουν με τα καυσαέρια ή άλλες, κυρίως αυτές που περιείχαν ασβέστιο, παρέμειναν στην τέφρα του πυθμένα.

Αντίστοιχα, η περιεκτικότητα των στοιχείων πυρίτιο, αργίλιο και σίδηρος, έχουν αυξημένη συγκέντρωση στην ιπτάμενη τέφρα που παρήχθη από τον αντιδραστήρα, αφενός γιατί παρουσιάζουν μια εκλεκτικότητα στην ιπτάμενη τέφρα, αφετέρου διότι με την απουσία στοιχείων όπως ασβέστιο (συστατικό με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στη τέφρα), είναι φυσικό να ενισχύεται η συγκέντρωσή τους στη τέφρα του κυκλώνα. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η σύγκριση αυτή ενισχύει τα αποτελέσματα που προκύπτουν στη παρούσα διατριβή, που αφορούν στις περιεκτικότητες κάποιων στοιχείων, ενώ συμφωνεί με βιβλιογραφικές αναφορές (Ryabov, 2003-Vuthaluru, 2001-Valmari, 1999).

4.5.2 Τάση για Επικαθίσεις, Επισκωριώσεις και Συσσωματώσεις

Στους Πίνακες 4.5.1 και 4.5.2 παρατίθενται οι τιμές των δεικτών που αφορούν στη πρόβλεψη της συμπεριφοράς της σχηματιζόμενης τέφρας του πυρηνόξυλου και ξύλων ελιάς αντίστοιχα, συναρτήσει της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε για τη παραγωγή της.

Πίνακας 4.5.1 Προσδιορισμός Δεικτών Συμπεριφοράς της ιπτάμενης τέφρας, καθώς και τέφρας παραγόμενης κατά τα πρότυπα ASTM που προέκυψε από καύση πυρηνόξυλου στους 800 °C.

Δείγμα	Λόγος βασικών προς όξινων οξειδίων	Δείκτης Αλκαλίων		Δείκτης συσσώμ/σης	Παρατηρήσεις
	R _{b/a}	AI (DOE)	AI (TES)	BAI	
Ιπτάμενη τέφρα κυκλώνα	1.18	0.45	0.28	0.88	Πιθανή τάση για εναποθέσεις. (0.45<1), (0.17<0.28<0.34) Μικρή τάση για συσσώμ/σεις (0.88>0.15)
Τέφρα παραγόμενη κατά τα πρό-τυπα ASTM	3.23	1.60	0.49	0.10	Αυξημένη τάση για εναποθέσεις (1.6>1), (0.49>0.34) Αυξημένη τάση για συσσώμ/σεις 0.1<0.15

Στη περίπτωση του πυρηνόξυλου, οι δείκτες υποδεικνύουν καλύτερη συμπεριφορά του καυσίμου όσο αφορά στη δημιουργία επικαθίσεων, επισκωριώσεων και συσσωματωμάτων όταν αυτό χρησιμοποιείται στον αντιδραστήρα, παρά όταν καίγεται κατά τα πρότυπα ASTM. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι με τη χρήση ρευστοποιημένης κλίνης, πολλά από τα στοιχεία της τέφρας, τα οποία συμβάλουν στη δημιουργία εναποθέσεων και συσσωματωμάτων, όπως αλκάλια και φωσφόρος είτε κατακρατούνται στην τέφρα του πυθμένα ή δημιουργούν πτητικές ενώσεις οι οποίες απομακρύνονται από το σύστημα. Η έλλειψη των στοιχείων αυτών προκαλεί την αλλαγή της τιμής των δεικτών και οδηγεί στο παραπάνω συμπέρασμα. Πρέπει να αναφερθεί όμως, ότι σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας υπάρχει πιθανότητα

σχηματισμού εναποθέσεων και συσσωματωμάτων, λόγω της συνεχούς λειτουργίας και των μεγάλων φορτίων σε καύσιμο. Βέβαια, σε συνθήκες ρευστοποιημένης κλίνης επιτυγχάνεται μείωση του φαινομένου σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα καύσης και χρονική καθυστέρηση μεταξύ των προγραμματισμένων συντηρήσεων στον αντιδραστήρα, με άμεση επίπτωση στο κόστος λειτουργίας.

Πίνακας 4.5.2 Προσδιορισμός Δεικτών Συμπεριφοράς της ιπτάμενης τέφρας, καθώς και τέφρας παραγόμενης κατά τα πρότυπα ASTM που προέκυψε από καύση ξύλων ελιάς στους 800 °C.

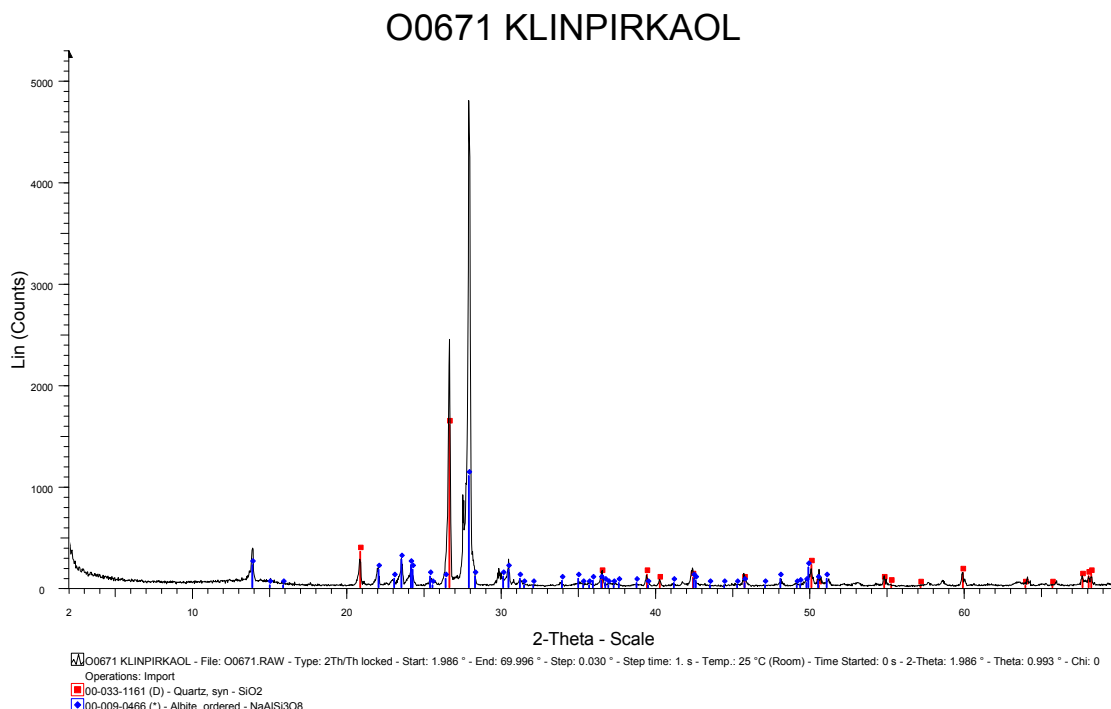
Δείγμα	Λόγος βασικών προς όξινων οξειδίων	Δείκτης Αλκαλίων		Δείκτης συσσώμ/σης	Παρατηρήσεις
	R _{b/a}	AI (DOE)	AI (TES)	BAI	
Ιπτάμενη τέφρα κυκλώνα	1.36	0.30	0.05	1.83	Μικρή τάση για εναποθέσεις. (0.30<1), (0.05<0.17) Μικρή τάση για συσσωμ/σεις (1.83>0.15)
Τέφρα παραγόμενη κατά τα πρό-τυπα ASTM	5.93	1.67	0.13	0.12	Αυξημένη τάση για εναποθέσεις (1.67>1), (0.13<0.17) Αυξημένη τάση για συσσωμ/σεις 0.12<0.15

Οι αντίστοιχοι δείκτες που προκύπτουν για τα ξύλα ελιάς, υποδηλώνουν επίσης καλύτερη συμπεριφορά όταν το καύσιμο καίγεται στη κλίνη, από ότι όταν η τέφρα παράγεται κατά τα πρότυπα ASTM. Οι παρατηρήσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω για το πυρηνόξυλο ισχύουν και στη περίπτωση των ξύλων ελιάς.

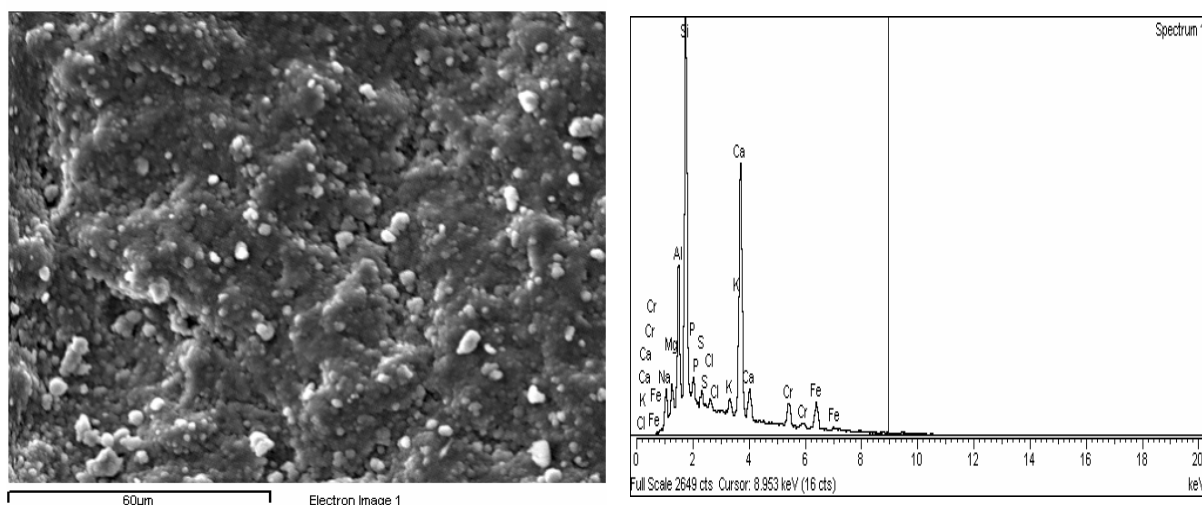
4.6 Μελέτη της Μορφολογίας της Επιφάνειας του Αδρανούς Υλικού του Αντιδραστήρα Ρευστοποιημένης Κλίνης.

Σκοπός της μελέτης αυτής ήταν η παρατήρηση αντιπροσωπευτικού δείγματος του αδρανούς υλικού της κλίνης μετά από κάθε πείραμα, ούτως ώστε να ελεγχθεί η πιστότητα των δεικτών πρόβλεψης της συμπεριφοράς των βιοκαυσίμων ως προς τον σχηματισμό επικαθίσεων και επισκωρίσεων, καθώς και να μελετηθεί τυχόν δημιουργία συσσωματώματος στο αδρανές της κλίνης.

Στο Διάγραμμα 4.6.1 απεικονίζεται η ορυκτολογική ανάλυση του αδρανούς υλικού της κλίνης μετά τη καύση πυρηνόξυλου με 5% καολινίτη, ενώ στην Εικόνα 4.1 φαίνεται η μορφολογία και η χημική ανάλυση αντιπροσωπευτικού δείγματος του υλικού του εσωτερικού της κλίνης από το ίδιο πείραμα. Από τα πειράματα αυτά παρατηρείται η ύπαρξη στοιχείων όπως Ca, Na, K, Fe και S, τα οποία είναι συστατικά της τέφρας του πυθμένα, όπως έδειξαν και οι ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις που προαναφέρθηκαν. Ανάλογα ήταν τα αποτελέσματα και των υπολοίπων πειραμάτων, τα οποία παρατίθενται στο παράρτημα της εργασίας.



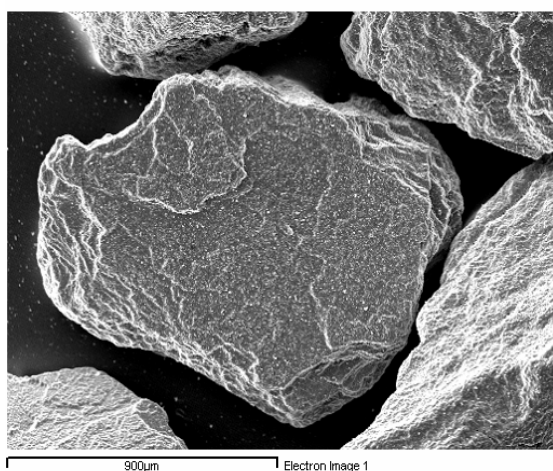
Διάγραμμα 4.4.1 Ορυκτολογική ανάλυση του αδρανούς υλικού της κλίνης μετά τη καύση πυρηνόξυλου με προσθήκη 5% καολινίτη.



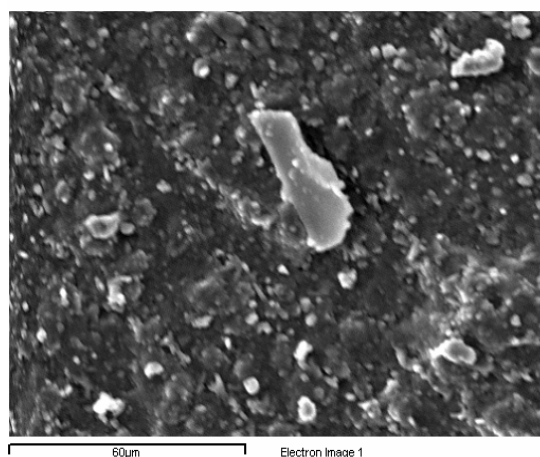
Εικόνα 4.1 Μορφολογία και χημική ανάλυση αντιπροσωπευτικού δείγματος του υλικού του εσωτερικού της κλίνης μετά τη καύση πυρηνόξυλου με προσθήκη 5% καολινίτη

Τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης συμβαδίζουν με τους υπολογισμούς μέσω δεικτών, τονίζοντας την χρησιμότητά τους κατά τον σχεδιασμό τέτοιων συστημάτων. Έτσι, σε κανένα από τα δείγματα δεν παρατηρήθηκε δημιουργία συσσωματώματος. Παρόλα αυτά, τα δείγματα στα οποία το καύσιμο είχε υποστεί τη διεργασία της εκχύλισης ή την χρήση πρόσθετων υλικών παρουσιάστηκαν καθαρότερα, σε σχέση με τα δείγματα στα οποία το καύσιμο εισήχθη ως έχει, τα οποία έδειχναν να έχουν τάση προς το φαινόμενο της συσσωμάτωσης.

Τα παραπάνω αποτυπώνονται στις εικόνες που ακολουθούν. Έτσι, στην Εικόνα 4.2 φαίνεται το αδρανές υλικό της κλίνης, μετά από πείραμα, στο οποίο το



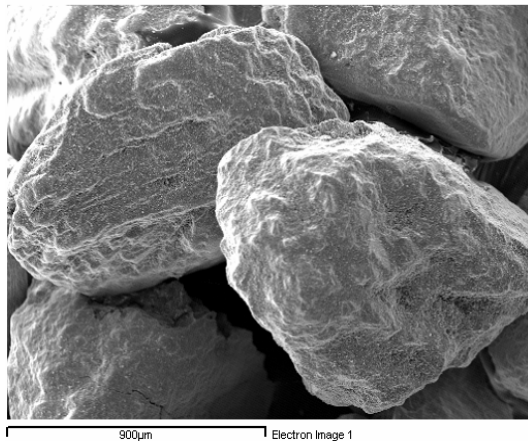
Εικόνα 4.2 Αδρανές υλικό κλίνης μετά από πείραμα, κατά το οποίο το καύσιμο εισήχθη ως έχει



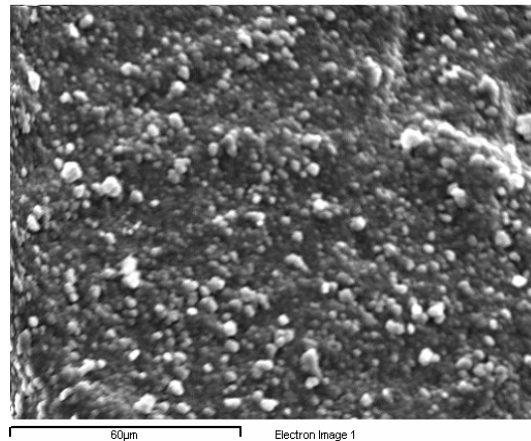
Εικόνα 4.3 Αδρανές υλικό κλίνης μετά από πείραμα, κατά το οποίο το καύσιμο εισήχθη ως έχει

χρησιμοποιούμενο καύσιμο (πυρηνόξυλο) δεν έχει υποστεί εκχύλιση, ούτε έχει χρησιμοποιηθεί πρόσθετο. Είναι σαφές ότι δεν έχουμε δημιουργία συσσωματώματος. Μεγεθύνοντας ακόμα περισσότερο, παρατηρείται ότι πολύ ψιλόκοκκα σωματίδια τέφρας έχουν προσκολληθεί στην επιφάνειά του αδρανούς και πιθανώς έχουν αρχίσει να τήκονται (Εικόνα 4.3).

Στην Εικόνα 4.4 φαίνεται αδρανές, μετά από πείραμα, στο οποίο μαζί με το χρησιμοποιούμενο καύσιμο έχει χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο καολινίτης. Είναι εμφανές και εδώ ότι δεν έχουμε δημιουργία συσσωματωμάτων. Επιχειρώντας περαιτέρω μεγέθυνση, η οποία φαίνεται στην Εικόνα 4.5, παρατηρούμε σωματίδια τέφρας, τα οποία όμως δεν δείχνουν να έχουν προσκολληθεί στην επιφάνεια του αδρανούς.



Εικόνα 4.4 Αδρανές υλικό κλίνης μετά από πείραμα, κατά το οποίο το καύσιμο εισήχθη με πρόσθετο καολινίτη



Εικόνα 4.5 Αδρανές υλικό κλίνης μετά από πείραμα, κατά το οποίο το καύσιμο εισήχθη με πρόσθετο καολινίτη

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 (1.6% για τα ξύλα ελιάς και 4.3% 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. Ιπτάμενη τέφρα με υψηλές περιεκτικότητες κυρίως σε SiO_2 , CaO , αλλά και σε Fe_2O_3 , K_2O , Al_2O_3 και Cr_2O_3 . Το πυρηνόξυλο έχει επίσης σημαντικό ποσοστό σε P_2O_5 , ενώ τα ξύλα ελιάς σε MgO .
5. Ιπτάμενη τέφρα, η οποία συμπεριφέρεται σχετικά καλά, όσο αφορά στις συσσωματώσεις και τις εναποθέσεις γενικότερα. Τα ξύλα ελιάς παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά, από ότι το πυρηνόξυλο.

Μελετώντας την συμπεριφορά στις ορυκτολογικές φάσεις στην τέφρα των δειγμάτων βιομάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας καύσης, δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες αλλαγές με αύξηση της θερμοκρασίας, πέρα της απουσίας ορυκτών που περιέχουν αλκάλια. Οι διαφορές στη χημική ανάλυση εστιάζονται και αυτές στην μείωση των αλκαλίων, με αύξηση της θερμοκρασίας καύσης, πιστοποιώντας την ορυκτολογική ανάλυση.

Η πρόβλεψη της συμπεριφοράς του καυσίμου, ως προς τον σχηματισμό εναποθέσεων και συσσωματωμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας, μόνο από τους δείκτες δεν επαρκεί.

Η διαδικασία της εκχύλισης είχε σημαντικές επιπτώσεις στη συμπεριφορά των δειγμάτων κατά τη καύση τους στους 800 °C. Έτσι, όσο αφορά στην ορυκτολογία της ιπτάμενης τέφρας, στο εκχυλισμένο πυρηνόξυλο απουσιάζουν ορυκτά που περιέχουν αλκάλια και φωσφόρο, ενώ στο εκχυλισμένα ξύλα ελιάς απουσιάζουν ορυκτά που

περιέχουν σίδηρο και μαγνήσιο. Αντίθετα, σε θερμοκρασία καύσης 900 °C, οι ορυκτολογικές αλλαγές δεν ήταν σημαντικές. Οι χημικές αναλύσεις σε όλα τα δείγματα και για τις δύο θερμοκρασίες επιβεβαίωσαν τις ορυκτολογικές αναλύσεις.

Η επίδραση της εκχύλισης στη μείωση της τάσης και των δύο δειγμάτων στη δημιουργία επικαθίσεων, επισκωριώσεων και συσσωματωμάτων ήταν καταλυτική. Η επίδραση αυτή εκφράζεται με την αλλαγή των τιμών όλων των δεικτών, που αφορούν στα εκχυλισμένα δείγματα, ανεξάρτητα της θερμοκρασίας καύσης.

Η ανάμιξη με πρόσθετα υλικά επέφερε κάποιες αλλαγές στην ορυκτολογική σύνθεση της παραγόμενης τέφρας του κυκλώνα, οι οποίες, όσο αφορά στο πυρηνόξυλο, εστιάζονται στην απουσία ορυκτών που περιέχουν αλκάλια και θείο, όπως ο αφιταλίτης, ο αρκανίτης και ο ανυδρίτης αντίστοιχα, στην δημιουργία τάλκη και φαιρχιλνίτη. Όσο αφορά στα ξύλα ελιάς, οι αλλαγές οι οποίες παρατηρούνται εστιάζονται κυρίως στην απουσία κάποιων ενώσεων σιδήρου, γεγονός το οποίο υποδηλώνει την κατακράτησή τους στη τέφρα του πυθμένα, κάποιων ενώσεων που περιέχουν θείο όπως ο ανυδρίτης, καθώς και στην εμφάνιση προσθέτου, ως έχει, στο κυκλώνα. Αξίζει να σημειωθεί ότι το μοναδικό πρόσθετο, το οποίο δεν ανιχνεύθηκε στον κυκλώνα και για τα δύο καύσιμα που μελετήθηκαν, είναι ο ανκερίτης.

Όσο αφορά στη χημική ανάλυση, παρατηρείται ομοιόμορφη ποιοτικά συμπεριφορά όσο αφορά στις μεταβολές των κύριων οξειδίων στην τέφρα του κυκλώνα και στα δύο δείγματα που μελετήθηκαν. Συγκεκριμένα, τόσο στη περίπτωση των ξύλων ελιάς, όσο και στη περίπτωση του πυρηνόξυλου, διαπιστώνεται αύξηση της περιεκτικότητας σε αργίλιο και πυρίτιο, με εξαίρεση την περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκε σαν πρόσθετο ανκερίτης, επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης.

Σύμφωνα με τους δείκτες πρόβλεψης της συμπεριφοράς του καυσίμου ως προς τον σχηματισμό επικαθίσεων, επισκωριώσεων και συσσωματωμάτων, ο καολινίτης, ο κλινοχλωρίτης και ο ανκερίτης δείχνουν, να είναι τα καταλληλότερα πρόσθετα, ανεξάρτητα με το καύσιμο με το οποίο χρησιμοποιήθηκαν. Ο καολινίτης παρουσίασε πιο ομοιόμορφη συμπεριφορά, ενώ ο κλινοχλωρίτης είχε τη καλύτερη τιμή στο δείκτη συσσωμάτωσης.

Η σύγκριση με τα πρότυπα ASTM δείχνει ότι και στα δύο δείγματα που μελετήθηκαν οι διαφορές στη χημική ανάλυση είχαν τον ίδιο χαρακτήρα. Η ιπτάμενη τέφρα, η οποία συλλέχθηκε από τον κυκλώνα της κλίνης, ήταν εμπλουτισμένη σε Si, Al και Fe, ενώ η τέφρα που παρήχθη κατά τα πρότυπα ASTM ήταν εμπλουτισμένη σε Ca, K και P.

Όσο αφορά στη τάση για δημιουργία επικαθίσεων, επισκωρώσεων και συσσωματωμάτων, οι δείκτες υποδηλώνουν καλύτερη συμπεριφορά του καυσίμου, όταν αυτό καίγεται στον αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης.

Η παρατήρηση, με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, του αδρανούς της κλίνης, μετά από κάθε πείραμα, έδειξε, ότι δεν υπήρξαν φαινόμενα συσσωμάτωσης στη κλίνη κατά τη καύση. Παρόλα αυτά, στη 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.

Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη τα μειονεκτήματα της βιομάζας έναντι των ορυκτών καυσίμων, όσο αφορά στην συλλογή, μεταφορά, αποθήκευση και εποχικότητά της, ενδιαφέρον θα παρουσιάσει η μελέτη της συμπεριφοράς μιγμάτων βιομάζας με γαιάνθρακες, με σκοπό την αύξηση της ενεργειακής απόδοσης, την αύξηση της διάρκειας ζωής των αποθεμάτων των συμβατικών καυσίμων και ταυτόχρονα την προστασία του περιβάλλοντος.

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*, 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.
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. 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.

11. 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.
12. 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*.
13. 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.
14. Jenkins, B. M., R. R. Bakker and J. B. Wei (1996). "On the properties of washed straw", *Biomass and bioenergy*, pp. 177-200.
15. Kenneth, J., Meier E. H. and O. H. Madsen (2000). "Modern biomass boilers", *1st World Conference on biomass for Energy and Industry*, pp. 717-720.
16. Klass, D. (1998). "Biomass for renewable energy, Fuels and chemicals", *Academic press USA*.
17. 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*.
18. 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
19. 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.
20. Kunii, D. and O. Levenspiel (1991). "Fluidization Engineering", Butterworth – Heineman series in chemical engineering.
21. 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.
22. Lyrantzis, 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

23. Obernberger, I. (1998). "Decentralized biomass combustion: State of the art and future development", *Biomass and Bioenergy*, pp. 33-56.
24. Ohman, M. and A. Nordin (1998), "A new method for quantification of fluidized bed agglomeration tendencies: A sensitivity analysis", *Energy & Fuels*, pp. 90-94.
25. 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.
26. Panoutsou, C., Alexopoulou, E. And A. Nicholaou (1999). Greece: National Report on Biomass. AFB IV & BIOGUIDE III
27. Παπαγεωργίου, Ν. (1991). "Ατμοπαραγωγοί ΙΙ, Εμβάθυνση", *Εκδόσεις Συμμεών*.
28. 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
29. Παπαϊωάννου, Θ. Α. (1996). "Μηχανική των Ρευστών", *Εκδόσεις Δ. Μαυρομάτη*.
30. Perry, H. R. and D. W. Green (1997). "Perry's Chemical Engineers' handbook", McGraw Hill International Editions.
31. 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*.
32. 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*.
33. 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.
34. Silvennoinen, J. (2003). "A new method to inhibit bed agglomeration problems in fluidized bed boilers", *17th International Fluidized Bed Combustion Conference*.
35. 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
36. 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.

37. 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*.
38. 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.
39. 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.
40. 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.
41. Vuthaluru, H. B. and D. K. Zhang (2001). "Remedation of ash problems in fluidized bed combustors", *Fuel*, pp 583-598.
42. Zheng, G. and J. A. Koziski (2000). "Thermal events occurring during the combustion of biomass residue", *Fuel*, pp. 181-192, January.
43. 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*.