



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Τίτλος Εργασίας:

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΕΦΡΩΝ ΑΠΟ ΚΑΥΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ
ΕΣΠΕΡΙΔΟΕΙΔΩΝ ΣΕ ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΚΛΙΝΗ

Τρικουβέρτη Γεώργιου – Μάριου

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

κα. ΒΑΜΒΟΥΚΑ – ΚΑΛΟΥΜΕΝΟΥ ΔΕΣΠΟΙΝΑ, Καθηγήτρια (Επιβλέπουσα)

κ. ΓΑΛΕΤΑΚΗΣ ΜΙΧΑΗΛ, Αναπληρωτής Καθηγητής

κα. ΠΕΝΤΑΡΗ ΔΕΣΠΟΙΝΑ, Λέκτορας

ΧΑΝΙΑ

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ, 2013

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΚΕΙΜΕΝΟΥ

1. Εισαγωγή.....	1
2. Θεωρητικό Μέρος.....	4
2.1 Το Παγκόσμιο Ενεργειακό Πρόβλημα και οι Ανανεώσιμες Πηγές.....	5
2.2 Η Βιομάζα ως Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας.....	9
2.2.1 Είδη και Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Βιομάζας	14
2.2.2 Διεργασίες Μετατροπής της Βιομάζας	19
2.3 Υπολειμματικές Μορφές Βιομάζας	23
2.3.1 Γεωργικά Υπολείμματα	26
2.3.2 Ενεργειακή Αξιοποίηση Υποπροϊόντων Εσπεριδοειδών.....	27
2.4 Τεχνολογία Καύσης σε Ρευστοποιημένη Κλίνη	29
2.4.1 Βασικές Αρχές.....	29
2.4.2 Συμπεριφορά Ανόργανης Ύλης κατά την Καύση	32
3. Πειραματικό Μέρος	38
3.1 Προέλευση και Χαρακτηρισμός Δειγμάτων.....	39
3.1.1 Προέλευση και Προετοιμασία.....	39
3.1.2 Ποιοτικές και Ποσοτικές Αναλύσεις Δειγμάτων	40
3.2 Πειραματική Διάταξη καύσης	45
3.3 Μεθολογία Διεξαγωγής των Πειραμάτων.....	50
3.3.1 Καθορισμός Υδροδυναμικών Χαρακτηριστικών Ρευστοποίησης	50
3.3.2 Καθορισμός Απωλειών Θερμότητας και Απόδοσης Καύσης	55
3.3.3 Πειραματική Διαδικασία.....	56
3.4 Ποιοτικές και Ποσοτικές Αναλύσεις τεφρών.....	58
4. Αποτελέσματα.....	67
4.1 Χημική Ανάλυση Δειγμάτων	68
4.1.1 Προσεγγιστική Ανάλυση.....	68
4.1.2 Στοιχειακή Ανάλυση – Θερμογόνος Δύναμη	68
4.1.3 Χημική Ανάλυση Τεφρας – Δείκτες Επικαθίσεων και Επισκωριώσεων	69
4.2 Απόδοση Καύσης.....	71
4.3 Σύσταση Τέφρας από Καύση στη Ρευστοποιημένη Κλίνη.....	75

4.3.1 Επίδραση του Είδους του Καυσίμου	75
4.3.2 Επίδραση της Περίσσειας του Αέρα.....	83
4.3.3 Επίδραση του Ρυθμού Τροφοδοσίας του Καυσίμου	89
4.3.4 Μείγματα Καυσίμου.....	97
5. Συμπεράσματα – Προτάσεις	102
5.1 Συμπεράσματα	103
5.2 Προτάσεις.....	105
Βιβλιογραφία	106

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 4.1: Απόδοση καύσης για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84 \text{ kg/h}$ και λόγο περίσσεια αέρα $\lambda=1,4$.

Διάγραμμα 4.2: Προφίλ θερμοκρασιών κατά μήκος του καυστήρα για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84 \text{ kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$.

Διάγραμμα 4.3: Προφίλ θερμοκρασιών κατά μήκος του καυστήρα για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84 \text{ kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$.

Διάγραμμα 4.4: Χημική σύσταση κυρίων στοιχείων ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84 \text{ kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$.

Διάγραμμα 4.5: Χημική σύσταση κυρίων στοιχείων ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84 \text{ kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$.

Διάγραμμα 4.6: Χημική σύσταση ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84 \text{ kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$.

Διάγραμμα 4.7: Χημική σύσταση ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84 \text{ kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$.

Διάγραμμα 4.8: Θερμοκρασία κλίνης (20 mm από το διασκορπιστή) από την καύση ξύλων πορτοκαλιάς για τροφοδοσία $F=0,84 \text{ kg/h}$ συναρτήσει του λόγου περίσσειας αέρα λ .

Διάγραμμα 4.9: Απόδοση καύσης ξύλων πορτοκαλιάς συναρτήσει του λόγου περίσσειας αέρα λ , για τροφοδοσία $F=0,84 \text{ kg/h}$.

Διάγραμμα 4.10: Χημική σύσταση κυρίων στοιχείων ιπτάμενης τέφρας για ξύλα πορτοκαλιάς με τροφοδοσία $F=0,84 \text{ kg/h}$ και για δύο λόγους περίσσειας αέρα ($\lambda=1,4$ και $\lambda=1,7$).

Διάγραμμα 4.11: Χημική σύσταση κυρίων στοιχείων ιπτάμενης τέφρας για φύλλα πορτοκαλιάς με τροφοδοσία $F=0,84 \text{ kg/h}$ και για δύο λόγους περίσσειας αέρα ($\lambda=1,4$ και $\lambda=1,7$).

Διάγραμμα 4.12: Χημική σύσταση κυρίων στοιχείων ιπτάμενης τέφρας για φλούδες πορτοκαλιάς με τροφοδοσία $F=0,84 \text{ kg/h}$ και για δύο λόγους περίσσειας αέρα ($\lambda=1,4$ και $\lambda=1,7$).

Διάγραμμα 4.13: Χημική σύσταση ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας για ξύλα πορτοκαλιάς με τροφοδοσία $F=0.84\text{kg/h}$ για δύο λόγους περίσσειας αέρα ($\lambda=1.4$ και $\lambda=1.7$).

Διάγραμμα 4.14: Χημική σύσταση ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας για φύλλα πορτοκαλιάς με τροφοδοσία $F=0.84\text{kg/h}$ και για δύο λόγους περίσσειας αέρα ($\lambda=1.4$ και $\lambda=1.7$).

Διάγραμμα 4.15: Προφίλ θερμοκρασιών κατά μήκος του καυστήρα για λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.7$, σε δύο τροφοδοσίες καυσίμου ξύλων πορτοκαλιάς ($F=0.72\text{kg/h}$ και $F=0.84\text{kg/h}$).

Διάγραμμα 4.16: Απόδοση καύσης βιομάζας (ξύλα, φύλλα και φλούδες πορτοκαλιάς) για 2 ρυθμούς τροφοδοσίας καυσίμου και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.4$.

Διάγραμμα 4.17: Χημική σύσταση κυρίων στοιχείων ιπτάμενης τέφρας για ξύλα πορτοκαλιάς με τροφοδοσία καυσίμου $F=0.72\text{kg/h}$, $F=0.84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.7$.

Διάγραμμα 4.18: Χημική σύσταση κυρίων στοιχείων ιπτάμενης τέφρας για φύλλα πορτοκαλιάς με τροφοδοσία καυσίμου $F=0.72\text{kg/h}$, $F=0.84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.7$.

Διάγραμμα 4.19: Χημική σύσταση κυρίων στοιχείων ιπτάμενης τέφρας για φλούδες πορτοκαλιάς με τροφοδοσία καυσίμου $F=0.72\text{kg/h}$, $F=0.84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.7$.

Διάγραμμα 4.20: Χημική σύσταση ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας για ξύλα πορτοκαλιάς με τροφοδοσία καυσίμου $F=0.72\text{kg/h}$, $F=0.84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.7$.

Διάγραμμα 4.21: Χημική σύσταση ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας για φύλλα πορτοκαλιάς με τροφοδοσία καυσίμου $F=0.72\text{kg/h}$, $F=0.84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.7$.

Διάγραμμα 4.22: Χημική σύσταση ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας για φλούδες πορτοκαλιάς με τροφοδοσία καυσίμου $F=0.72\text{kg/h}$, $F=0.84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.7$.

Διάγραμμα 4.23: Προφίλ θερμοκρασιών κατά μήκος του καυστήρα κατά τη συν-καύση ξύλων, φύλλων και φλουδών πορτοκαλιάς για τροφοδοσία $F=0,84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$.

Διάγραμμα 4.24: Χημική σύσταση κυρίων στοιχείων ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$ για τα μείγματα.

Διάγραμμα 4.25: Χημική σύσταση ιχνοστοιχείων για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$ για τα μείγματα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 4.1: Προσεγγιστική ανάλυση (%επί ξηρού) δειγμάτων βιομάζας.

Πίνακας 4.2: Στοιχειακή ανάλυση (% επί ξηρού) δειγμάτων βιομάζας.

Πίνακας 4.3: Χημική ανάλυση τέφρας (οξειδία %).

Πίνακας 4.4: Δείκτες επικαθύσεων και επισκωριώσεων.

Πίνακας 4.5: Απόδοση καύσης των υπολειμμάτων επεξεργασίας πορτοκαλιών σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας της ρευστοποιημένης κλίνης.

Πίνακας 4.6: Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας (%) σε βασικά οξειδία για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84\text{kg/h}$.

Πίνακας 4.7: Ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων στις τέφρες των καυσίμων για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84\text{Kg/h}$.

Πίνακας 4.8: Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας (ppm) σε ιχνοστοιχεία για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84\text{kg/h}$.

Πίνακας 4.9: Επιτρεπτά όρια συγκέντρωσεις βαρέων μετάλλων (mg/kg) για απόθεση των τεφρών στο έδαφος.

Πίνακας 4.10: Ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων στις ιπτάμενες τέφρες ξύλου για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84\text{Kg/h}$.

Πίνακας 4.11: Οξειδία ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,72\text{Kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$.

Πίνακας 4.12: Ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων στις ιπτάμενες τέφρες των τριών καυσίμου για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,72\text{Kg/h}$.

Πίνακας 4.13: Ιχνοστοιχεία ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=0.72\text{Kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.7$.

Πίνακας 4.14 : Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας (%) σε βασικά οξείδια για μείγματα, με τροφοδοσία καύσης $F=0,84\text{kg/h}$ και με λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.7$.

Πίνακας 4.15: Ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων στις ιπτάμενες τέφρες των μειγμάτων για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84\text{Kg/h}$ και περίσσεια αέρα $\lambda=1,7$.

Πίνακας 4.16: Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας (ppm) σε ιχνοστοιχεία για μείγματα, με τροφοδοσία καύσης $F=0,84\text{kg/h}$ και με λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.7$.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Χαρακτηρισμός τεφρών από καύση υπολειμμάτων εσπεριδοειδών σε ρευστοποιημένη κλίνη», έχει στόχο την μελέτη των ιδιοτήτων της παραγόμενης τέφρας από την καύση υπολειμματικής μορφής βιομάζας και τις πιθανές χρήσεις τους.

Με την ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την καθηγήτρια και επιβλέπουσα κυρία Βάμβουκα-Καλούμενου Δέσποινα για την ανάθεση του θέματος της διατριβής μου, την άψογη συνεργασία, την καθοδήγηση, καθώς και την πολύτιμη βοήθεια που προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους επιστημονικούς συνεργάτες, τον επίκουρο καθηγητή κύριο Αλεβίζο Γ., την λέκτορα κυρία Πεντάρη Δ. και τον αναπληρωτή καθηγητή κύριο Πασαδάκη Ν. για τις πολύτιμες γνώσεις, τη σημαντική προσφορά τους και τη διάθεση των συσκευών και των μηχανημάτων των εργαστηρίων τους. Επίσης ευχαριστώ εξίσου και το επιστημονικό προσωπικό των ανωτέρω εργαστηρίων για την βοήθεια που μου προσέφεραν.

Τις ευχαριστίες μου εκφράζω επίσης στον αναπληρωτή καθηγητή κύριο Γαλετάκη Μ. και την λέκτορα κυρία Πεντάρη Δ. για την συμμετοχή τους ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για όλη την ηθική, ψυχολογική και οικονομική στήριξη που μου παρείχαν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι ο χαρακτηρισμός των τεφρών που παράγονται κατά την καύση υπολειμμάτων εσπεριδοειδών κάτω από διαφορετικές συνθήκες καύσης. Σκοπός της εργασίας είναι να μελετηθεί η συμπεριφορά των καυσίμων, η πιθανότητα δημιουργίας επικαθίσεων / επισκωρίσεων, οι πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις και οι πιθανές χρήσεις της παραγόμενης τέφρας.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιελάμβανε: α) χαρακτηρισμό των δειγμάτων μέσω προσεγγιστικής ανάλυσης, στοιχειακής ανάλυσης και υπολογισμού της θερμογόνου δύναμης, β) καύση των δειγμάτων σε ρευστοποιημένη κλίνη εργαστηριακής κλίμακας σε διαφορετικές συνθήκες καύσης, γ) χημική αναλύση της τέφρας για τον προσδιορισμό των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων και προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων.

Οι αναλύσεις έδειξαν ότι οι τέφρες των βιομαζών είχαν μεγάλη περιεκτικότητα σε Ca, Si, K και σε μικρότερο βαθμό σε P, Na, Mg. Τα δείγματα εμφανίζουν υψηλή συγκέντρωση σε Sr. Η περιεκτικότητα όλων των τεφρών σε τοξικά βαρέα μέταλλα (As, Cd, Hg, Pb) ήταν χαμηλή.

Προβλήματα σχετιζόμενα με τη τέφρα είναι πιο πιθανόν να δημιουργηθούν από την καύση των φύλλων και των φλούδων, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας αυτών των δειγμάτων σε αλκάλια.

Η αύξηση της περίσσειας αέρα ή η μείωση της τροφοδοσίας του καυσίμου οδήγησε σε μείωση της θερμοκρασίας καύσης στη ρευστοποιημένη κλίνη. Η μεταβολή των παραμέτρων αυτών δεν επηρέασε ουσιαστικά τη σύσταση των ιπτάμενων τεφρών.

Όσον αφορά στα μείγματα, οι συγκεντρώσεις των κυρίων οξειδίων, καθώς και των ιχνοστοιχείων στις ιπτάμενες τέφρες, παρουσίασαν ενδιάμεσες τιμές συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες τιμές των μεμονωμένων δειγμάτων. Μεταξύ των τριών μειγμάτων, αυτά στα οποία η περιεκτικότητα σε ξύλα ήταν αυξημένη και σε φλούδα μειωμένη, αναμένεται να εμφανίσουν λιγότερα προβλήματα επικαθίσεων και επισκωρίσεων και είναι περιβαλλοντικά φιλικότερα.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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

Η περίπτωση της βιομάζας παρουσιάζει πολλά θετικά στοιχεία, καθώς η ανάκτηση της περιεχόμενης ενέργειας μπορεί να γίνει με τη χρήση των υφιστάμενων τεχνολογιών για στερεά καύσιμα, μειώνοντας την εξάρτηση της χώρας μας από συμβατικούς ενεργειακούς πόρους και ταυτόχρονα την ρύπανση του περιβάλλοντος από CO₂ και άλλες εκπομπές αερίων. Επιπλέον, η βιομάζα προέρχεται από την πρωτογενή και δευτερογενή παραγωγή αγροτικών και δασικών υπολειμμάτων, καθώς και αστικών αποβλήτων, γεγονός που την καθιστά πιο οικονομική μορφή ενέργειας.

Οι κλιβάνοι τύπου ρευστοποιημένης κλίνης αποτελούν ένα από τους πιο πρόσφατους και εξελιγμένους τύπους κλιβάνων και είναι από τους πλέον κατάλληλους για την καύση της βιομάζας. Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα, που προκύπτουν από τη θερμική αξιοποίηση της βιομάζας, είναι οι έντονες εναποθέσεις που προκαλούνται στα συστήματα καύσης, σαν αποτέλεσμα της ανόργανης ύλης, που περιέχει ιδιαίτερα υψηλό ποσοστό αλκαλίων.

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι ο χαρακτηρισμός των τεφρών που παράγονται κατά την καύση υπολειμμάτων εσπεριδοειδών (κλαδέματα πορτοκαλιάς, υπολείμματα φύλλων και φλούδας πορτοκαλιάς), κάτω από διαφορετικές συνθήκες καύσης, όπως τροφοδοσία εισαγωγής καυσίμου και περίσσειας αέρα. Σκοπός της εργασίας είναι να μελετηθεί η συμπεριφορά των καυσίμων, η πιθανότητα εμφάνισης ανεπιθύμητων φαινομένων, όπως η τάση δημιουργίας επικαθίσεων / επισκωρίωσης, οι πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, σύμφωνα με τα καθορισμένα επιτρεπτά όρια κατά την απόθεση τους και πιθανές χρήσεις της παραγόμενης τέφρας. Τέλος, να διερευνηθεί η δυνατότητα αύξησης των επιλογών διαθεσιμότητας των υπολειμμάτων εσπεριδοειδών καθ' όλη τη διάρκεια του

έτους, αναμιγνύοντας όλα τα υπολείμματα μεταξύ τους και μελετώντας τη συμπεριφορά τους κατά την καύση.

Για την διεξαγωγή αυτής της μελέτης, η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: αρχικά, έγινε χαρακτηρισμός των δειγμάτων μέσω προσεγγιστικής ανάλυσης, στοιχειακής ανάλυσης και υπολογισμού της θερμογόνου δύναμης. Ακολούθησαν πειράματα καύσης σε ρευστοποιημένη κλίνη εργαστηριακής κλίμακας (70KW) για διάφορες συνθήκες καύσης. Στις ιπτάμενες τέφρες και τις τέφρες του πυθμένα πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις με τη μέθοδο της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων, φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης για τον προσδιορισμό των κυρίων στοιχείων και περιθλασιμετρίας ακτίνων – Χ για την ανάλυση των ορυκτολογικών φάσεων των τεφρών.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. ΤΟ ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΚΑΙ ΟΙ ΑΠΕ

Το ενεργειακό πρόβλημα είναι ένα από τα σημαντικότερα και πολυπλοκότερα παγκόσμια προβλήματα. Η ενέργεια υποστηρίζει την ανθρώπινη ζωή και είναι εξέχουσας σημασίας για την συνέχιση της ανθρώπινης ανάπτυξης. Αρκεί να αναλογιστούμε τις επιπτώσεις που θα έχει μια 24ωρη διακοπή στην παροχή του ηλεκτρικού ρεύματος. Κατά την διάρκεια της ιστορικής εξέλιξης, μαζί με την εξέλιξη των πολιτισμών, η ζήτηση ενέργειας από τον άνθρωπο είχε μια διαρκώς αυξητική πορεία. Οι παράγοντες που έχουν συντελέσει σε αυτό είναι ο συνεχώς αυξανόμενος αριθμός ανθρώπων σε συνδυασμό με την βελτίωση της ποιότητας ζωής που συνοδεύεται από μεγαλύτερη ζήτηση ενεργειακών πόρων [1].

Αντίθετα από ότι πιστεύεται, το ενεργειακό πρόβλημα δεν εκδηλώθηκε και πολύ περισσότερο δεν δημιουργήθηκε το 1973 με τη γνωστή κρίση του πετρελαίου. Το ενεργειακό πρόβλημα άρχισε να δημιουργείται και να εκδηλώνεται ταυτόχρονα με την αλλαγή του κύριου καυσίμου από άνθρακα σε πετρέλαιο, που έγινε μετά το μέσα του 19^{ου} αιώνα. Μέχρι την εποχή εκείνη, οι πηγές της κύριας καύσιμης ύλης (άνθρακας) βρίσκονταν στις κυρίαρχες και οικονομικά αναπτυγμένες χώρες. Αντίθετα, οι πηγές της νέας κύριας καύσιμης (πετρέλαιο) βρίσκονταν στις αποικίες ή σε χώρες εξαρτημένες.

Όλες οι μεγάλες πολεμικές συρράξεις, οι πολιτικές και οικονομικές κρίσεις του 20ου αιώνα είχαν ως κύρια αιτία το πετρέλαιο και τον έλεγχο των πηγών του. Έτσι, μια από τις βασικές συνέπειες του ενεργειακού προβλήματος είναι οι κατά καιρούς πολιτικοί, οικονομικοί και πολεμικοί ανταγωνισμοί.

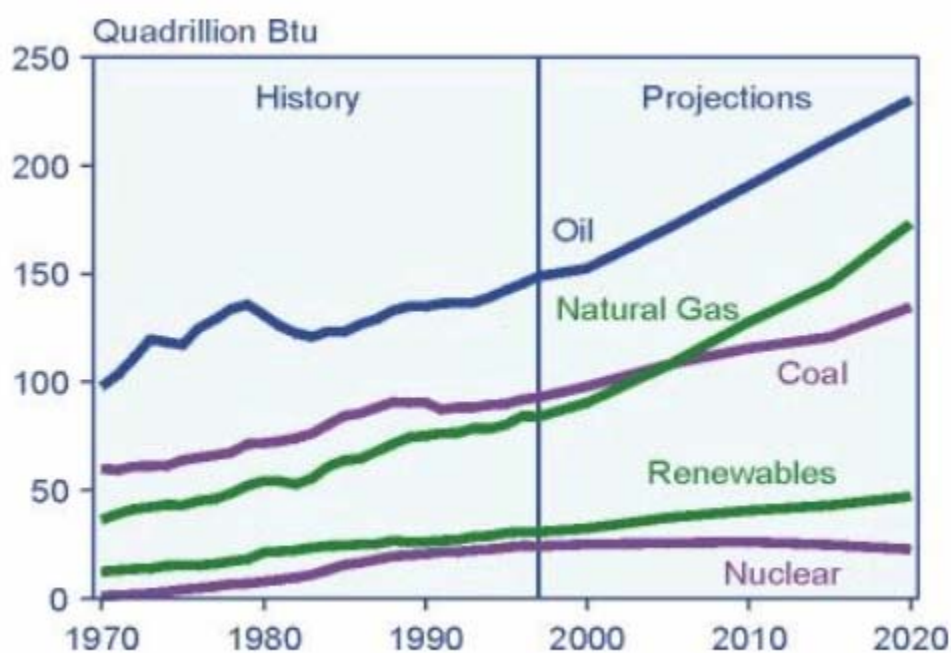
Στις μέρες μας, οι ανταγωνισμοί αυτοί εντείνονται, επειδή διαφαίνεται η εξάντληση των αποθεμάτων σε πετρέλαιο. Δεν αρκεί πλέον ο έλεγχος των πηγών, αλλά επιβάλλεται και η φύλαξή τους, ώστε ν' αποτραπεί η ανεξέλεγκτη διαχείριση των αποθεμάτων, που μπορεί να έχει σημαντικές συνέπειες στην ισορροπία του παγκόσμιου οικονομικού συστήματος. Κάτω απ' αυτό το πρίσμα, μπορεί να αιτιολογηθεί ο πρόσφατος πόλεμος στον Περσικό Κόλπο και η παραμονή στρατευμάτων στην περιοχή.

Μια άλλη συνέπεια του ενεργειακού προβλήματος, που άρχισε να κατανοείται με σημαντική καθυστέρηση, είναι η μόλυνση του περιβάλλοντος

που προκαλείται από την αλόγιστη χρήση ενέργειας. Η κακή ποιότητα των μηχανών, η αδιαφορία, η άγνοια, τα κακώς εννοούμενα συμφέροντα και πολλοί άλλοι παράγοντες έχουν οδηγήσει σε δραματικά οικολογικά αδιέξοδα, που επιβάλλεται να αντιμετωπιστούν αμέσως [2].

Η κυριότερη πολιτική αντιμετώπιση του προβλήματος επικεντρώνεται στο να καταστούν οι χώρες περισσότερο αποτελεσματικές, όσον αφορά την χρήση και αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (Α.Π.Ε.) και να είναι λιγότερο εξαρτημένες από τα ορυκτά καύσιμα. Χαρακτηριστική είναι η προσπάθεια που καταβάλλει η Σουηδία για την πλήρη απεξάρτησή της από το πετρέλαιο μέχρι το 2020.

Η διαχείριση των ενεργειακών ζητημάτων και ιδιαίτερα αυτών της ηλεκτρικής παραγωγής αποτελούν μείζονα θέματα των σύγχρονων βιομηχανικών και αναπτυσσόμενων κοινωνιών.



Σχήμα 2.1.2. : Η ετήσια κατανάλωση ενέργειας ανά είδος καυσίμου μέχρι το 2020 [3].

Η παγκόσμια επιτροπή για το περιβάλλον και την ανάπτυξη διατύπωσαν την εξής έννοια της βιώσιμης ή αειφόρου ανάπτυξης: «Βιώσιμη είναι η ανάπτυξη η οποία ικανοποιεί τις ανάγκες της σημερινής γενιάς χωρίς

να υποθηκεύει την ικανότητα των μελλοντικών γενεών να ικανοποιήσουν τις δικές τους ανάγκες». Η δυνατότητα της βιώσιμης ανάπτυξης είναι υπαρκτή όσο υπάρχουν ανανεώσιμοι πόροι (συμπεριλαμβανομένων και των ανανεώσιμων ενεργειακών πηγών) και αξιοποιούνται στο μέγιστο δυνατό βαθμό.

Η ευρύτερη έννοια των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας αναφέρεται σε κάθε πηγή που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και ανανεώνεται μέσω φυσικών φαινομένων μόνιμου κύκλου. Πρόκειται για "καθαρές" μορφές ενέργειας, πολύ φιλικές στο περιβάλλον, που δεν αποδεσμεύουν υδρογονάνθρακες, διοξείδιο του άνθρακα ή τοξικά και ραδιενεργά απόβλητα όπως οι υπόλοιπες πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα. Για την εκμετάλλευση τους δεν απαιτείται κάποια ενεργητική παρέμβαση όπως εξόρυξη, άντληση και καύση, αλλά απλώς η εκμετάλλευση της ήδη υπάρχουσας ροής ενεργείας στην φύση. Αυτό σημαίνει πως πρόκειται για ανεξάντλητες πηγές ενέργειας, που προέρχονται και βασίζονται σε διάφορες φυσικές διαδικασίες όπως: ο ήλιος, ο άνεμος, οι υδατοπτώσεις, η ενέργεια των κυμάτων, ρευμάτων, ωκεανών, η βιομάζα, η γεωθερμία [4].

Η κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας τους προηγούμενους αιώνες στηρίχθηκε σχεδόν εξ ολοκλήρου στα ορυκτά καύσιμα. Σύμφωνα με τις μελέτες που αφορούν τα αποθέματα με τους σημερινούς ρυθμούς κατανάλωσης ενέργειας (Σχήμα 2.1.2), το ήδη υπάρχον πετρέλαιο μπορεί να μας προσφέρει μια αυτονομία της τάξεως των 43 ετών, ενώ τα αποθέματα άνθρακα και αερίου 242 και 59 χρόνια αντίστοιχα. Είναι προφανές ότι, πλέον δεν μπορούμε να στηριχθούμε μόνο στα ορυκτά καύσιμα και πρέπει να πραγματοποιηθεί σταδιακή μετάβαση σε διαφορετικής μορφής καυσίμων.[4]

Επιπρόσθετα, τα ορυκτά καύσιμα και η κατανάλωση πυρηνικής ενέργειας συνδέονται στενά με την υποβάθμιση του περιβάλλοντος, η οποία απειλεί την ανθρώπινη υγεία, μέσω των κλιματικών αλλαγών και των επιπτώσεων του φαινομένου των αερίων του θερμοκηπίου. Αντίθετα, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας προέρχονται από φυσικές πηγές, όπως η ισχύς του ανέμου, η ενέργεια του ήλιου, η υδροηλεκτρική ενέργεια, η ενέργεια της βιομάζας και η γεωθερμία. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας οι οποίες χρησιμοποιούν αυτόχθονες πόρους, βρίσκονται σε αφθονία στη φύση και

έχουν την δυνατότητα να παράγουν ενέργεια χωρίς καθόλου ή με ελάχιστες εκπομπές ρυπαντών αέρα και αερίων του θερμοκηπίου.

Επί του παρόντος καλύπτουν περίπου το 17% της παγκόσμιας ζήτησης πρωτογενούς ενέργειας. Τα τελευταία 30 χρόνια, η μέση αύξηση της χρήσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι περίπου 2% ετησίως. Η εκμετάλλευση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και των σχετικών τεχνολογιών είναι μια κύρια συνιστώσα για την βιώσιμη ανάπτυξη, διότι ευνοεί την αποκέντρωση του συστήματος παραγωγής ισχύος. Επίσης, επιτρέπει την εφαρμογή τοπικών λύσεων, που μπορεί να είναι ανεξάρτητες από το τοπικό δίκτυο, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο την ευελιξία του συστήματος και την παροχή ενέργειας με ευνοϊκούς οικονομικούς όρους σε μικρές απομακρυσμένες εγκαταστάσεις.

Συνολικά, οι ανανεώσιμες τεχνολογίες είναι διαφορετικές μεταξύ τους, τόσο όσον αφορά την τεχνολογική, όσο και την εμπορική τους ωριμότητα. Μερικές είναι έτοιμες να ανταγωνιστούν τα ορυκτά καύσιμα και αν ληφθούν υπόψη και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις ίσως είναι οικονομικότερες, ενώ άλλες απέχουν ακόμη αρκετά από την οικονομική βιωσιμότητα [1].

Η χρήση των ΑΠΕ παρουσιάζει σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη σε σχέση με τη χρησιμοποίηση των συμβατικών καυσίμων ή της πυρηνικής ενέργειας για την παραγωγή θερμότητας, ηλεκτρισμού ή μηχανικής ενέργειας. Τα οφέλη που προκύπτουν από τη λειτουργία μονάδων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας δεν αφορούν μόνο το κοινωνικοοικονομικό γίνεσθαι σε επίπεδο χώρας, αλλά και σε επίπεδο τοπικής κοινωνίας. Επιπλέον, οι Α.Π.Ε. δεν μπορούν να εξαντληθούν, σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα και το ουράνιο. Αν χρησιμοποιηθούν έξυπνα, σε κατάλληλες και αποδοτικές εφαρμογές, μπορούν να παρέχουν μία αξιόπιστη και βιώσιμη παροχή ενέργειας σχεδόν έπ' αόριστον. Επίσης, με την υιοθέτηση αυτής της ενεργειακής πολιτικής μπορεί να επιτευχθεί μια σημαντική μείωση της χρήσης εξαντλήσιμων φυσικών πόρων όπως είναι το πετρέλαιο, ο άνθρακας και το φυσικό αέριο. Ταυτόχρονα μειώνονται σημαντικά οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στην ατμόσφαιρα, και έχουν πολύ μικρότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε σύγκριση με άλλες πηγές ενέργειας [1,6,7].

Οι Α.Π.Ε. μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε άμεσα (κυρίως για θέρμανση), είτε μετατρεπόμενες σε άλλες μορφές ενέργειας (κυρίως

ηλεκτρισμό ή μηχανική ενέργεια). Υπολογίζεται ότι το τεχνικά εκμεταλλεύσιμο ενεργειακό δυναμικό απ' τις Α.Π.Ε. είναι πολλαπλάσιο της παγκόσμιας συνολικής κατανάλωσης ενέργειας. Η υψηλή όμως, μέχρι πρόσφατα, τιμή των νέων ενεργειακών εφαρμογών, τα τεχνικά προβλήματα εφαρμογής, καθώς και οι πολιτικές και οικονομικές σκοπιμότητες που συνδέονται με τη διατήρηση του παρόντος επιπέδου ανάπτυξης στον ενεργειακό τομέα, εμπόδισαν την εκμετάλλευση έστω και μέρους αυτού του δυναμικού.

Όσον αφορά την Ελλάδα, η ανάπτυξη των Α.Π.Ε. έχει καθυστερήσει σε σχέση με άλλες χώρες της Ε.Ε. Τα κυριότερα εμπόδια μιας μεγαλύτερης ανάπτυξης των έργων εγκατάστασης Α.Π.Ε. είναι τα ακόλουθα:

- Μη τήρηση ή απουσία χρόνων ανταπόκρισης των Υπηρεσιών.
- Γραφειοκρατικές και δαιδαλώδεις διαδικασίες αδειοδότησης
- Τοπικές αντιδράσεις και μικροπολιτικά συμφέροντα.
- Οικονομικά αντικίνητρα.
- Έλλειψη υποδομών μεταφοράς και διανομής.

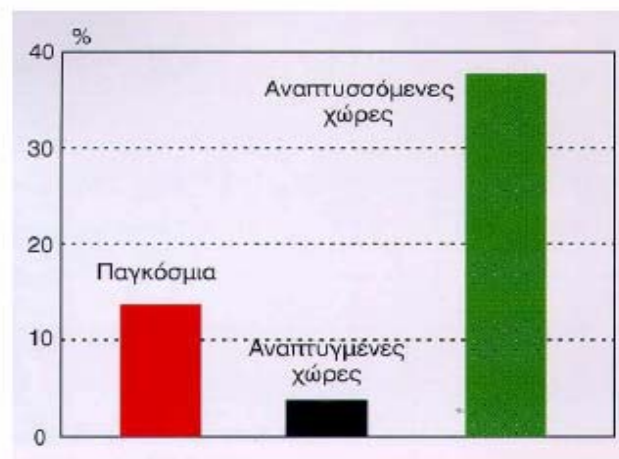
2.2. Η ΒΙΟΜΑΖΑ ΩΣ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΗ ΠΗΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Η πηγή των περισσότερων ανανεώσιμων μορφών ενέργειας είναι ο ήλιος. Η φωτοσύνθεση είναι η διεργασία με την οποία τα φυτά μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε βιομάζα. Οι βασικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται κατά τη μετατροπή της φωτεινής σε χημική ενέργεια είναι το νερό και ο άνθρακας, που είναι άφθονα στη φύση. Η αποδοτικότητα της φωτοσύνθεσης ως μεθόδου μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε οργανικές ενώσεις πλούσιες σε ενέργεια, είναι χαμηλή.

Σήμερα, με τον όρο βιομάζα χαρακτηρίζεται οποιοδήποτε προϊόν ή υποπροϊόν ή υπόλειμμα προέρχεται από οργανική ύλη. Πιο συγκεκριμένα: α) τα υποπροϊόντα και κατάλοιπα της φυτικής, ζωικής και δασικής παραγωγής, β) τα υποπροϊόντα, τα οποία προέρχονται από την βιομηχανική επεξεργασία των υλικών αυτών, γ) τα αστικά λύματα και σκουπίδια, δ) τις φυτικές ύλες που προέρχονται είτε από φυτικά οικοσυστήματα π.χ. αυτοφυή φυτά, είτε από τεχνητές φυτείες αγροτικού ή δασικού τύπου (ενεργειακές καλλιέργειες). Το

2005, σχεδόν τα δύο τρίτα όλων των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας που χρησιμοποιήθηκαν στην Ευρώπη προήλθαν από τη βιομάζα, γεγονός που καθιστά ιδιαίτερα σημαντικό το ρόλο της. Παρόλα αυτά, η παραγωγή βιομάζας έχει αυξηθεί σε ένα πολύ μικρότερο ποσοστό έναντι άλλων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας [1].

Στο Σχήμα 2.2.2 αναφέρονται ενδεικτικές τιμές για την κατανάλωση βιομάζας σε διάφορες αναπτυσσόμενες χώρες, όπου αυτή αποτελεί και τη βασική πηγή ενέργειας. Το γεγονός αυτό, έχει οδηγήσει στην αύξηση του ποσοστού χρήσης της βιομάζας με την μέση τιμή της παγκόσμιας χρήσης να ανέρχεται στο 14%(Σχήμα 2.2.1).



Σχήμα 2.2.1 Η Συμμετοχή της Βιομάζας (%) στη Παγκόσμια Κατανάλωση Ενέργειας [8].

Σχήμα 2.2.2 Στοιχεία χρήσης βιομάζας σε διάφορες αναπτυσσόμενες χώρες [9].

ΧΡΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΑΝΑΠΤΥΣΣΟΜΕΝΕΣ ΧΩΡΕΣ

Χώρα	Κατά κεφαλή κατανάλωση βιομάζας (TN ισοδύναμου ξύλου)	Βιομάζα σαν % της συνολικά καταναλισκόμενης ενέργειας
Βραζιλία	0.79	33
Κόστα Ρίκα	0.79	43
Γουατεμάλα	0.87	72
Τζαμάικα	0.26	11
Μεξικό	0.34	9
Νικαράγουα	0.93	61
Γουιάνα	1.44	55
Ουρουγουάη	0.51	28
Μποτσουάνα	1.72	74
Αίγυπτος	0.52	28
Γκάνα	0.46	63
Κένυα	1.32	86
Άγ. Μαυρίκιος	0.96	46
Μοζαμβίκη	1.06	94
Νιγηρία	1.55	82
Ρουάντα	1.60	97
Σιέρρα Λεόνε	0.64	82
Σουδάν	2.61	95
Τανζανία	2.84	97
Ζαμπία	0.94	63
Ζιμπάμπουε	1.15	43
Ινδία	0.75	57
Ινδονησία	1.08	66
Πακιστάν	0.86	60
Ταϊλάνδη	1.61	21
Φιλιππίνες	1.05	66
Νησιά Φίτζι	1.25	62
Μπαγκλαντές	1.02	88
Κίνα	0.59	28
Κολομβία	1.22	42
Αιθιοπία	0.80	94
Νεπάλ	0.71	97
Περού	1.00	46
Ζαΐρ	0.79	86

Η βιομάζα μπορεί να παράγει ενέργεια με τους εξής τρόπους:

- Παραγωγή καλλιεργειών που αποδίδουν άμυλο, ζάχαρη, κυτταρίνη και έλαια.
- Στερεά απόβλητα τα οποία μπορούν να καούν.
- Αναερόβιοι χωνευτήρες που παράγουν βιοαέριο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας.
- Παραγωγή μεθανίου.
- Παραγωγή βιοκαυσίμων που περιλαμβάνουν αιθανόλη, μεθανόλη, βιοντίζελ και τα παράγωγά τους.

Πλεονεκτήματα Βιομάζας-Βιοκαυσίμων

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της βιομάζας και κατ'επέκταση των βιοκαυσίμων είναι:

- Θεωρούνται φιλικά προς το περιβάλλον, καθώς η χρήση τους, δηλαδή η καύση τους, γίνεται σε έναν κλειστό κύκλο άνθρακα, αφού η εκπεμπόμενη ποσότητα CO₂ είναι η ίδια που απορροφήθηκε κατά την ανάπτυξη των φυτών από τα οποία παράγονται.
- Οι εκπομπές διοξειδίου του θείου (SO₂) είναι μηδενικές ή πολύ χαμηλές, λόγω της πολύ χαμηλής ή μηδενικής περιεκτικότητας τους σε θείο, σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα. Δεν περιέχουν αρωματικούς υδρογονάνθρακες, έχουν χαμηλές εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NO_x), μονοξειδίου του άνθρακα (CO), άκαυστων υδρογονανθράκων και αιθάλης (αιωρούμενα σωματίδια).
- Έχουν καλύτερο ενεργειακό ισοζύγιο σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα, δημιουργώντας καλύτερο ισοζύγιο αερίων του θερμοκηπίου.
- Συμβάλλουν στη μείωση της ενεργειακής εξάρτησης. Εφόσον η βιομάζα είναι εγχώρια πηγή ενέργειας, η αξιοποίησή της σε ενέργεια συμβάλλει σημαντικά στη μείωση της εξάρτησης από εισαγόμενα καύσιμα και βελτίωση του εμπορικού ισοζυγίου, στην εξασφάλιση του ενεργειακού εφοδιασμού και στην εξοικονόμηση του συναλλάγματος.
- Είναι βιολογικά αποδομήσιμα.
- Συμβάλλουν στη διατήρηση των φυσικών πόρων [10,11].

Μειονεκτήματα Βιομάζας-Βιοκαυσίμων

- Οι κινητήρες που καίνε βιοντίζελ εκπέμπουν περισσότερα οξειδία του αζώτου (NO_x) σε σύγκριση με την καύση πετρελαίου κίνησης. Παρατηρείται σε πολλές περιπτώσεις η παραγωγή των βιοκαυσίμων να είναι περισσότερο δαπανηρή από άλλους τρόπους μείωσης των εκπομπών CO_2 .
- Ο μεγάλος όγκος της βιομάζας και η μεγάλη περιεκτικότητά της σε υγρασία, ανά μονάδα παραγόμενης ενέργειας.
- Η δυσκολία στη συλλογή, μεταποίηση, μεταφορά και αποθήκευσή της βιομάζας, έναντι των ορυκτών καυσίμων.
- Σε μια παγκοσμιοποιημένη αγορά πρώτων υλών και καυσίμων, που ήδη υπάρχει, και σε ένα παγκοσμιοποιημένο σύστημα μεταφοράς και υπολογισμού εκπομπών και δικαιωμάτων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, που τείνει να διαμορφωθεί, είναι πολύ πιθανό τα οφέλη από τα πλεονεκτήματα από τη χρήση των βιοκαυσίμων να τα καρπωθούν οι αναπτυσσόμενες χώρες, μειώνοντας τις εκπομπές του κλάδου των μεταφορών, ενώ τα μειονεκτήματα από την καλλιέργεια των φυτών και την παραγωγή της πρώτης ύλης, να βλάψουν τις χώρες του Τρίτου Κόσμου που θα διαθέσουν μεγάλες εκτάσεις για ενεργειακές καλλιέργειες. Έτσι, μπορεί οι αναπτυσσόμενες χώρες να φαίνεται ότι επιτυγχάνουν τους στόχους τους ως προς το Πρωτόκολλο του Κιότο και ταυτόχρονα οι χώρες που παράγουν την πρώτη ύλη να παρουσιάζονται με αυξημένες εκπομπές, λόγω αυξημένης χρήσης λιπασμάτων, διάβρωσης του εδάφους και επεξεργασίας της πρώτης ύλης για την παραγωγή «καθαρών» βιοκαυσίμων.
- Οι δαπανηρότερες εγκαταστάσεις και εξοπλισμός που απαιτούνται για την αξιοποίηση της βιομάζας, σε σχέση με τις συμβατικές πηγές ενέργειας [11,12,13].

Εφαρμογές Βιομάζας στην Ελλάδα

Η βιομάζα στην χώρα μας έχει μια πληθώρα εφαρμογών που αφορούν: (α) την κάλυψη των αναγκών θέρμανσης – ψύξης ή και ηλεκτρισμού σε γεωργικές και άλλες βιομηχανίες, (β) την τηλεθέρμανση κατοικημένων περιοχών (γ) την θέρμανση θερμοκηπίων και (δ) την παραγωγή υγρών καυσίμων με διάφορες διαδικασίες (θερμοχημικές, βιοχημικές). Ως πρώτη ύλη

σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιούνται υποπροϊόντα της βιομηχανίας ξύλου, πυρηνόξυλα, κουκούτσια ροδάκινων και άλλων φρούτων, τσόφλια αμυγδάλων, βιομάζα δασικής προέλευσης, άχυρο σιτηρών, υπολείμματα εκκοκκισμού κ.α. (Σχήμα 2.2.3).

Σχήμα 2.2.3. Κατηγορίες Βιομάζας [4].

Είδος βιομάζας	Κατανάλωση (τόνοι)	Θερμότητα (TJ)	Εξοικονόμηση CO ₂ (τόνοι)
Καυσόξυλα	2.036.000	29.393	2.177.042
Πυρηνόξυλο	400.000	6.698	496.099
Υπολείμματα βιομηχανιών ξύλου	113.154	1.563	155.766
Υπολείμματα εκκοκκισμού	29.050	413	30.590
Πυρήνες	610	11	815
Άχυρο	100	2	148
Σύνολο	2.580.094	38.098	2.821.792

Όμως, το μεγαλύτερο μέρος της βιομάζας στην χώρα μας δυστυχώς παραμένει αναξιοποίητο. Από πρόσφατη απογραφή έχει εκτιμηθεί ότι το σύνολο της άμεσα διαθέσιμης βιομάζας στην Ελλάδα συνίσταται από 7.500.000 τόνους υπολειμμάτων γεωργικών καλλιεργειών (σιτηρών, αραβοσίτου, βαμβακιού, καπνού, ηλίανθου, κληματίδων, πυρηνόξυλου) και από 2.700.000 τόνους δασικών υπολειμμάτων υλοτομίας (κλάδοι, φλοιοί κ.α.) [4].

2.2.1. ΕΙΔΗ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Στην πράξη υπάρχουν δύο τύποι βιομάζας. Πρώτον, η βιομάζα η οποία παράγεται από ενεργειακές καλλιέργειες και δεύτερον, οι υπολειμματικές μορφές (τα κάθε είδους φυτικά υπολείμματα, ζωικά απόβλητα και τα απορρίμματα) [14].

Όσον αφορά τις υπολειμματικές μορφές βιομάζας, αυτές διαιρούνται σε 4 κατηγορίες, των γεωργικών και δασικών προϊόντων, των αποβλήτων της τροφικής διαδικασίας, των πολφών και του χαρτιού, καθώς και αυτή των

αστικών και άλλων αποβλήτων. Συγκεκριμένα, η κατηγορία των γεωργικών και δασικών προϊόντων περιλαμβάνει για παράδειγμα, υπολείμματα ξύλου και φλούδες, πριονίδι, φλοιούς ρυζιού, υπολείμματα βαμβακοκαλλιιεργειών, ελαιοπυρήνα και άλλα. Η κατηγορία πολφών και χαρτιού περιλαμβάνει πολφούς από υπολείμματα επεξεργασίας οينوπνευματωδών ποτών και λασπώδη υπολείμματα αρχικών καθαρισμών. Τέλος, η κατηγορία των αστικών και άλλων αποβλήτων περιλαμβάνει λασπώδεις ακαθαρσίες υπονόμων, ακατέργαστα απορρίμματα, απορριπτόμενους τύπους άλλων καυσίμων και εργοστασιακά απόβλητα βιομάζας

Οι ενεργειακές καλλιέργειες διακρίνονται σε ετήσιες και πολυετείς ανάλογα με το κύκλο ζωής τους. Στην Ελλάδα, έχει εξεταστεί ένας μεγάλος αριθμός ενεργειακών καλλιιεργειών που θεωρούνται ως οι πλέον κατάλληλες και υποσχόμενες για τις μεσογειακές εδαφοκλιματικές συνθήκες . Αυτές είναι:

1. Πολυετείς:

- Γεωργικές: Αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus*), καλάμι (*Arundodonax L.*), μίσχανθος (*Miscanthus x giganteus*), switchgrass (*Panicum virgatum*)
- Δασικές: Ευκάλυπτος (*Eucalyptus camaldulensis Dehnh. & Eglobules Labill.*), ψευδακακία (*Robinia pseudoacacia*).

2. Ετήσιες: σακχαρούχο ή γλυκό σόργο και ινώδες σόργο (*Sorghum bicolor L. Moench*), κενάφ (*Hibiscus cannabinus L.*), ελαιοκράμβη (*Brassica napus L.*), βρασσική η αιθιόπια (*Brassica carinata L. Braun*) [15].

Στοιχειακή ανάλυση

Η στοιχειακή σύνθεση της βιομάζας έχει άμεση επίδραση στο σχηματισμό ανεπιθύμητων εκπομπών ρύπων κατά την καύση της. Το περιεχόμενο άζωτο της καίμενης βιομάζας συνεισφέρει σημαντικά στην εκπομπή οξειδίων του αζώτου (NO_x) σε μονάδες καύσης βιομάζας (20-70% του αζώτου μετατρέπεται σε NO_x ανεξάρτητα της θερμοκρασίας της αντίδρασης).

Επίσης, το θείο σχηματίζει κατά την καύση οξείδια του θείου (SO_x), τα οποία είναι διαβρωτικά και αντιδρώντας με υδρατμούς παράγουν θειικό οξύ, το οποίο είναι ανεπιθύμητο (όξινη βροχή κλπ.).

Το χλώριο, επίσης, μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στους εναλλάκτες θερμότητας και στα συστήματα απαγωγής των καυσαερίων.

Γενικά, στα καύσιμα βιομάζας εμφανίζονται οι εξής τυπικές τιμές στοιχειακής ανάλυσης:

(% κ.β. ξηρής βάσης):

- Ο άνθρακας κυμαίνεται μεταξύ 40-50%,
- Το υδρογόνο από 4-6% και
- Το οξυγόνο από 35-45%.
- Το άζωτο ανιχνεύεται, με κάποιες εξαιρέσεις, σε ποσοστό μικρότερο του 1%,
- Το θείο είναι αμελητέο (0.1%), ενώ
- Το χλώριο είναι, συνήθως, μικρότερο του 0.4%.

Η υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο, οφειλόμενη στη λιγνοκυτταρινική δομή των φυτικών ιστών, είναι η αιτία, για τη χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη της βιομάζας, σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα. Σημαντικό, περιβαλλοντικό πλεονέκτημα των καυσίμων βιομάζας, σε σύγκριση με τους γαιάνθρακες, είναι ότι η βιομάζα περιέχει ελάχιστες ποσότητες θείου [14].

Προσεγγιστική ανάλυση

Στην προσεγγιστική ανάλυση, προσδιορίζεται η κατά βάρος σύσταση της βιομάζας σε πτητικά, τέφρα και μόνιμο άνθρακα. Ως μόνιμος άνθρακας χαρακτηρίζεται το ποσοστό του άνθρακα, που δεν αντιδρά, για την παραγωγή πτητικών προϊόντων (πτητικός άνθρακας).

Γενικά, η βιομάζα παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά (>70%), σε αντίθεση με τους γαιάνθρακες (40%). Το σημαντικό ποσοστό πτητικών δημιουργεί την ανάγκη παροχής δευτερεύοντα αέρα, επάνω από την εστία καύσης, στις μονάδες καύσης βιομάζας. Η τέφρα θεωρείται σαν παραπροϊόν που, ανάλογα με τη χημική σύνθεση και ποσότητα, μπορεί να δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα στις μονάδες καύσης ή αεριοποίησης, γιατί σε υψηλές θερμοκρασίες τήκεται και προκαλεί την υάλωση, η οποία καταστρέφει τόσο τα τοιχώματα, όσο και τη σχάρα. Επίσης, το μεγάλο ποσοστό τέφρας δημιουργεί την ανάγκη αυτόματης απομάκρυνσης της από το θάλαμο καύσης, καθώς και εγκατάστασης συστημάτων κατακράτησης της

ιπτάμενης τέφρας στην καπνοδόχο. Ωστόσο, η τέφρα παίζει θετικό ρόλο στην αεριοποίηση, λόγω των μετάλλων που περιέχει, τα οποία καταλύουν ορισμένες αντιδράσεις στην αέρια φάση.

Σε ότι αφορά στο μόνιμο άνθρακα, σημειώνεται ότι κατά την πυρόλυση ο άνθρακας που παραμένει μετά την διεργασία, είναι πολύ πιο ενεργός, από χημική άποψη και επομένως πιο εύκολο να αεριοποιηθεί από το μόνιμο άνθρακα των γαιανθράκων [14].

Θερμογόνος δύναμη

Η θερμογόνος δύναμη εκφράζει την ενέργεια που απελευθερώνεται, κατά την καύση της μονάδας μάζας του καυσίμου. Αποτελεί τη βάση προσδιορισμού της απόδοσης του ενεργειακού συστήματος. Στους προσδιορισμούς των θερμοχημικών διεργασιών, είναι απαραίτητο να διαχωρίζεται η ανώτερη από την κατώτερη θερμογόνο δύναμη. Στην ανώτερη θερμογόνο δύναμη συμπεριλαμβάνεται η λανθάνουσα θερμότητα του νερού. Συνήθως, η λανθάνουσα θερμότητα του νερού δεν επανακτάται και για αυτό είναι πιο σωστό να χρησιμοποιείται η κατώτερη θερμογόνος δύναμη, η οποία υπολογίζεται από την ανώτερη, σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$Κ.Θ.Δ. = Α.Θ.Δ. - 2257 \times H \times 18 \times 4 / 200$$

Όπου Κ.Θ.Δ. = κατώτερη θερμογόνος δύναμη σε kJ/kg (ξηρή βάση)

Α.Θ.Δ. – ανώτερη θερμογόνος δύναμη σε kJ/kg (ξηρή βάση)

H = % (ξηρή βάση) περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο.

Γενικά, το φάσμα των ανώτερων θερμογόνων δυνάμεων των διαφόρων ειδών βιομάζας κυμαίνεται από 14 – 23 kJ/kg (ξηρή βάση). Οι διαφορές οφείλονται κυρίως στο διαφορετικό περιεχόμενο άνθρακα (κύρια πηγή ενέργειας) και στη διαφορετική περιεκτικότητα σε τέφρα [14].

Υγρασία

Η υγρασία θεωρείται ανεπιθύμητη πρόσμιξη για τις θερμοχημικές διεργασίες, η οποία πρέπει να αφαιρεθεί στο μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό με ξήρανση (φυσική ή θερμική). Η υγρασία στην περίπτωση της καύσης της βιομάζας μειώνει την τελική ωφέλιμη ενέργεια και συνεπώς την απόδοση του ενεργειακού συστήματος, συμβάλλοντας, ταυτόχρονα, στην αυξημένη εκπομπή ρύπων. Υπάρχει ένα πρακτικό όριο αυτογενούς καύσης σε,

περίπου, 67% κ.β. υγρασία. Άνωθεν του ορίου αυτού υγρασίας τα κλαδοδέματα ή το ξύλο δεν μπορούν να καούν αυτοσυντηρούμενα και οποιαδήποτε θερμοχημική διεργασία είναι αδύνατη [14].

Πυκνότητα

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

Όπως και στο ποσοστό υγρασίας, η πυκνότητα ενός βιοκαυσίμου διαφέρει αρκετά ανάλογα το είδος του. Έτσι, συναντώνται πυκνότητες της τάξης των 150-200kg/m³ σε αγροτικά υπολείμματα, όπως άχυρο και δημητριακά ή πριονίδια και της τάξης των 600-900kg/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 γαιάνθρακας.

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 κομμάτια 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 στην τεχνολογία μετατροπής ή στις εγκαταστάσεις προετοιμασίας και εμπλουτισμού του καυσίμου [16].

2.2.2. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Οι μέθοδοι της ενεργειακής μετατροπής της βιομάζας είναι διάφορες (Σχήμα 2.2.4). Διακρίνονται σε θερμοχημικές (ξηρές) ή σε βιοχημικές (υγρές) . Η επιλογή της μεθόδου μετατροπής προσδιορίζεται από τους εξής παράγοντες, τη σχέση C/N και την περιεχόμενη υγρασία των υπολειμμάτων, την ώρα της συλλογής.

Θερμοχημικές διεργασίες

Οι θερμοχημικές διεργασίες περιλαμβάνουν αντιδράσεις που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, για διαφορετικές συνθήκες οξείδωσης. Οι διεργασίες αυτές χρησιμοποιούνται για τα είδη της βιομάζας με σχέση C/N>30 και υγρασία <50%. Στις διεργασίες αυτές περιλαμβάνονται:

- α)** Η πυρόλυση (θέρμανση απουσία αέρα).
- β)** Η απευθείας καύση
- γ)** Η αεριοποίηση
- δ)** Η υδρογονοδιάσπαση

Βιοχημικές διεργασίες

Οι βιοχημικές διεργασίες, που ονομάζονται έτσι, επειδή είναι αποτέλεσμα μικροβιακής δράσης, χρησιμοποιούνται για προϊόντα και υπολείμματα, όπου η σχέση C/N<30 και υγρασία >50% [17].

Οι βιοχημικές διεργασίες διακρίνονται στις:

- α)** Αερόβια ζύμωση
- β)** Αναερόβια ζύμωση



Σχήμα 2.2.4 Τρόποι κατεργασίας και χρήσης ειδών βιομάζας [17].

Άμεση καύση βιομάζας

Η βιομάζα μπορεί να καεί σε μικρής κλίμακας μοντέρνους λέβητες ατμού για σκοπούς θέρμανσης ή σε μεγαλύτερους λέβητες για τη παραγωγή ηλεκτρισμού ή συμπαραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας (CHP – combined heat and power).

Το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας βασίζεται στο κύκλο Rankine (στρόβιλος ατμού).

Στα συστήματα καύσης βιομάζας που είναι σε εμπορική χρήση σε όλο τον κόσμο, χρησιμοποιούνται ανόμοιες / ποικιλόμορφες τεχνολογίες. Αποκλειστικής καύσης βιομάζας εργοστάσια μπορούν να καίνε ένα μεγάλο εύρος καυσίμων, συμπεριλαμβανομένων και αποβλήτων.

Η μετατροπή της τεχνολογίας των σταθμών παραγωγής, ώστε να είναι δυνατή η ταυτόχρονη καύση βιομάζας και άνθρακα χρησιμοποιώντας κονιοποιημένο καύσιμο (PF-pulverized fuel) και ανακυκλοφορούμενη ρευστοποιημένη κλίνη (CCFB – catalytic circulating fluidized bed), ίσως να είναι μια επιλογή [17].

Μέθοδος αεριοποίησης της βιομάζας

Η αεριοποίηση της βιομάζας μετατρέπει τη βιομάζα σε ένα χαμηλής, έως μέτριας θερμογόνου ικανότητας αέριο καύσιμο.

Το καύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για απευθείας παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού με άμεση καύση σε Μ.Ε.Κ. και ύστερα με οδήγηση του καυσαερίου σε στροβίλους ή καύση απευθείας σε λέβητες μετά από κατάλληλο καθαρισμό.

Εναλλακτικά, το παράγωγο αέριο μπορεί να αναμορφωθεί για να παράγει καύσιμα όπως μεθανόλη και υδρογόνο, τα οποία έπειτα να χρησιμοποιηθούν σε κυψέλες καυσίμου ή μικροστροβίλους.

Τα συστήματα που βασίζονται στην αεριοποίηση της βιομάζας και την καύση του παράγωγου καυσίμου ίσως παρουσιάσουν πλεονεκτήματα συγκρινόμενα με την απευθείας καύση της, όσον αφορά τις οικονομίες κλίμακας και καθαρής και επαρκούς λειτουργίας.

Εκατοντάδες μικρής κλίμακας σταθμοί σταθερής κλίνης με αεριοποίηση λειτουργούν σε όλο τον κόσμο, ειδικά σε αναπτυσσόμενες χώρες. Πρόσφατες δραστηριότητες αεριοποίησης ειδικά σε βιομηχανοποιημένες χώρες έχουν εστιάσει στα συστήματα ρευστοποιημένης κλίνης, συμπεριλαμβανομένων και των συστημάτων ανακύκλωσης της “άμμου” της ρευστοποιημένης κλίνης.

Μεγαλύτερα συστήματα, στα οποία η αεριοποιημένη βιομάζα καίγεται και οδηγείται – το καυσαέριο- διαδοχικά σε στροβίλους αερίου και στην συνέχεια σε λέβητα ανάκτησης θερμότητας «H.R.S.G» (heat recovery steam generator) από τον οποίο εκμεταλλευόμαστε τον παραγόμενο ατμό και τον εκτονώνουμε σε ατμοστρόβιλο (όλο το σύστημα ονομάζεται BIGCC: Biomass Integrated Gasification Combined Cycle) είναι σε πειραματικό στάδιο. Τα BIGCC συστήματα μπορούν να οδηγήσουν σε βαθμούς απόδοσης έως και 50%.

Η αεριοποίηση γίνεται ένα αυξανόμενο δημοφιλές μέσο διαχείρισης των δημοτικών στερεών αποβλήτων και ένα σημαντικό κομμάτι των νέων εργοστασιακών αποβλήτων σε ενέργεια που θα βασιστεί στη τεχνολογία αυτή [17].

Πυρόλυση βιομάζας

Η πυρόλυση της βιομάζας παράγει ένα υγρό καύσιμο, που μπορεί να μεταφερθεί και να αποθηκευθεί, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται ο υποδιπλασιασμός των αναγκαίων σταδίων της παραγωγής του καυσίμου, αλλά και της παραγωγής της ηλεκτρικής ενέργειας.

Το καύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παραχθεί θερμότητα και ηλεκτρισμός με καύση σε λέβητες, μηχανές και τουρμπίνες. Προϊόντα πέρα από τα υγρά καύσιμα μπορούν να αποκτηθούν από τη πυρόλυση-όπως ζωικός άνθρακας και αέρια καύσιμα [17].

Αναερόβια χώνευση

Η αναερόβια χώνευση είναι μια βιολογική διαδικασία, κατά την οποία μετατρέπεται στερεή ή υγρή βιομάζα σε αέριο. Το αέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα και περιέχει διάφορους ιχνηθέντες.

Η αναερόβια χώνευση χρησιμοποιείται στη διαχείριση απόβλητων βιομηχανικής, αγροτικής και οικιακής προέλευσης. Χρησιμοποιείται επίσης σε εργοστάσια διαχείρισης απόβλητων υπονόμων, για να μειώσουν τον όγκο αιωρημάτων και να παράγουν αέριο για θέρμανση και ηλεκτρισμό.

Εγκαταστάσεις τύπου φάρμας (Farm-based facilities) είναι συνηθισμένες, ειδικά σε χώρες όπως η Κίνα και Ινδία, σε κλίμακες νοικοκυριών ή χωριών για μαγείρεμα, θέρμανση και φωτισμό.

Πάνω από 600 εργοστάσια που διαχειρίζονται απόβλητα αγροκτημάτων και συχνά επεξεργάζονται (αναερόβια χώνευση) απόβλητα ποικίλων πηγών λειτουργούν στη Β. Αμερική και Ευρώπη [17]. Η χρησιμοποίηση της αναερόβιας χώνευσης σε εγκαταστάσεις διαχείρισης υπονόμων, στη διαχείριση οργανικών τμημάτων δημοτικών στερεών αποβλήτων (MSW - Municipal Solid Waste) και στη διαχείριση των βιομηχανικών οργανικών αποβλήτων, αυξάνεται συνεχώς.

Τα στέρεα και υγρά υπολείμματα από τη διαδικασία αναερόβιας χώνευσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λίπασμα οργανικής προέλευσης.

Παραγόμενο αέριο καύσιμο σε Χ.Υ.Τ.Α. (Landfill gas)

Το αέριο χωματερής (LFG) είναι ένα προϊόν διαδικασίας αναερόβιας και αερόβιας χώνευσης και γενικά αποτελείται από μεθάνιο σε ποσοστό μέχρι και 50%. Μόνο 30-40% του αέριου χωματερής συλλέγεται σε κανονικές συνθήκες, με τα υπολείμματα του αέριου να διαρρέουν στην ατμόσφαιρα.

Το αέριο που συλλέγεται μπορεί να καθαριστεί και να καεί αποκλειστικά σε μηχανές ή σε συνδυασμό με στροβίλους, για να παραχθεί θερμότητα ή ηλεκτρισμός [17].

Εστεροποίηση φυτικών ελαίων /Φυσικο-χημική μετατροπή

Ο τρόπος της φυσικο-χημικής μετατροπής εφαρμόζεται στη βιομάζα, από την οποία φυτικά έλαια μπορούν να αποκτηθούν με άσκηση πίεσης. Τα φυτικά έλαια μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ειδικές μηχανές ή μηχανές πετρελαίου, μετά από ένα στάδιο εστεροποίησης για τη παραγωγή ελαίου / μεθυλεστέρα.

Το βιοκαύσιμο από ελαιοκράμβη (oilseed rape) παράγεται σε αρκετές ευρωπαϊκές χώρες, με μεγαλύτερη παραγωγή εκείνη της Γερμανίας [17].

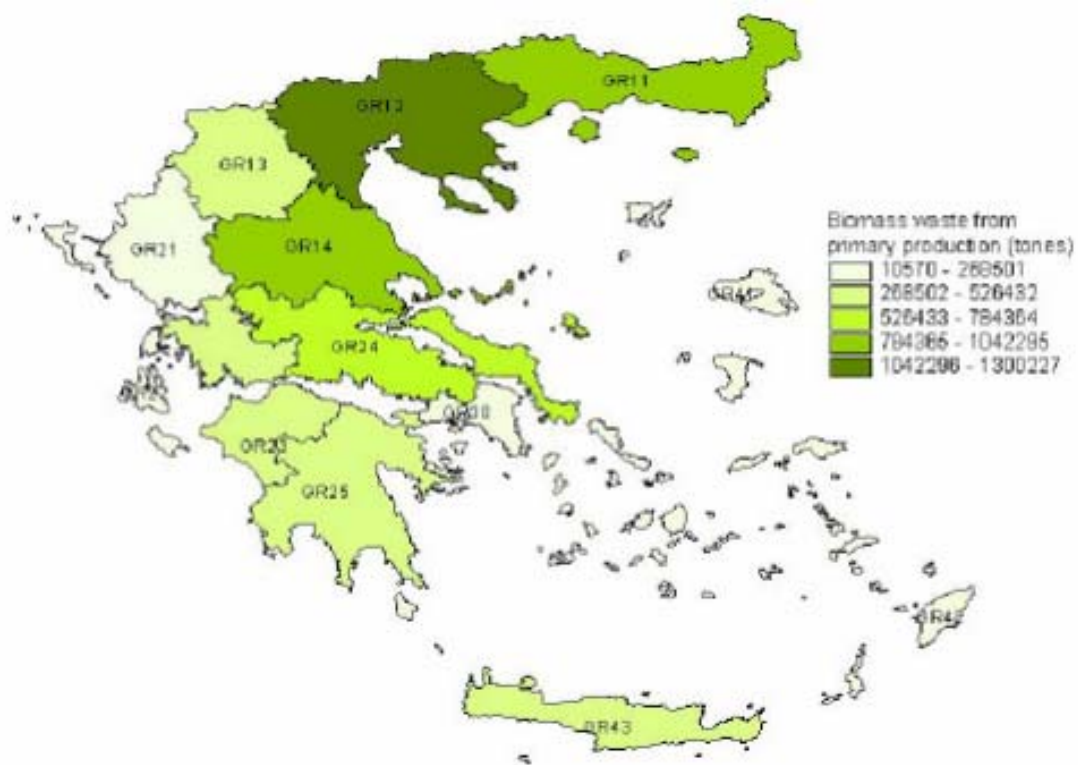
Ζύμωση και υδρόλυση

Η παραγωγή αιθανόλης από τη βιομάζα παρέχει ένα υψηλής ποιότητας καύσιμο για τον τομέα των μεταφορών. Η διαδικασία της παραγωγής βιοαιθανόλης εξαρτάται από το τύπο θεώρησης της βιομάζας. Τα σάκχαρα μπορούν να ζυμωθούν με διάφορους οργανισμούς. Η αμυλώδης και κυτταρική βιομάζα χρειάζεται πρώτα να διασπαστεί μέσω όξινης ή ενζυματικής υδρόλυσης.

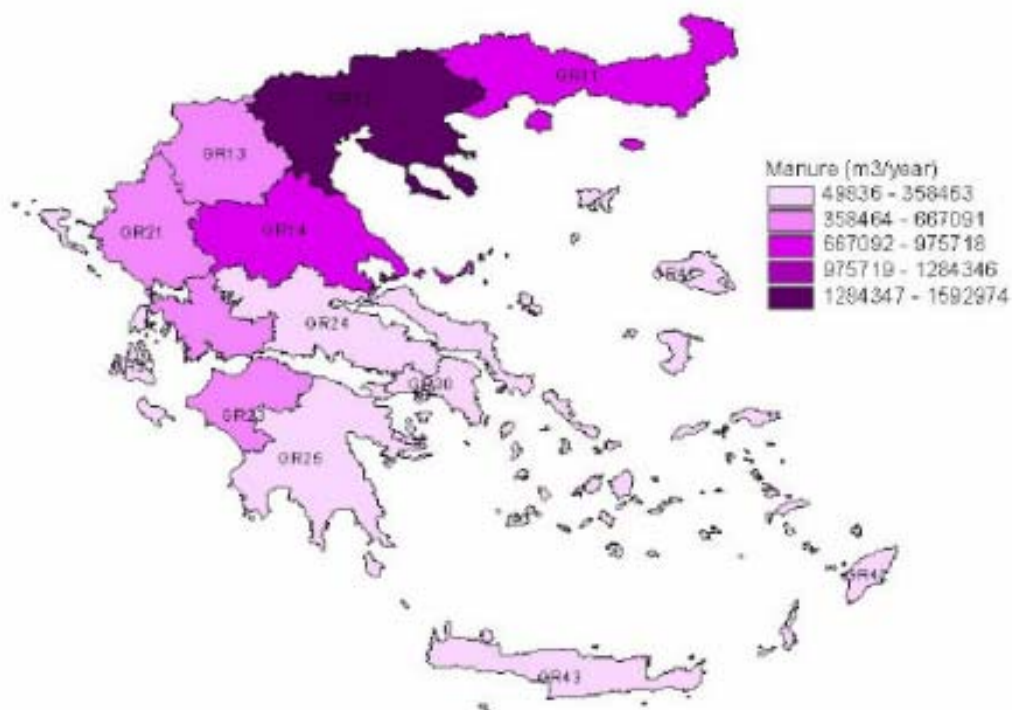
Πρόοδος σημειώνεται στην ανάπτυξη των τεχνολογιών που στοχεύουν στην επαρκώς μετατρεπόμενη κυτταρινική βιομάζα. Η επανάσταση σε αυτό το τομέα, θα πρόσφερε μεγαλύτερες ευκαιρίες για αιθανόλη, εξαιτίας της αυξημένης απόδοσης μετατροπής και της εύκολης αποθήκευσής της [17].

2.3. ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

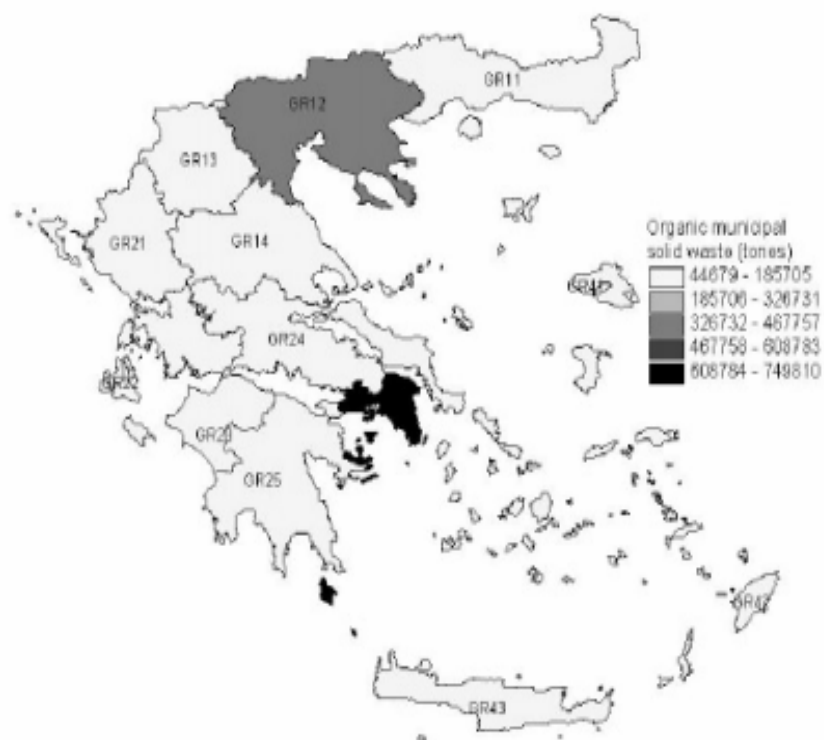
Οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας είναι υλικά που προέρχονται κυρίως από παρθένα βιομάζα, περιέχουν ενέργεια και εν τέλει απορρίπτονται. Η υπολειμματική μορφή βιομάζας παράγεται από ανθρώπινες δραστηριότητες και ορισμένα φυσικά γεγονότα. Περιλαμβάνει: α) αγροτικά υπολείμματα, όπως κοπριά ζώων και υπολείμματα από συγκομιδή σοδειών σε αγροτικές και συναφείς διεργασίες (Σχήμα 2.3.1 και Σχήμα 2.3.2), (β) υπολειμματικές μορφές ξύλου και σχετικά υπολείμματα στα δάση από δασοκομικές δραστηριότητες και από παραγωγή κούτσουρων, (γ) τα απόβλητα της αγροτικής και της σχετικής με δάση βιομηχανίας όπως η βιομηχανία πολτού και χάρτου και η βιομηχανία παραγωγής τροφών και (δ) τα στερεά αστικά απόβλητα (Σχήμα 2.3.3 και Σχήμα 2.3.4).



Σχήμα 2.3.1 Αγροτικά υπολείμματα από την πρωτογενή παραγωγή (γεωργία) [18].



Σχήμα 2.3.2 Αγροτικά υπολείμματα από την δευτερογενή παραγωγή (κτηνοτροφία) [18].



Σχήμα 2.3.3 Οργανικά δημοτικά στερεά απόβλητα [18].



Σχήμα 2.3.4 Λύματα [18].

2.3.1. ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ

Τα αγροτικά υπολείμματα τα οποία παράγονται στον αγρό, διαχωρίζονται μεταξύ: α) υπολειμμάτων, τα οποία παραμένουν στον αγρό μετά την ετήσια συγκομιδή της σοδιάς, όπως φύλλα, στελέχη, καρποί κ.λπ. Οι κυριότερες ετήσιες καλλιέργειες είναι τα χειμερινά δημητριακά, το ρύζι, ο αραβόσιτος, το βαμβάκι, ο καπνός και τα ζαχαρότευτλα και β) υπολείμματα από πολυετή φυτά μετά το κλάδεμα δέντρων και αμπελιών, όπως κλαδοδέματα ελιάς, πορτοκαλιάς, αμυγδαλιάς, ροδακινιάς, αμπέλου, κ.λπ.

Το διαθέσιμο δυναμικό βιομάζας ζωικής προέλευσης περιλαμβάνει κυρίως απόβλητα εντατικής κτηνοτροφίας από κτηνοτροφεία, χοιροστάσια, βουστάσια και σφαγεία. Τα ζώα, τα οποία παράγουν μεγάλες και τοπικά συγκεντρωμένες ποσότητες περιττωμάτων, είναι τα πρόβατα, τα ερίφια, οι αγελάδες, τα μοσχάρια, οι χοίροι, τα κοτόπουλα πτηνοτροφείου και τα πουλερικά εν γένει [1].

Το παγκόσμιο δυναμικό των αγροτικών υπολειμμάτων έχει εκτιμηθεί 3-4 δις τόνους ετησίως. Η συνολική ποσότητα των υπολειμμάτων της αγροτικής παραγωγής στην Ευρωπαϊκή Ένωση είναι περίπου 153 εκ. τόνοι ξηρής ύλης. Οι περισσότερες μελέτες υποθέτουν ότι είναι δυνατόν να συλλεχθεί 25% περίπου των παγκοσμίως διαθέσιμων αγροτικών υπολειμμάτων. Στην Ευρώπη υπάρχουν μεγάλες ανεκμετάλλετες ποσότητες προσφερόμενης βιομάζας.

Στην Ελλάδα η εκτροφή προβάτων και εριφίων είναι ιδιαίτερα εκτεταμένη και η κοπριά βρίσκεται σκορπισμένη σε όλη την έκταση των βοσκοτόπων. Μεγάλες ποσότητες συγκεντρωμένης κοπριάς παράγονται στα εκτροφεία αγελάδων, χοίρων και πουλερικών.

Στην Ελλάδα, η συνολική έκταση της γης, η οποία χρησιμοποιείται για αγροτική παραγωγή, είναι περίπου 3,8 εκ. εκτάρια, από τα οποία το 60% αποτελείται από αρόσιμη γη, το 25% αποτελείται από καλλιέργειες αμπελιών και δέντρων, το 3% αποτελείται από κήπους και το 12% βρίσκεται σε αγρανάπαυση [1].

2.3.2. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΥΠΟΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΕΣΠΕΡΙΔΟΕΙΔΩΝ

Κατάλοιπα από βιομηχανίες γεωργικής παραγωγής και επεξεργασίας, κυρίως σε χώρες της Μεσογείου, είναι άμεσα διαθέσιμα σε μεγάλες ποσότητες. Στερεά απόβλητα παράγονται από κάθε κοινωνική δραστηριότητα, η υγειονομική ταφή των οποίων δεν είναι πλέον βιώσιμη, λόγω του υψηλού κόστους και των περιβαλλοντικών κανονισμών. Η καύση αυτών των αποβλήτων μπορεί να μειώσει τον όγκο των αποβλήτων, επιτρέποντας την ενεργειακή αξιοποίησή τους.

Σύμφωνα με στοιχεία του Υπουργείου Γεωργίας το σύνολο της παραγωγής των εσπεριδοειδών στην Ελλάδα κάθε χρόνο είναι περί τους 1.000.000 τόνους, από τους οποίους περίπου μόνο το 1/3 επεξεργάζονται προς χυμοποίηση. Από αυτές τις ποσότητες το 80% αφορούν πορτοκάλια, το 12,4% λεμόνια, το 6,2% μανταρίνια και περίπου 1% “grape fruit” (στοιχεία 1999).

Στο νησί της Κρήτης, η ετήσια παραγωγή των υποπροϊόντων ελιάς, εσπεριδοειδών και αμπέλου είναι μεγάλη. Η παραγωγή του πυρήνα ελιάς μόνο είναι ισοδύναμη με 40-50 ktoe / y και σήμερα χρησιμοποιείται ως καύσιμο σε λέβητες, κλιβάνους, ασβεστοκαμίνους κλπ. Ωστόσο, η καύση του είναι γενικά ανεξέλεγκτη, δημιουργώντας περιβαλλοντική ρύπανση [19]. Από την άλλη μεριά, υπάρχει μια υπερπαραγωγή εσπεριδοειδών, η καλλιέργεια των οποίων παράγει αυξημένα παραπροϊόντα. Υποπροϊόντα όπως τα φύλλα σπαταλώνται στην χωματερή, ενώ οι φλούδες χρησιμοποιούνται για τη διατροφή των ζώων [20]. Η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία των υπολειμμάτων αυτών, τα καθιστά λιγότερο ενδιαφέροντα για θερμικές εφαρμογές.

Το κόστος ξήρανσης των φλοιών είναι πολύ υψηλό και στην Ελλάδα μόνο μία μονάδα ξηραίνει τους φλοιούς. Ως εκ τούτου, τα εργοστάσια θέλουν να δίνουν αυτούσια τα στερεά απόβλητα στους κτηνοτρόφους για ζωοτροφή σχεδόν δωρεάν, διότι τους δημιουργούν προβλήματα διάθεσης και ρύπανσης του περιβάλλοντος [21].

Στην Κρήτη, υπάρχει εν ενεργεία ένα μόνο εργοστάσιο επεξεργασίας εσπεριδοειδών (BIOXYM A.E.), το οποίο βρίσκεται στα Χανιά και επεξεργάζεται ετησίως 7.400 τόνους εσπεριδοειδών. Από αυτές τις

ποσότητες, το 40% πηγαίνει στη χυμοποίηση και το 60% (υπολείμματα) διοχετεύεται χωρίς αντίτιμο στους κτηνοτρόφους [22].

Λαμβάνοντας υπόψη ότι, στην Κρήτη κάθε χρόνο περίπου 72.000 τόνοι των υποπροϊόντων εσπεριδοειδών εξακολουθούν να είναι διαθέσιμα με ένα ενεργειακό δυναμικό περίπου των 1,3 GJ / y, η προοπτική τους για την τοπική παραγωγή ενέργειας δεν πρέπει να παραληφθεί. Επιπλέον, καθώς η ετήσια αύξηση της ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας στο νησί (περίπου 100000 TON / y) είναι πολύ υψηλή (8,5%) [19, 20], κυρίως λόγω της ευημερούσας τουριστικής βιομηχανίας δημιουργώντας προβλήματα στην παροχή ηλεκτρικού ρεύματος, η πραγματοποίηση τεχνολογιών καύσης βιομάζας στο ενεργειακό σύστημα της Κρήτης μπορεί να είναι μια εφικτή μακροπρόθεσμη λύση.

Μεταξύ των διαθέσιμων τεχνολογιών καύσης, οι καυστήρες ρευστοποιημένης κλίνης έχουν θεωρηθεί ως οι πλέον κατάλληλοι για τα καύσιμα βιομάζας, λόγω των εγγενών πλεονεκτημάτων τους έναντι των συμβατικών συστημάτων απλής σχεδίασης και κλιμάκωσης, την ευελιξία του καυσίμου, τη σχετικά χαμηλή και ομοιόμορφη θερμοκρασία, την υψηλή απόδοση και τις χαμηλές εκπομπές ρύπων [23, 24, 25, 26, 27, 28, 29]. Μια ποικιλία γεωργικών υπολειμμάτων, όπως κουκούτσι ροδάκινου και βερίκοκου, ελαιοπυρήνας, περίβλημα φουντουκιού, φλοιός ρυζιού, στέλεχος βαμβακιού, άχυρο, ροκανίδια και φυτά πιπεριάς έχουν χρησιμοποιηθεί σε μονάδες ρευστοποιημένης κλίνης και πολλές έρευνες έχουν διεξαχθεί για τις εκπομπές αέριων ρύπων, την αποτελεσματικότητα και τα προβλήματα που σχετίζονται με την τέφρα [23, 27, 28, 29, 30, 31, 32].

Οι εκπομπές CO έχουν βρεθεί να αυξάνονται με τα περιεχόμενα πτητικά συστατικά των καυσίμων και σε ορισμένες περιπτώσεις έχουν αναφερθεί τιμές έως και 1,6% vol [27]. Αυτές ελέγχονται με την αναλογία αέρα ως προς το καύσιμο, την ταχύτητα ρευστοποίησης, την τροφοδοσία του καυστήρα, την προσθήκη δευτερογενούς αέρα, κλπ. [25, 26, 27, 28, 29, 30]. Οι εκπομπές SO₂ είναι συνήθως πολύ χαμηλές για αυτό το είδος των υπολειμμάτων, ενώ οι εκπομπές NO_x έχει αποδειχθεί ότι εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από περιεκτικότητα σε άζωτο των καυσίμων, τη μέθοδο εισαγωγής του αέρα και τη θερμοκρασία της κλίνης [25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33]. Οι αποδόσεις καύσης κυμαίνονται μεταξύ 91 και 99,8% [23, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33].

Η καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη των υπολειμμάτων από καλλιέργειες πορτοκαλιάς και βιομηχανικής επεξεργασίας των προϊόντων δεν έχει μελετηθεί πριν. Η μόνη πληροφορία προέρχεται από μια μελέτη που σχετίζεται με το χημικό χαρακτηρισμό των ξύλων και τη χρήση τους σε διεργασίες πολυτοποίησης [34]. Ως εκ τούτου, η παρούσα μελέτη αποσκοπεί στην αξιολόγηση ορισμένων από τα σημαντικότερα γεωργικά υπολείμματα των μεσογειακών χωρών, τα οποία παραμένουν ανεκμετάλλευτα για την παραγωγή ενέργειας. Επικεντρώθηκε στην απόδοση αυτών των υπολειμμάτων σε σύγχρονες καθαρές τεχνολογίες, όπως η ρευστοποιημένη κλίνη.

2.4. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΥΣΗΣ ΣΕ ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΚΛΙΝΗ

2.4.1. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ

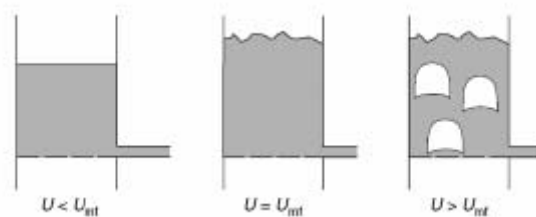
Η ρευστοποιημένη κλίνη σωματιδίων είναι ιδανική για εφαρμογές όπου απαιτείται πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων, ξήρανση προϊόντος, ανάδευση στερεών ή μεταφορά θερμότητας.

Η ρευστοποιημένη κλίνη είναι μια κλίνη στερεών σωματιδίων τα οποία αιωρούνται στην τυρβώδη ροή του αέρα της καύσης, που παρέχεται από κάτω. Τα στερεά σωματίδια είναι κυρίως αδρανή σωματίδια, όπως τέφρα γαιάνθρακα ή απορροφητικά υλικά θείου, όπως ασβεστόλιθος ή δολομίτης.

Τα σωματίδια του καυσίμου αποτελούν μόνο το 1% της μάζας της κλίνης. Σε μικρές ταχύτητες ο αέρας περνά μέσα από τα κενά μεταξύ των στερεών σωματιδίων, ενώ η κλίνη παραμένει σταθερή. Σε μεγάλες ταχύτητες ο αέρας ρέει μέσω της κλίνης υπό μορφή φουσαλίδων και το σύστημα συμπεριφέρεται σαν ένα αναδευόμενο ρευστό, από όπου προήλθε και ο όνομα ρευστοποιημένη-ρευστοστερεά κλίνη. Σε ταχύτητες μεγαλύτερες είτε ίσες με την ταχύτητα ελεύθερης πτώσης των σωματιδίων, τα σωματίδια παρασύρονται έξω από τον κλίβανο, συλλέγονται σε κυκλώνες και ανακυκλώνονται στην κλίνη [7].

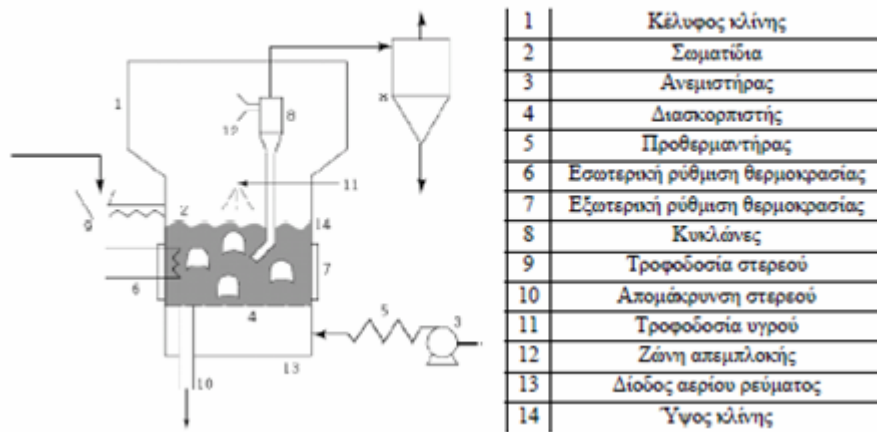
Το Σχήμα 2.4.1 παρουσιάζει γραφικά την συμπεριφορά της κλίνης συναρτήσει της ταχύτητας. Η ταχύτητα του αερίου, που διέρχεται από την ρευστοποιημένη κλίνη όταν αυτή είναι κενή υλικού, καλείται ελεύθερη

ταχύτητα U . Για χαμηλές ταχύτητες αερίου ρεύματος, τα σωματίδια δεν κινούνται. Αυτή είναι η περίπτωση της στατικής κλίνης (Σχήμα 2.4.1 αριστερά). Καθώς αυξάνεται η ταχύτητα του αερίου ρεύματος, η πτώση πίεσης αυξάνεται έως ότου η δύναμη άνωσης πάνω στο κάθε σωματίδιο ξεπεράσει το βάρος αυτού. Σε αυτό το σημείο, η κλίνη υφίσταται ελάχιστη ρευστοποίηση και η συγκεκριμένη ταχύτητα του αερίου ρεύματος καλείται ταχύτητα ελάχιστης ρευστοποίησης, u_{mf} . Σε αυτή την περίπτωση, η κλίνη διαστέλλεται και τα σωματίδια είναι ελεύθερα να μετακινούνται (Σχήμα 2.4.1 κέντρο). Καθώς η ταχύτητα αυξάνεται περαιτέρω, δημιουργούνται φυσαλίδες. Η κίνηση των στερεών είναι περισσότερο έντονη και η κλίνη διαστέλλεται ακόμα περισσότερο, λόγω του όγκου των φυσαλίδων (Σχήμα 2.4.1 δεξιά). Μετά την επίτευξη ρευστοποίησης, η κλίνη σωματιδίων έχει συμπεριφορά ρευστού [35].



Σχήμα 2.4.1 Βασική αρχή ρευστοποιημένης κλίνης [35].

Το Σχήμα 2.4.2 παρουσιάζει μία ρευστοποιημένη κλίνη, που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές. Το αέριο ρευστοποίησης εισάγεται στην κλίνη μέσω του διασκορπιστή, ο οποίος είναι μία βάση με οπές. Το επίπεδο όπου φθάνουν τα σωματίδια καλείται ύψος κλίνης, ενώ ο υπόλοιπος χώρος πάνω από αυτό καλείται ζώνη απεμπλοκής. Κυκλώνες, που είτε περιέχονται στην κλίνη σωματιδίων είτε βρίσκονται έξω από αυτήν, χρησιμεύουν ώστε να απομακρύνονται σωματίδια από το ρεύμα αερίου που εξέρχεται από την κλίνη. Τα σωματίδια αυτά του καυσίμου, είναι δυνατόν να επιστραφούν στην κλίνη [36].



Σχήμα 2.4.2 Εγκατάσταση ρευστοποιημένης κλίνης [35].

Όταν πραγματοποιείται καύση μέσα σε μία ρευστοποιημένη κλίνη ισχύει η ίδια βασική αρχή της ρευστοποίησης. Συνήθως, η θερμοκρασία της κλίνης κυμαίνεται μεταξύ 800-900°C, ώστε να αποφεύγεται η τήξη της τέφρας στην κλίνη ενώ η πίεση κυμαίνεται 1-20bar. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με εσωτερικές επιφάνειες εναλλαγής θερμότητας, με ανακυκλοφορία του απαερίου ή με έγχυση ύδατος (στις μονάδες σταθερής κλίνης οι θερμοκρασίες είναι υψηλότερες από αυτές στις μονάδες ρευστοποιημένης κλίνης κατά 100-200°C). Η κλίνη σωματιδίων περιέχει μη-αναφλέξιμο, αδρανές υλικό. Το καύσιμο τροφοδοτείται στην κλίνη και σύντομα αρχίζει το φαινόμενο της καύσης. Για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης της καύσης, τα σωματίδια που δεσμεύονται στους κυκλώνες επιστρέφουν στην κλίνη, προκειμένου να καούν όλα τα σωματίδια καυσίμου. Οι ρευστοποιημένες κλίνες είναι ιδανικές για την καύση καυσίμων που περιέχουν θείο, καθώς αυτό μπορεί να δεσμευθεί από κόκκους ασβεστόλιθου που προστίθενται στην κλίνη σωματιδίων [35].

Τα πλεονεκτήματα που έχουμε έναντι της συμβατικής καύσης κονιοποιημένου καυσίμου είναι:

- Υψηλότεροι ρυθμοί μεταφοράς θερμότητας στην κλίνη, άρα μείωση του μεγέθους των μονάδων και συνεπώς μείωση των κεφαλαιουχικών επενδύσεων και του κόστους συντήρησης.
- Αυξημένη απόδοση καύσης και αυξημένοι ρυθμοί απαγωγής θερμότητας μέχρι 3 MW/m² εμβαδού κλίνης.

- Μειωμένες επικαθίσεις και διαβρώσεις των κλιβάνων, επειδή οι θερμοκρασίες καύσης είναι σημαντικά υποδεέστερες των θερμοκρασιών τήξης της τέφρας.
- Καύση σε σημαντικά χαμηλότερη θερμοκρασία (κάτω από 1000°C) και ομαλότερη κατανομή θερμοκρασιών, που έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση των εκπομπών NO_x.
- Σημαντική μείωση των εκπομπών SO_x λόγω της χρήσης υλικών που απορροφούν το θείο στην κλίνη, εξαλείφοντας την ανάγκη ελέγχου εκπομπών οξειδίου του θείου μετά την καύση.
- Εύχρηστο και χρήσιμο υποπροϊόν.
- Ευελιξία στην επιλογή καυσίμου.

2.4.2 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΥΛΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ

Η περιεκτικότητα σε τέφρα των καυσίμων βιομάζας κυμαίνεται μεταξύ 0.5% σε ξηρή βάση για μαλακά ξύλα, μέχρι 4-8% για φλοιούς δένδρων και για τα περισσότερα αγρωστώδη καύσιμα βιομάζας. Ο φλοιός των δέντρων έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε ανόργανη. Το άχυρο, τα δημητριακά και τα λοιπά αγρωστώδη καύσιμα βιομάζας έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε τέφρα από ότι το ξύλο, λόγω του υψηλότερου βαθμού προσρόφησης θρεπτικών συστατικών κατά τη φάση ανάπτυξής τους. Τα απορριπτόμενα ξύλα περιέχουν υψηλές ποσότητες ορυκτών και μεταλλικών ξένων σωμάτων, καθώς και ρύπων, λόγω της διεργασίας παραγωγής τους και της χρησιμοποίησής τους πριν την καύση.

Κατά κανόνα, στις μονάδες μετατροπής βιομάζας σε ενέργεια, ξεχωρίζουν τρία διαφορετικά κλάσματα τέφρας: (α) η τέφρα του πυθμένα. Το κλάσμα αυτό παράγεται στην εσχάρα και στον κύριο θάλαμο καύσης, αναμιγνύεται συχνά με ορυκτά ξένα σώματα, τα οποία ενυπάρχουν στη βιομάζα, όπως άμμο, πέτρες και έδαφος ή με υλικό από την κλίνη, στην περίπτωση μονάδων καύσης ρευστοποιημένης κλίνης. (β) η ιπτάμενη τέφρα από τον κυκλώνα. Λεπτά, κυρίως ανόργανα σωματίδια τέφρας, τα οποία παρασύρονται με το απαιέριο και καθιζάνουν στη δευτερεύουσα ζώνη καύσης

στο λέβητα και ειδικότερα σε συστήματα πολλαπλών κυκλώνων, οι οποίοι είναι τοποθετημένοι πίσω από τη μονάδα καύσης. Αυτό το κλάσμα της ανόργανης ύλης αποτελείται κατά κύριο λόγο από χονδρόκοκκα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας. (γ) η ιπτάμενη τέφρα του φίλτρου. Το δεύτερο και λεπτότερο κλάσμα της ιπτάμενης τέφρας, το οποίο συγκεντρώνεται στον πυθμένα ηλεκτροστατικών συσκευών καθίζησης, σε ινώδη φίλτρα ή σαν λάσπη συμπύκνωσης σε μονάδες συμπύκνωσης απαερίων. Σε μικρής κλίμακας μονάδες καύσης βιομάζας, χωρίς αποτελεσματική τεχνολογία καθίζησης σκόνης, αυτό το κλάσμα της τέφρας εκπέμπεται μαζί με το απαέριο. Ένα μικρό μέρος της ιπτάμενης τέφρας του φίλτρου παραμένει στο απαέριο ούτως ή άλλως και προξενεί εκπομπές σκόνης. Αυτό το κλάσμα της τέφρας αποτελείται κυρίως από αερολύματα.

Τα κύρια στοιχεία τα οποία ευρίσκονται στην τέφρα είναι Ca, Si, Mg, K και P, ενώ άλλα δευτερεύουσας σημασίας στοιχεία είναι τα Al, Fe, Mn και Na. Τα στοιχεία στην τέφρα του πυθμένα και στην ιπτάμενη τέφρα του κυκλώνα είναι κύρια οξείδια, όμως υπάρχουν επίσης υδροξείδια, ανθρακικά άλατα και θειικά άλατα. Το στοιχειακό θείο, S, είναι σε μεγάλο βαθμό πτητικό και κατά συνέπεια συγκεντρώνεται στην ιπτάμενη τέφρα του κυκλώνα. Τα στοιχεία Ca, Mg, P, K, Na, Fe και Mn είναι ουσιαστικά θρεπτικά στοιχεία για τα φυτά. Λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης του θείου στην ανόργανη ύλη της βιομάζας, το στοιχείο αυτό μπορεί να αξιολογηθεί σαν ένα θρεπτικό στοιχείο.

Η τέφρα της βιομάζας περιέχει βαρέα μέταλλα, όπως Cu, Zn, Co, Mo, As, Ni, Cr, Pb, Cd, V και Hg. Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα τα οποία επηρεάζουν το περιβάλλον (Zn, Pb, Cd) περιέχονται στο κλάσμα της ιπτάμενης τέφρας, η οποία συγκρατείται στο φίλτρο και όχι στο κλάσμα της τέφρας του πυθμένα. Αυτό οφείλεται στον υψηλό βαθμό πτητικότητας των στοιχείων αυτών [1].

Η χρήση καυσίμου βιομάζας σε σύγχρονα συστήματα καύσης, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς τους σε αλκάλια και τις πιθανά δημιουργούμενες επικαθίσεις, μπορεί να δημιουργήσει σημαντικά προβλήματα κατά την διάρκεια λειτουργίας τους, ακόμα και να οδηγήσει σε απενεργοποίηση των μονάδων, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο το λειτουργικό κόστος των μονάδων αυτών. Η πλειοψηφία των προβλημάτων αυτών συνδέονται με το χαμηλό σημείο ρευστώσης της τέφρας των βιοκαυσίμων, λόγω των μεγάλων

ποσοστών της σε αλκαλικά μέταλλα δηλαδή κάλιο (K) και νάτριο (Na), αλκαλικές γαίες, δηλαδή ασβέστιο (Ca) και μαγνήσιο (Mg), καθώς και σε πυρίτιο (Si), χλώριο (Cl) και θείο (S), τα οποία θεωρούνται τα κυριότερα προβληματικά στοιχεία. Η επίδραση των παραπάνω στοιχείων κατά την λειτουργία της κλίνης είναι απαραίτητο να διερευνηθεί, προκειμένου να προταθεί τρόπος αντιμετώπισης των φαινομένων που το προκαλούν.

Επίδραση του καλίου

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

Όταν το κάλιο υγροποιηθεί σε ένα σωματίδιο ιπτάμενης τέφρας, σχηματίζει ένα σωματίδιο εμπλουτισμένο σε κάλιο, συνεπώς η θερμοκρασία ρεύσωσης και η κολλώδης υφή της επιφάνειας του θα εξαρτώνται από τους ρυθμούς υγροποίησης και διάχυσης του καλίου στον πυρήνα του σωματιδίου και θα είναι μικρότερες από αυτές των κόκκων SiO_2 που εξαρχής βρίσκεται στο σωματίδιο [37].

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

Επίδραση του νατρίου

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

Επίδραση ασβεστίου και μαγνησίου

Τα στοιχεία αυτά έχουν την τάση να αντιδρούν με το θείο, το χλώριο, το φώσφορο καθώς και με διάφορα μέταλλα, όπως ψευδάργυρο, υδράργυρο. Από αυτές τις ενώσεις, δημιουργούνται συμπυκνώματα κατά την ψύξη των αερίων της καύσης υπό μορφή λεπτομερών σωματιδίων, τα οποία στην συνέχεια δημιουργούν ανεπιθύμητες επικαθίσεις.

Επίδραση του θείου

Γενικά, τα βιοκαύσιμα που είναι πλούσια σε θείο προκαλούν επικαθίσεις πλούσιες σε K_2SO_4 και $CaSO_4$. Το θείο, όπως και τα αλκάλια εξαερώνεται κατά την καύση και υγροποιείται, αφού αντιδράσει με τα αλκάλια και το χλώριο στα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας ή απευθείας πάνω στις επιφάνειες που είναι παράλληλες στο ρέον αέριο, σχηματίζοντας μία λευκή επίστρωση. Το θείο με την μορφή του $CaSO_4$ λειτουργεί ως σύνδεσμος μεταξύ των σωματιδίων που είναι προσκολλημένα στις σωληνώσεις των υπερθερμαντών. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι το θείο δεν αντιδρά με αλκάλια δεσμευμένα σε πυριτικές ενώσεις [37].

Επίδραση του χλωρίου

Κατά την διάρκεια της καύσης παράγονται κάποια αέρια, που περιέχουν χλώριο υπό μορφή χλωρικών αλκαλίων και υδροχλωρίου (HCl). Ιδιαίτερα σημαντική είναι η καταλυτική δράση του χλωρίου στην αεριοποίηση των αλκαλίων. Το χλώριο είναι από τα λίγα στοιχεία που αντιδρούν εύκολα με τις πυριτικές ενώσεις αλκαλίων. Η αντίδραση αυτή σχηματίζει αέριο χλωρικό αλκάλιο, το οποίο είναι συγχρόνως σταθερό και πτητικό, ενώ έχει την ιδιότητα να προκαλεί την υγροποίηση των αερίων που βρίσκονται μέσα στον καυστήρα. Η περιεκτικότητα του χλωρίου καθορίζει το ποσό των αλκαλίων που εξαερώνονται και μέσω αυτών το βαθμό των εναποθέσεων. Για το λόγο

αυτό, η περιεκτικότητα του χλωρίου και των αλκαλίων σε ένα καύσιμο είναι πολύ σημαντικοί παράγοντες στον σχηματισμό επικαθίσεων. Είναι συνηθισμένο, καύσιμα με μεγάλη περιεκτικότητα σε αλκάλια και μικρή σε χλώριο να προκαλούν λιγότερα προβλήματα επικαθίσεων σε σύγκριση με καύσιμα μέσης συγκέντρωσης αλκαλίων και μεγαλύτερη σε χλώριο.

Ο εμπλουτισμός της τέφρας σε χλώριο και θείο, καθώς και των παραγώγων τους (χλωρίδια, σουλφίδια και οξείδια) εμφανίζεται μεγαλύτερος στην ιπτάμενη τέφρα του φίλτρου. Μια σημαντική ποσότητα χλωρίου και θείου παραμένει στην αέρια φάση και εκπέμπεται με το ρέον αέριο, γεγονός που ενισχύει τη σημασία της σωστής λειτουργίας του φίλτρου [38].

Επίδραση του πυριτίου, υπό μορφή διοξειδίου του πυριτίου

Το SiO_2 σχηματίζει ευτηκτικά μίγματα χαμηλής θερμοκρασίας ρεύστωσης, αντιδρώντας με ενώσεις αλκαλίων. Έτσι, ενώ το SiO_2 ως ένωση τήκεται στους 1700°C , ως μίγμα 68% SiO_2 και 32% K_2O τήκεται στους 769°C . Σημειώνεται ότι το ποσοστό των αλκαλίων που βρίσκονται στην τέφρα είναι της τάξης του 25 με 35%. Οι επικαθίσεις σε ρευστοποιημένες κλίνες σε θερμοκρασίες 760°C - 900°C αποτελούνται κυρίως από αργιλοπυριτικές ενώσεις αλκαλίων [37].

Επίδραση των βαρέων μετάλλων

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

Ο υδράργυρος (Hg) διαφεύγει εξ' ολοκλήρου με το ρέον αέριο, λόγω της υψηλής του πίεσης εξαέρωσης (vapor pressure). Οι συγκεντρώσεις όμως Hg στα μη χημικά επεξεργασμένα βιοκαύσιμα είναι πολύ χαμηλές και συγκεκριμένα μεταξύ 0,01 και 0,1mg/kg [38].

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

Έχει αποδειχθεί ότι η θερμοκρασία αποτελεί την πιο σημαντική παράμετρο για τον καθορισμό της συμπεριφοράς των μετάλλων κατά την καύση της βιομάζας. Εκτός της θερμοκρασίας, το μέγεθος των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας, καθώς και η αέρια ατμόσφαιρα στην ζώνη καθίζησης παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο [38].

Η συγκέντρωση χρωμίου (Cr), χαλκού (Cu), νικελίου (Ni), στην τέφρα βιομάζας δεν έχουν περιβαλλοντική σπουδαιότητα, καθώς έχουν την ίδια συμπεριφορά όταν βρίσκονταν στο καύσιμο. Το ίδιο ισχύει με τα αρσενικό (As), κοβάλτιο (Co), μολυβδαίνιο (Mo) και βολφράμιο (W) [38].

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Τα καύσιμα που επιλέχθηκαν στην παρούσα εργασία είναι τα κλαδευτικά υπολείμματα πορτοκαλιών και τα υπολείμματα επεξεργασίας πορτοκαλιών. Τα κλαδευτικά υπολείμματα χωρίζονται με τη σειρά τους σε δύο είδη: α) τη ξυλώδη βιομάζα και β) την πράσινη βιομάζα αποτελούμενη από φύλλα πορτοκαλιάς. Τα υπολείμματα από την επεξεργασία των φρούτων συνίστανται στις φλούδες της πορτοκαλιάς. Συνοπτικά, εξετάστηκε η καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη των παρακάτω καυσίμων:

1. Ξύλο πορτοκαλιάς
2. Φύλλα πορτοκαλιάς
3. Φλούδα πορτοκαλιάς
4. Μείγμα των παραπάνω καυσίμων

Η επιλογή του καυσίμου είχε ως στόχο την πλήρη αξιοποίηση των υπολειμμάτων κατεργασίας φρούτων για την παραγωγή φρουτοποτού, σε όλο το κύκλο ζωής του προϊόντος, από το δέσιμο των καρπών, έως το κόψιμο των φρούτων και την τελική επεξεργασία τους. Το είδος της καλλιέργειας που επιλέχθηκε, η πορτοκαλιά, ανήκει στην κατηγορία των εσπεριδοειδών και αποτελεί χαρακτηριστικό αγροτικό προϊόν των Μεσογειακών χωρών και ιδιαίτερα της Κρήτης.

Ο χαρακτηρισμός των καυσίμων βιομάζας πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TC 335.

3.1.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ

Η συλλογή της ξυλώδους και πράσινης βιομάζας πραγματοποιήθηκε σε έναν πορτοκαλεώνα στο Δήμο Σούδας του ν. Χανίων. Τα δείγματα μεταφέρθηκαν και αποθηκεύτηκαν στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων για να προετοιμαστούν για καύση. Η φυτική βιομάζα των καρπών συλλέχτηκε από το εργοστάσιο της BIOXYM Α.Ε. και μεταφέρθηκε στο εργαστήριο, όπου και προξηράνθηκε.

Τα δείγματα αεροξηράνθηκαν εντός του εργαστηρίου, ακολούθησε άλεση στον μαχαιρόμυλο (Pulverisette 15 της εταιρίας FRITSCH) και κατόπιν

κοσκίνηση σε μια συσκευή δονούμενων κόσκινων (μοντέλο Analysette 3 PRO της εταιρείας FRITSCH) προκειμένου να αποκτήσουν κοκκομετρία -2000, +850 μm . Για την αρχική άλεση της ξυλώδους βιομάζας, που συνίσταται από κλαδιά, χρησιμοποιήθηκε ένας κλαδοτεμαχιστής και στη συνέχεια το δείγμα κοσκινίστηκε για να αφαιρεθούν τα χονδρόκοκκα υλικά, προκειμένου να αποφευχθούν προβλήματα στη μετέπειτα λειτουργία του μαχαιρόμυλου. Η κοκκομετρία όλων των δειγμάτων επιλέχθηκε με γνώμονα την ορθότερη συμπεριφορά τους κατά την διεργασία της καύσης στη ρευστοποιημένη κλίνη.

3.1.2 ΠΟΙΟΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Για το χαρακτηρισμό των καυσίμων βιομάζας που μελετήθηκαν απαιτήθηκε η λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων από όλα τα υλικά, κοκκομετρίας -425 μm . Κατά τον χημικό χαρακτηρισμό που ακολούθησε έγινε προσεγγιστική ανάλυση σε προγραμματιζόμενους κλιβάνους υψηλών θερμοκρασιών (προσδιορισμός του ποσοστού υγρασίας, καύσιμης ύλης και τέφρας), στοιχειακή ανάλυση με τον στοιχειακό αναλυτή CHNS της εταιρείας Eurovector (προσδιορισμός ποσοστών C, H, N, O, S), καθώς και υπολογισμός της θερμογόνου δύναμης με θερμιδόμετρο οβίδας τύπου AC – 350 της εταιρείας LECO.

Προσεγγιστική Ανάλυση

Η διαδικασία της προσεγγιστικής ανάλυσης πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα EN14774, EN14775 και EN15148.

➤ Προσδιορισμός υγρασίας.

Σύμφωνα με τα πρότυπα, αντιπροσωπευτικό δείγμα 2g ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 0,1mg και θερμαίνεται για 2 ώρες στους 110°C. Κατόπιν, φυλάσσεται για 30 λεπτά σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας και στη συνέχεια ξαναζυγίζεται. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται, μέχρι 2 διαδοχικές τιμές να έχουν διαφορά βάρους 0,1 mg. Η υγρασία υπολογίζεται από τη σχέση (3.1).

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

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, σύμφωνα με τα οποία τα δείγματα καίγονται σε θερμοκρασία 580°C. Μετά την καύση, τα δείγματα μεταφέρονται σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έως ότου να φτάσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατόπιν ζυγίζονται στον αναλυτικό ζυγό και ο προσδιορισμός της τέφρας υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

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

Όπου F = βάρος χωνευτηρίου και τέφρας σε g.

G = βάρος χωνευτηρίου σε g.

W = αρχικό βάρος ξηρού δείγματος σε g.

➤ Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών, πραγματοποιήθηκαν πειράματα πυρόλυσης με χρήση θερμοζυγού TGA-6 της εταιρίας Perkin Elmer. Αντιπροσωπευτική ποσότητα (περίπου 25 mg) από κάθε δείγμα τοποθετήθηκε στον υποδοχέα του θερμοζυγού. Η θερμοκρασία αυξήθηκε σταδιακά μέχρι τους 110°C, όπου παρέμεινε για 15 λεπτά έως ότου το δείγμα έχασε όλη του την υγρασία. Κατόπιν, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 850°C, όπου και παρέμεινε για 10 λεπτά. Το ποσοστό των πτητικών συστατικών υπολογίστηκε για κάθε ξηρό δείγμα από την ακόλουθη σχέση:

$$\text{Πτητικά (\% επί ξηρού)} = \left[\frac{(W_{110^\circ\text{C}} - W_{850^\circ\text{C}})}{W_{110^\circ\text{C}}} \right] \times 100 \quad (3.3)$$

όπου $W_{110^\circ\text{C}}$ είναι το βάρος του δείγματος στους 110°C, όπου έχει απολέσει την υγρασία του και $W_{850^\circ\text{C}}$ είναι το τελικό βάρος του δείγματος στους 850°C.

➤ Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα

Το ποσοστό μόνιμου άνθρακα για κάθε δείγμα υπολογίστηκε μέσω της ακόλουθης σχέσης:

$$\text{Μόνιμος άνθρακας (\% επί ξηρού)} = 100 - \text{Τέφρα (\% επί ξηρού)} - \text{Πτητικά (\% επί ξηρού)} \quad (3.4)$$

Στοιχειακή ανάλυση

Η διαδικασία της στοιχειακής ανάλυσης πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα EN15104 και EN15289.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του άνθρακα, του υδρογόνου, του αζώτου και του θείου έγινε με τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O του εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος (βλ. Εικόνα 3.1.1). Ποσότητα δείγματος (της τάξης των mg) τοποθετείται σε μια κάψα κασσίτερου και στη συνέχεια πέφτει σε μια στήλη χαλαζία στους 1020°C με σταθερή ροή ηλίου (He), που αποτελεί το αέριο μεταφοράς. Μερικά δευτερόλεπτα πριν την πτώση των δειγμάτων στη στήλη καύσης, το ρεύμα αέρα εμπλουτίζεται με οξυγόνο υψηλής περιεκτικότητας, ώστε να επικρατήσει ένα ισχυρό οξειδωτικό περιβάλλον που εγγυάται την πλήρη καύση ακόμα και των θερμικά ανθεκτικών ουσιών. Στη συνέχεια, το αέριο καύσης περνάει μέσα από μια καταλυτική στήλη με σκοπό την αναγωγή των NOx και των θειικών ενώσεων σε N₂ και SO₂ αντίστοιχα. Τα προκύπτοντα τέσσερα συστατικά της καύσης ανιχνεύονται από ένα ανιχνευτή Θερμικής Αγωγιμότητας κατά σειρά N₂, CO₂, H₂O και SO₂. Το σύνολο C, H, N, S υπολογίζεται με ακρίβεια 0,1 mg.

Ο λόγος μεταξύ των στοιχείων είναι περισσότερο σημαντικός, δεδομένου ότι ελαχιστοποιεί το σφάλμα του οργάνου. Το μέγεθος των δειγμάτων περιορίζεται από τη συνολική περιεκτικότητα σε άνθρακα. Ο στοιχειακός αναλυτής χρησιμοποιεί 1-2mg δείγματος. Αφού ολοκληρωθούν όλες οι διαδικασίες, γίνονται διορθώσεις ως προς τη βαρυτομετρική πίεση και άλλες παρεμβολές που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαδικασία της καύσης και λαμβάνονται καταγεγραμμένα τα συνολικά ποσοστά C, H, N, S 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 υπολογίζονται επί ξηρού.

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

$$O\% = 100 - [C\% - H\% - N\% - S\% - \text{Τέφρα}\%] \quad (3.5)$$

Η σχέση αυτή ισχύει με την παραδοχή ότι στο δείγμα είτε δεν περιέχονται ποσότητες άλλων στοιχείων, είτε οι ποσότητες αυτές είναι αμελητέες.



Εικόνα 3.1.1. Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O

Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης

Η διαδικασία του προσδιορισμού της θερμογόνου δύναμης πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN14918.

Ο προσδιορισμός της θερμογόνου δύναμης των τριών δειγμάτων έγινε με τη βοήθεια του Αυτόματου Θερμιδόμετρου AC-350 της Leco, του εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος. Αφού πρώτα γίνει βαθμονόμηση του θερμιδόμετρου, η υπό εξέταση ουσία (περίπου 0,5g) τοποθετείται σε ειδικό υποδοχέα μέσα από τον οποίο περνά λεπτό σύρμα που χρησιμεύει για την ανάφλεξη του δείγματος. Στη συνέχεια, ο υποδοχέας τοποθετείται μέσα σε δοχείο που περιβάλλεται από νερό και ονομάζεται 'βόμβα', το οποίο με τη σειρά του τοποθετείται σε μια μάζα νερού στο εσωτερικό του θερμιδόμετρου.

Το δείγμα καίγεται σε περιβάλλον καθαρού οξυγόνου και υψηλής πίεσης (περίπου 440psi), ενώ πριν καεί μετράται η θερμοκρασία του νερού που περιβάλλει τη 'βόμβα'. Η θερμοκρασία του νερού μετριέται με ένα ηλεκτρικό θερμόμετρο κάθε 6 λεπτά. Η επίδραση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος υπολογίζεται και τα αποτελέσματα διορθώνονται σύμφωνα με αυτή. Ακόμα, γίνεται διόρθωση βάσει της περιεκτικότητας σε N₂, S και υγρασία του δείγματος. Έτσι, η θερμογόνος δύναμη προσδιορίζεται από την αλλαγή της θερμοκρασίας του νερού και τα αποτελέσματα εκτυπώνονται. Για μεγαλύτερη ακρίβεια, έγινε μέτρηση της θερμογόνου δύναμης κάθε δείγματος δύο φορές.

Η μέτρηση του θερμιδόμετρου αναφέρεται στην Α.Θ.Δ. 'επί ξηρού'. Γνωρίζοντας την Α.Θ.Δ. επί ξηρού, το ποσοστό υγρασίας επί του φυσικού δείγματος Wφ και το ποσοστό τέφρας επί του φυσικού δείγματος Αφ, μπορεί να υπολογιστεί η ανώτερη και η κατώτερη θερμογόνος δύναμη επί φυσικού βάσει των τύπων:

$$Α.Θ.Δ.φυσ = Α.Θ.Δ.ξηρ * (1 - Wφ) \quad (3.6)$$

$$Κ.Θ.Δ.φυσ = Α.Θ.Δ.φυσ - Α' \quad (3.7)$$

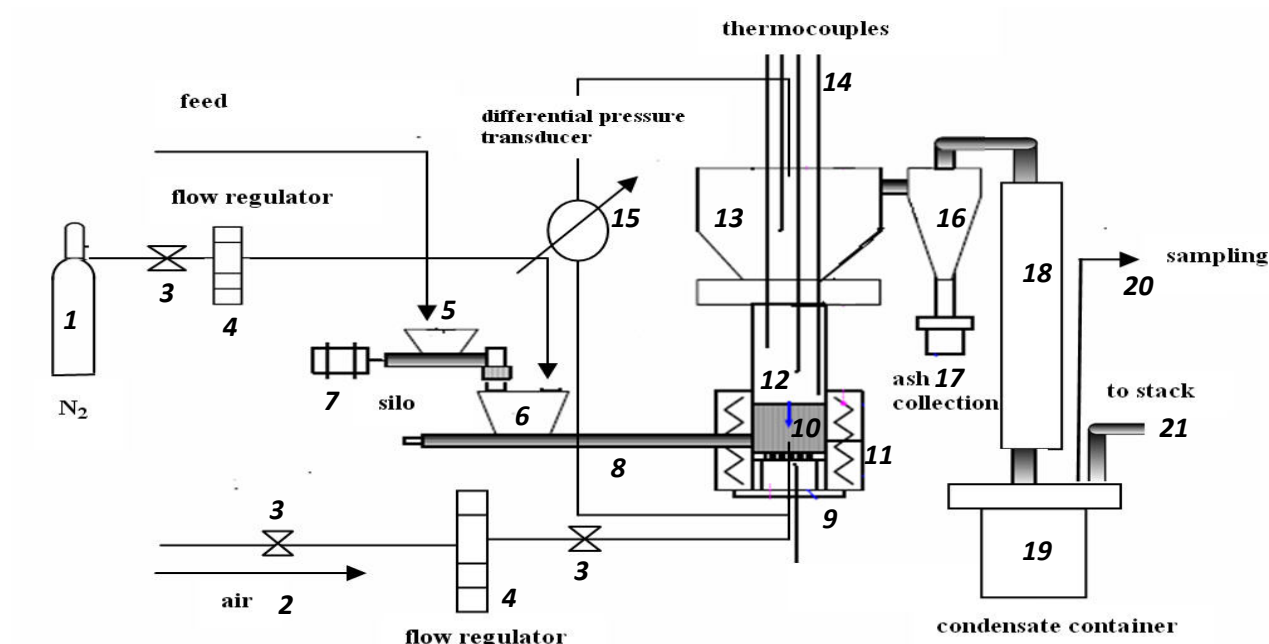
Όπου Α' = [9Υ + WΦ]*2509 (kJ/kg)

Υ = % κ.β. περιεκτικότητα του δείγματος σε υδρογόνο (στοιχ. ανάλυση)
2509: η θερμότητα εξαέρωσης του νερού σε ατμοσφαιρική πίεση.

3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΥΣΗΣ

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε μια εργαστηριακής κλίμακας συσκευή ρευστοποιημένης κλίνης, στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από 5 μέρη (Εικόνα 3.2.1). Το σύστημα τροφοδοσίας, τον αντιδραστήρα, το σύστημα συλλογής της ιπτάμενης τέφρας, το σύστημα καταγραφής διαφόρων αερίων εξόδου και τέλος το σύστημα καταγραφής παραμέτρων.



1	Παροχή αζώτου	12	Κλίνη σωματιδίων
2	Παροχή αέρα	13	Ελεύθερο όριο (freeboard)
3	Βαλβίδα	14	Θερμοστοιχεία
4	Ροόμετρο	15	Διαφορικό μανόμετρο
5, 6	α' και β' σιλό τροφοδοσίας καυσίμου	16	Κυκλώνας
7	Inverter + ηλεκτρικό μοτέρ	17	Δοχείο συλλογής τέφρας
8	Κοχλίας	18	Ψύκτης
9	Φλάτζα	19	Δοχείο συμπύκνωσης
10	Διασκορπιστής	20	Γραμμή δειγματοληψίας
11	Ηλεκτρικές αντιστάσεις	21	

Σχήμα 3.2.1: Πειραματική διάταξη ατμοσφαιρικής ρευστοποιημένης κλίνης του εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων



Εικόνα 3.2.1 Πειραματικός αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης

Σύστημα Τροφοδοσίας

Το σύστημα τροφοδοσίας των στερεών καυσίμων αποτελείται από δύο σιλό, τα οποία διαθέτουν κοχλίες που περιστρέφονται με ηλεκτρικό κινητήρα και μειωτήρα. Το πρώτο σιλό χρησιμεύει για την αποθήκευση του καυσίμου. Στην άκρη του σιλό αυτού βρίσκεται ο πρώτος ατέρμονας κοχλίας, ο οποίος καλείται δοσιμετρικός. Ο δοσιμετρικός κοχλίας τροφοδοτεί το δεύτερο σιλό με μικρά «πακέτα» καυσίμου μέσω κατακόρυφα τοποθετημένου σωλήνα διαμέτρου 2in. Το ένα σιλό είναι δοσιμετρικό, ενώ το δεύτερο προωθεί το καύσιμο μίγμα προς τον αντιδραστήρα. Στη βάση του δεύτερου σιλό διέρχεται ο τροφοδοτικός κοχλίας που τροφοδοτεί το καύσιμο στο εσωτερικό της κλίνης, σε σημείο που βρίσκεται περίπου 20mm πάνω από τον διασκορπιστή του αέρα ρευστοποίησης. Ο τροφοδοτικός κοχλίας περιστρέφεται πιο γρήγορα από τον δοσιμετρικό, οπότε αποφεύγεται η συγκέντρωση καυσίμου στο δεύτερο σιλό και εξομαλύνεται η παροχή καυσίμου στην κλίνη. Η παροχή του καυσίμου καθορίζεται από την ταχύτητα περιστροφής του κινητήρα που δίνει κίνηση στον τροφοδοτικό κοχλίας. Η ταχύτητα περιστροφής ρυθμίζεται μέσω κατάλληλου κινητήρα που είναι εφοδιασμένος με διάταξη inverter. Στο δεύτερο

σιλό διοχετεύεται μια μικρή ροή αζώτου προκειμένου να αποφευχθεί αναστροφή της ροής των καυσαερίων.

Ένα υδρόψυκτο στεφάνι τοποθετήθηκε γύρω από το σωλήνα που καλύπτει τον κοχλία τροφοδοσίας, για να αποτρέψει την καύση των καυσίμων στο εσωτερικό του σωλήνα, πριν από την είσοδο τους στον καυστήρα. Σαν κοχλίες τροφοδοσίας χρησιμοποιήθηκαν ανοξείδωτα τρυπάνια. Το βασικό μειονέκτημά τους είναι ότι έχουν πολύ χονδρό πυρήνα ο οποίος ερχόμενος σε επαφή με το εσωτερικό του αντιδραστήρα πυρώνει με αποτέλεσμα το καύσιμο στη γραμμή τροφοδοσίας να θερμαίνεται και να πυρολύεται. Αυτός βέβαια είναι άλλος ένας λόγος για τον οποίο πάντα υπάρχει μέριμνα για υπερπίεση αζώτου στο σιλό, η οποία κρατά τα παραγόμενα αέρια όσο το δυνατό πιο κοντά στην είσοδο του αντιδραστήρα, και σε συνδυασμό με την άριστη στεγανοποίηση των σιλό, αποφεύγεται η διαρροή αερίων πυρόλυσης στον περιβάλλοντα χώρο.



Εικόνα 3.2.2. Σύστημα τροφοδοσίας

Ο αέρας, εισέρχεται στον αντιδραστήρα περνώντας μέσα από τις οπές του διασκορπιστή, οι οποίες εξασφαλίζουν ομοιόμορφη ροή. Για τη ρύθμιση της παροχής του αέρα χρησιμοποιούνται ροόμετρα.

Αντιδραστήρας

Ο πυρήνας του αντιδραστήρα αποτελείται από ένα κυλινδρικό σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα (SS310), διαμέτρου 7 εκατοστών και ύψους 150 εκατοστών, και ένα κωνικό τμήμα 40 εκατοστών στο επάνω μέρος. Σε ύψος 50 εκατοστά από τη βάση του αντιδραστήρα τοποθετείται μια πορώδης πλάκα

από ανοξείδωτο χάλυβα πάχους 5 mm (διασκορπιστής), η οποία συγκρατεί το αδρανές υλικό στο κέντρο περίπου του πυρήνα, ενώ επιτρέπει στον αέρα, ο οποίος εισέρχεται από τη βάση του κυλίνδρου, να περνάει και να προκαλεί τη ρευστοποίηση του αδρανούς υλικού. Ο χώρος πάνω από την κλίνη του αδρανούς υλικού ονομάζεται freeboard (ελεύθερο όριο), και μέσα σε αυτόν επιτυγχάνεται η μείωση της ταχύτητας του καυσαερίου και ο περιορισμός της απομάκρυνσης του υλικού της κλίνης λόγω συμπαρασυρμού.

Η κλίνη περιβάλλεται από ηλεκτρικές αντιστάσεις για την προθέρμανσή της και τη διατήρηση της θερμοκρασίας της. Το σύστημα των ηλεκτρικών αντιστάσεων ελέγχεται από PID ρυθμιστές. Η κλίνη είναι μονωμένη εξωτερικά από στρώσεις κεραμοβάμβακα.

Ο έλεγχος της θερμοκρασίας πραγματοποιείται μέσω ενός ρυθμιστή θερμοκρασιών με 5 θερμοστοιχεία Ni/Cr-Ni, τύπου K, εσωτερικά του πυρήνα του αντιδραστήρα και μέσω ενός ενσωματωμένου στις αντιστάσεις θερμοστοιχείου.

Σύστημα Συλλογής Ιπτάμενης Τέφρας

Το καυσαέριο από την κλίνη σωματιδίων οδηγείται μέσω σωληνώσεων σε έναν κυκλώνα, προκειμένου να απομακρυνθεί η ιπτάμενη τέφρα από την καύση, καθώς και άλλα σωματίδια (άκαυστα ή αδρανές). Η τέφρα που δεσμεύεται συλλέγεται σε δοχείο που έχει προσαρμοστεί στο κάτω μέρος του κυκλώνα.

Το αέριο καθαρό από σωματίδια διοχετεύεται σε σύστημα ψύξης / συμπύκνωσης με νερό για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων συμπυκνώσιμων ενώσεων. Τα συμπυκνώματα συλλέγονται σε δοχείο που διαθέτει βάνα για το άδειασμα του όταν γεμίσει. Για λόγους ασφαλείας στην έξοδο της εγκατάστασης το απαέριο διοχετεύεται μέσω σωληνώσεων σε απαγωγό.

Σύστημα Δειγματοληψίας και Ανάλυσης Καυσαερίων

Μετά τον κυκλώνα και το δοχείο συλλογής της ιπτάμενης τέφρας τοποθετείται η γραμμή δειγματοληψίας καυσαερίου. Το δείγμα του καυσαερίου οδηγείται σε ψύκτη για την απομάκρυνση των υδρατμών. Το ξηρό πλέον δείγμα καυσαερίου διοχετεύεται σε on-line αναλυτή καυσαερίων τύπου

Madur Ga-40plus της Sick-Maihak, που είναι εξοπλισμένος με ενσωματωμένο φίλτρο και ξηραντήρα.

Ο αναλυτής καταγράφει την περιεκτικότητα του καυσαερίου σε οξυγόνο (O_2), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), μονοξείδιο του άνθρακα (CO), διοξείδιο του θείου (SO_2) και οξειδία του αζώτου (NO_x). Καταγράφει, επίσης, την απώλεια θερμότητας, τη θερμοκρασία καυσαερίων και το συντελεστή περίσσειας αέρα λ. Όλα τα δεδομένα αποθηκεύονται σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή.



Εικόνα 3.2.3. Σύστημα συλλογής ιπτάμενης τέφρας (α), και Καταγραφικός αναλυτής Madur (β)

Σύστημα Καταγραφής Παραμέτρων

Θερμοστοιχεία τύπου K έχουν εγκατασταθεί σε διάφορα σημεία της εγκατάστασης ρευστοποιημένης κλίνης. Αυτά παρέχουν συνεχώς ενδείξεις θερμοκρασίας με ακρίβεια $\pm 5^\circ C$. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται η δυνατότητα ηλεκτρονικής καταγραφής των ενδείξεων τους μέσω κατάλληλου συστήματος καταγραφής δεδομένων.

Επίσης, χρησιμοποιείται διαφορικό μανόμετρο, για τον προσδιορισμό της πτώσης πίεσης στην κλίνη κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

3.3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

3.3.1 ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΥΔΡΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ

Οι παράμετροι λειτουργίας της ρευστοποιημένης κλίνης αναφέρονται στις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα και στα 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, καθώς και ο ρυθμός και η ποσότητα του εισαγόμενου αέρα.

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

Η θερμοκρασία λειτουργίας της κλίνης επιλέχθηκε ώστε να διατηρείται μεταξύ 800 και 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. Η προθέρμανση της κλίνης έγινε στους 700°C, ενώ του αέρα της καύσης περίπου στους 550°C.

Είδος, ποσότητα και κοκκομετρία αδρανούς

Οι τρεις αυτές παράμετροι του αδρανούς υλικού της κλίνης προσδιορίστηκαν πειραματικά. Η ποσότητα και η κοκκομετρία του νατριούχου άστριου, που επιλέχθηκε σαν αδρανές υλικό, 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 g άστριου κοκκομετρίας 425 μ m – 600 μ m.

Είδος, ποσότητα και κοκκομετρία καυσίμου

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο υποκεφάλαιο, τα καύσιμα που μελετήθηκαν στο πείραμα είναι ξύλο, φύλλο και φλούδα πορτοκαλιάς. Η τροφοδοσία ορίστηκε σε 0,72kg/h ή 0,84kg/h. Τέλος, η κοκκομετρία επιλέχθηκε, 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 850μm – 2000μm.

Ελάχιστο πορώδες της κλίνης του αδρανούς

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 πραγματική ρευστοποίηση. 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.

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

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{κενών}}}{V_{\text{ολικό}}} = \frac{V_{\text{ολικό}} - V_{\text{στερεών}}}{V_{\text{ολικό}}} = 1 - \frac{V_{\text{στερεών}}}{V_{\text{ολικό}}} \quad (3.8)$$

Η πυκνότητα του άστριου, ρ_s , που χρησιμοποιήθηκε, ισούται με $\rho_s = 2670 \text{ kg/m}^3$, ενώ η μάζα του αστρίου που τοποθετείται στον αντιδραστήρα είναι 800 g, οπότε:

$$V_{\text{στερεών}} = \frac{m_{\text{στερεών}}}{\rho_{\text{στερεών}}} = \frac{0.8 \text{ kg}}{2670 \text{ kg/m}^3} = 2.99 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \quad (3.9)$$

Το εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων διαθέτει εκτός του αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης και μία προσομοίωση αυτού, από plexiglas, η οποία φαίνεται στην Εικόνα 3.3.1 και 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. Εφόσον, η διάμετρος βάσης του κυλίνδρου του αντιδραστήρα είναι 7cm, ο όγκος, τον οποίο καταλαμβάνει στον αντιδραστήρα το αδρανές υλικό υπολογίζεται ως εξής:

$$V_{ολικό} = \pi * \frac{d^2}{4} * h = 3,14 * \frac{0,07^2 m^2}{4} * 0,145 m = 5,58 * 10^{-4} m^3 \quad (3.10)$$



Εικόνα 3.3.1: Πειραματική διάταξη προσομοίωσης αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης

Με τη βοήθεια των σχέσεων (3.9) και (3.10), η σχέση (3.8) 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 πειραματικά, με τη βοήθεια της συσκευής του κρούου μοντέλου.

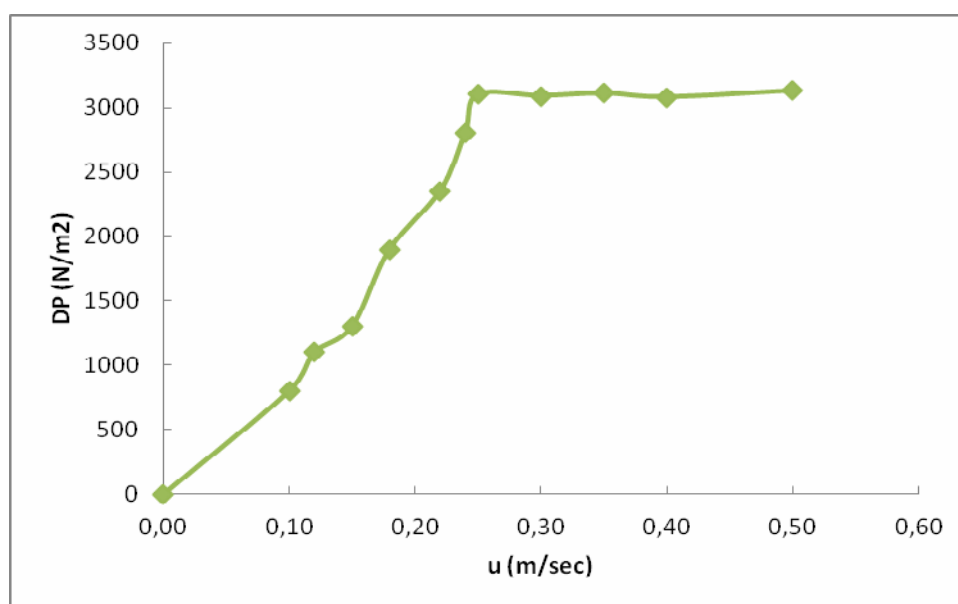
Στην κλίνη στερεών σωματιδίων διοχετεύεται αέρας από τον πυθμένα με χαμηλή ροή και παρέχεται η δυνατότητα μέτρησης της πίεσης πριν και μετά το στρώμα των στερεών σωματιδίων. Τα φαινόμενα που συμβαίνουν αυξάνοντας σταδιακά τη ροή του αέρα είναι τα εξής: Αρχικά, ο αέρας που

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 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.

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 Σχήμα 3.3.1 απεικονίζεται η πτώση πίεσης (N/m^2), συναρτήσει της ταχύτητας του αέρα (m/s).

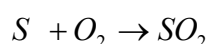
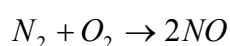
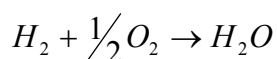
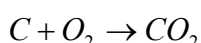


Σχήμα 3.3.1: Προσδιορισμός της ελάχιστης ταχύτητας ρευστοποίησης, ως συνάρτηση της πτώσης πίεσης διαμέσου στρώματος στερεών σωματιδίων.

Η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης που προκύπτει πειραματικά, όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα αντιστοιχεί σε $u_{\min} = 0.245 \text{ m/s}$.

Υπολογισμός του στοιχειομετρικά απαιτούμενου για την καύση αέρα

Ο υπολογισμός του απαιτούμενου αέρα για τη καύση γίνεται με τη βοήθεια της στοιχειακής ανάλυσης του καυσίμου, θεωρώντας ότι οι αντιδράσεις που γίνονται στον αντιδραστήρα, όταν υπάρχει τέλεια καύση είναι οι ακόλουθες.



Τα χαρακτηριστικά μεγέθη, που αναφέρονται στην πραγματική καύση 1 kg καυσίμου (μίγμα από στοιχεία και χημικές ενώσεις), στο οποίο η i χημική ένωση περιέχεται σε αναλογία μάζας $\gamma_i = \text{kg } i \text{ συστατικού} / \text{kg καυσίμου}$, δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις [39]:

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

$$\mu_{LoT} = \sum_{(i)} (\mu_{(LoT)_i} * \gamma_i), \text{ σε kg / kg καυσίμου} \quad (3.11)$$

$$V_{LoT} = \sum_{(i)} (V_{(LoT)_i} * \gamma_i), \text{ σε m}^3 / \text{kg καυσίμου} \quad (3.12)$$

όπου τα $\mu_{(LoT)_i}$ και $V_{(LoT)_i}$ υπολογίζονται από τον Πίνακα 3.3.1

Πίνακας 3.3.1 Υπολογισμός δεικτών $\mu_{(LoT)_i}$ και $V_{(LoT)_i}$.

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

Σημείωση: Ο δείκτης 'L' υποδηλώνει τον αέρα, ο δείκτης 'o' στοιχειομετρική καύση και ο δείκτης 'T' τον αέρα χωρίς υγρασία.

Σύμφωνα λοιπόν με τη στοιχειακή ανάλυση και χρησιμοποιώντας τον Πίνακα 3.3.1, καθώς και τις σχέσεις (3.11), (3.12), προκύπτει ότι, όσον αφορά στο ξύλο πορτοκαλιάς, η απαιτούμενη ογκομετρική παροχή του αέρα (χωρίς υγρασία) για την καύση ενός κιλού καυσίμου είναι $4,13\text{m}^3/\text{h}$, για τα φύλλα είναι $3,62\text{m}^3/\text{h}$, ενώ για τις φλούδες είναι $3,73\text{m}^3/\text{h}$.

3.3.2 ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΑΠΩΛΕΙΩΝ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΚΑΥΣΗΣ

Για τον υπολογισμό της απόδοσης της καύσης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της απώλειας θερμότητας (heat-loss method). Οι απώλειες θερμότητας λόγω άκαυστου άνθρακα υπολογίζονται χρησιμοποιώντας την περιεκτικότητα σε άκαυστο άνθρακα της ιπτάμενης τέφρας, L_{FA} (%), και της τέφρας πυθμένα, L_{BA} (%), αντίστοιχα, σύμφωνα με τους παρακάτω τύπους:

$$L_{FA} = \left(\frac{B_{FA}}{C} \right) \times 100 \quad (3.13)$$

$$L_{BA} = \left(\frac{B_{BA}}{C} \right) \times 100 \quad (3.14)$$

όπου B_{FA} και B_{BA} είναι η ποσότητα της οργανικής ύλης που κάηκε και C η αρχική ποσότητα της οργανικής ύλης στο καύσιμο.

Η απώλεια θερμότητας λόγω ατελούς καύσης, L_{CO} (%), υπολογίζεται από τις εκπομπές CO και λαμβάνοντας υπ' όψιν το ρυθμό καύσης του καυσίμου, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$L_{CO} = 100 - \frac{\%CO_2 \text{ στα καυσαερία} \times 100\%}{(\%CO_2 + \%CO) \text{ στα καυσαερία}} \quad (3.15)$$

Η συνολική απόδοση της καύσης υπολογίζεται από τη διαφορά των απωλειών θερμότητας από το 100:

$$H = 100 - L_{CO} - L_{BA} - L_{FA} \quad (3.16)$$

Σύμφωνα με πειραματικές τιμές απόδοσης καύσης από πειράματα που διεξήχθησαν υπό ιδανικές συνθήκες, οι απώλειες θερμότητας θα πρέπει να κυμαίνονται περίπου στο $\pm 2\%$.

3.3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Για να εξασφαλιστεί η απρόσκοπτη διεξαγωγή και η ακρίβεια των πειραμάτων, έπρεπε να γίνουν ορισμένες ενέργειες πριν την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας. Η προετοιμασία περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- **Αντιδραστήρας:** Άδειασμα του αντιδραστήρα και των σιλό, αφαίρεση και καθαρισμός του δίσκου (διασκορπιστή).
- **Ιπτάμενη τέφρα:** Καθαρισμός δοχείου τέφρας, προκειμένου να διασφαλιστεί η καθαρότητα των παραγόμενων τεφρών.
- **Υλικό κλίνης:** Αρχικά, αφαιρείται ολόκληρη η ποσότητα του αδρανούς υλικού της κλίνης από το προηγούμενο πείραμα. Στη συνέχεια, το υλικό κοσκινίζεται για να αφαιρεθούν τα άκαυστα υλικά και να ανακτηθεί η ποσότητα που βρίσκεται στην επιθυμητή κοκκομετρία. Κατόπιν, προστίθεται ποσότητα αδρανούς υλικού της ίδιας κοκκομετρίας, μέχρις ότου συμπληρωθεί η ποσότητα των 800 g.
- **Αντιδραστήρας:** Προσεκτικός καθαρισμός του αντιδραστήρα με αέρα, που διοχετεύεται από δύο σημεία εισαγωγής: από το πάνω μέρος του κωνικού τμήματος και από τη μέση του κυλινδρικού τμήματος του αντιδραστήρα. Κατόπιν, ακολουθεί κλείσιμο του αντιδραστήρα και συναρμολόγηση.
- **Θερμοστοιχεία:** Προτού κλείσει ο αντιδραστήρας ελέγχονται τα θερμοστοιχεία εάν έχουν μετακινηθεί από τις προκαθορισμένες θέσεις τους.
- **Καύσιμο:** Ξήρανση του δείγματος προτού εισέλθει στον καυστήρα, στους 80°C για 24 ώρες.
- **Παροχή τροφοδοσίας:** Βαθμονόμηση παροχής υλικού τροφοδοσίας στο πρώτο σιλό. Η βαθμονόμηση πραγματοποιείται μία φορά για κάθε υλικό.
- **Μονώσεις:** Επικάλυψη σωληνώσεων με κεραμοβάμβακα, για την ελαχιστοποίηση των απωλειών θερμότητας.

Μεθοδολογία Διεξαγωγής Πειραμάτων

Για κάθε είδος καυσίμου, επιλέχθηκαν δύο ανεξάρτητες μεταβλητές: η παροχή καυσίμου τροφοδοσίας και ο λόγος περίσσειας αέρα. Η παροχή καυσίμου ρυθμιζόταν σε 0,72kg/h ή 0,84kg/h, ενώ ο λόγος λ της περίσσειας αέρα κυμαινόταν μεταξύ των τιμών 1,3 και 1,7.

Για την εκτέλεση των πειραμάτων ρευστοποίησης ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η προθέρμανση της κλίνης με κατάλληλη ρύθμιση των ηλεκτρικών αντιστάσεων και κατόπιν ξεκίνησε η τροφοδοσία του καυσίμου. Η παροχή του καυσίμου στην κλίνη ρυθμίστηκε μέσω inverter που ελέγχει τον κινητήρα του τροφοδοτικού κοχλία. Παράλληλα με την τροφοδοσία του καυσίμου, τροφοδοτήθηκε το δεύτερο σιλό με αέριο άζωτο. Στην αρχή και για λίγο χρονικό διάστημα, η παροχή του αζώτου ρυθμίστηκε σε υψηλά επίπεδα, έτσι ώστε να διασφαλιστεί η σωστή τροφοδοσία της βιομάζας. Στο επόμενο διάστημα, η παροχή του αζώτου μειώθηκε στα επιθυμητά επίπεδα και η θερμοκρασία της κλίνης αυξήθηκε λόγω της καύσης.

Κατά τη λειτουργία του καυστήρα, μετά από 15 min περίπου η κλίνη βρίσκεται σε σταθερή κατάσταση (steady state) και γίνονται μόνο μικρές ρυθμίσεις στην παροχή αέρα, όταν παρατηρούνται κάποιες αυξομειώσεις. Η παροχή του καυσίμου διατηρείται σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος.

Αφού συμπληρωθεί η προβλεπόμενη διάρκεια πειράματος, τότε διακόπτεται η παροχή καυσίμου και αρχίζει η ψύξη της κλίνης, μέσω της παροχής αέρα που συντηρεί τη ρευστοποίηση. Μόλις η κλίνη αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου, περίπου 18 ώρες αργότερα, αφαιρείται η βάση του αντιδραστήρα, αποσπώντας τον εσωτερικό κύλινδρο του πυρήνα και το αδρανές συλλέγεται σε σακούλα. Ακολουθεί ζύγιση του αδρανούς, προκειμένου να διασφαλιστεί ότι όλη η ποσότητά του παρέμενε στον αντιδραστήρα και λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος για αναλύσεις. Τέλος, αφαιρείται η τέφρα από το δοχείο συλλογής του κυκλώνα, ζυγίζεται και τοποθετείται σε σακουλάκια για περαιτέρω εργαστηριακή ανάλυση.

Καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος πραγματοποιείται συνεχής καταγραφή των εκπομπών μέσω του συστήματος καταγραφής. Στο τέλος του πειράματος τα δεδομένα αποθηκεύονται σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή με τη μορφή αρχείων excel.

3.4 ΠΟΙΟΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΤΕΦΡΩΝ

Οι τέφρες που παρήχθησαν από την καύση των δειγμάτων αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό του περιεχομένου τους σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία. Οι χημικές αυτές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP – MS: Inductively coupled plasma mass spectrometry) για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων. Για τον προσδιορισμό των κυρίων στοιχείων χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης και του Χρωματομετρικού Προσδιορισμού για τον υπολογισμό του φωσφόρου. Πραγματοποιήθηκε επίσης ανάλυση των ορυκτολογικών φάσεων των τεφρών, με τη μέθοδο της Περιθλασιμετρία Ακτίνων – X (XRD: X-ray diffraction).

Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης

Με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του πυριτίου (Si), σιδήρου (Fe), νατρίου (Na), μαγνησίου (Mg), μαγγανίου (Mn), καλίου (K), αργιλίου (Al), ασβεστίου (Ca) και θείου (S) στις τέφρες. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση του φασματόμετρου τύπου AAnalyst 100, της εταιρίας Perkin Elmer, στο εργαστήριο Γεωχημείας, οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Οι μετρήσεις του πυριτίου στο φασματόμετρο πραγματοποιούνται σε υγρά διαλύματα, συνεπώς προηγήθηκε διαλυτοποίηση των τεφρών. Αντιπροσωπευτική ποσότητα από κάθε τέφρα, της τάξης του 0,1g περίπου, τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο από λευκόχρυσο με προσθήκη 0,5g συντηκτικού μέσου ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ και LiBO_2). Τα χωνευτήρια τοποθετήθηκαν στο φούρνο σε θερμοκρασία 980°C, για περίπου 20 λεπτά, όπου εξ' αιτίας του συντηκτικού το υλικό μετατράπηκε από σκόνη σε υαλώδες τήγμα ευδιάλυτο σε αραιά οξέα. Στη συνέχεια, κάθε χωνευτήριο τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως όπου προστέθηκε μικρή ποσότητα αραιού HNO_3 . Τα ποτήρια ζέσεως σκεπασμένα με υάλους ωρολογίου, οδηγήθηκαν στον οριζόντιο αναταράκτη,

όπου ακολούθησε ανάδευση για περίπου μία ώρα, έως ότου τα τήγματα διαλυτοποιήθηκαν πλήρως. Τα διαυγή πλέον διαλύματα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες και αραιώθηκαν μέχρι τα 100mL με προσθήκη απιονισμένου νερού. Εκτός της διαλυτοποίησης των δειγμάτων τέφρας, πραγματοποιήθηκε προετοιμασία σειράς διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης (πρότυπα) για κάθε στοιχείο. Πυριτίου (πρότυπα διαλύματα): 1ppm, 10ppm, 50ppm, 100ppm και 150ppm, αργιλίου (πρότυπα διαλύματα): 50ppm, σιδήρου (πρότυπα διαλύματα): 1ppm, 5ppm και 10ppm, μαγνησίου (πρότυπα διαλύματα): 0,3ppm, 0,5ppm και 2ppm, ασβεστίου (πρότυπα διαλύματα): 0,5ppm, 2ppm, 5ppm, 15ppm και 20ppm, νατρίου (πρότυπα διαλύματα): 0,3ppm, 0,5ppm και 1ppm, καλίου (πρότυπα διαλύματα): 1ppm, 5ppm και 10ppm, μαγγανίου (πρότυπα διαλύματα): 0,5ppm, 1ppm και 5ppm. Στη συνέχεια τα διαλύματα οδηγήθηκαν στο φασματόμετρο για τη διεξαγωγή των μετρήσεων.

Η λειτουργία του φασματόμετρου βασίζεται στην μέθοδο φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης, μιας οπτικής μεθόδου ενόργανης ανάλυσης. Συγκεκριμένα, όταν τα άτομα ενός μεταλλοϊόντος, τα οποία βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση, εκτεθούν σε ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος, απορροφούν μέρος αυτής και κατ' αυτό τον τρόπο παρέχεται στα ηλεκτρόνια του ατόμου η απαραίτητα ενέργεια για να μεταβούν σε υψηλότερες ενεργειακά στάθμες, σε σχέση με αυτές που βρίσκονταν, να περάσουν δηλαδή από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μια διεγερμένη. Η απορρόφηση αυτή συνδέεται με την συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος, καθώς ακολουθεί το νόμο του Lambert – Beer. Ανάλογα με τον τρόπο που γίνεται η ατομοποίηση του προς προσδιορισμό στοιχείου, η μέθοδος διακρίνεται σε διάφορες κατηγορίες. Στην περίπτωση αυτή εφαρμόστηκε η μέθοδος της ατομοποίησης με φλόγα.

Το φασματόμετρο αποτελείται από πηγή ακτινοβολίας, σύστημα ατομοποίησης με φλόγα, μονοχρωμάτορα, ανιχνευτή σήματος και σύστημα μέτρησης της καταγραφής. Με την έναρξη της διαδικασίας, η πηγή παρείχε ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος για το κάθε στοιχείο, η οποία διερχόταν μέσα από τη φλόγα (διαδρομή δείγματος), αλλά και έξω από αυτή (διαδρομή αναφοράς) με τη βοήθεια τεμαχιστή δέσμης. Μετά τη φλόγα και οι δύο ακτινοβολίες ακολουθούσαν την ίδια διαδρομή μέχρι τον ανιχνευτή. Στο

σύστημα ατομοποίησης, μικρή ποσότητα από κάθε διάλυμα ψεκάστηκε μέσα στη φλόγα, όπου ακολούθησε εξαέρωσή του, διάσπαση των μοριακών ενώσεων του εξεταζόμενου στοιχείου σε άτομα και διέγερση των ατόμων με την απορρόφηση μέρους της διερχόμενης από τη φλόγα ακτινοβολίας. Στη συνέχεια, ο ανιχνευτής μέτρησε την ισχύ των δύο ακτινοβολιών, εκείνης που ακολούθησε τη διαδρομή του δείγματος (I_1) και εκείνης που ακολούθησε την διαδρομή αναφοράς (I_0) και το σήμα του αποτυπώθηκε στο σύστημα καταγραφής. Πριν τη μέτρηση των αγνώστων διαλυμάτων, έγινε βαθμονόμηση του οργάνου με τη χρήση των πρότυπων διαλυμάτων. Κατ' αυτόν τον τρόπο σχεδιάστηκε η καμπύλη αναφοράς της συγκέντρωσης συναρτήσει της απορρόφησης, υπολογίστηκαν αυτόματα βάσει αυτής οι συγκεντρώσεις των στοιχείων στα άγνωστα διαλύματα και έγινε η καταγραφή των αποτελεσμάτων (mg οξειδίου/L) στην οθόνη του οργάνου.

Κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, υπολογίστηκε για κάθε δείγμα η συγκέντρωση των οξειδίων σε mg ανά κιλό υλικού (ppm) και τέλος το ποσοστό του οξειδίου επί τοις εκατό ξηρού δείγματος.

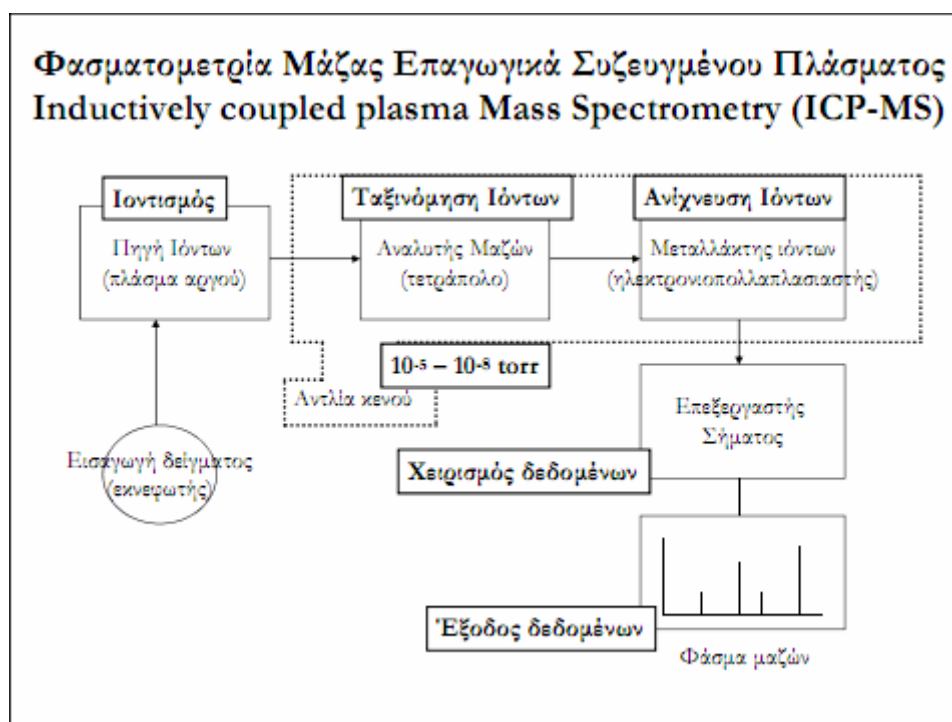
Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγική Συζευγμένου Πλάσματος (ICP – MS)

Η χημική ανάλυση των τεφρών των δειγμάτων σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του οργάνου ICP – MS τύπου 7500cx της εταιρίας Agilent Technologies, στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Η μέτρηση στο συγκεκριμένο όργανο πραγματοποιείται σε υγρά δείγματα, συνεπώς της ανάλυσης των τεφρών προηγήθηκε η διαλυτοποίησή τους. Η διαλυτοποίηση έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο EPA 3051a, η οποία έχει ως εξής: αντιπροσωπευτική ποσότητα 0,2g από κάθε τέφρα αναμείχθηκε με 9mL HNO_3 69% μέσα σε οβίδα η οποία εν συνεχεία τοποθετήθηκε σε χωνευτή μικροκυμάτων τύπου Multiwave 3000, της εταιρίας Anton Paar. Στο χωνευτή εφαρμόστηκε αύξηση της πίεσης και της θερμοκρασίας και το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την ακτινοβολία των μικροκυμάτων προκάλεσε αύξηση της ταχύτητας θερμικής αποσύνθεσης του δείγματος και

της διαλυτοποίησης των βαρέων μετάλλων στο διάλυμα. Το διάλυμα που προέκυψε αραιώθηκε μέχρι τα 45mL με την προσθήκη NaNO_3 . Το HNO_3 που είχε προστεθεί νωρίτερα για τη διαλυτοποίηση του στερεού ήταν πολύ πυκνό, με αποτέλεσμα να θεωρείται μη κατάλληλο για τη μέτρηση στο όργανο ICP – MS. Τα διαλύματα αφέθηκαν σε ηρεμία, έως ότου καθιζήσουν τα αιωρούμενα στερεά που δεν διαλυτοποιήθηκαν και ακολούθησε διήθησή τους, για μέτρηση των προς προσδιορισμό στοιχείων στο υπερκείμενο διάλυμα από το όργανο ICP – MS.

Η φασματομετρία μάζας (Mass Spectrometry) συνδυασμένη με το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Couple Plasma), ως πηγή ατομοποίησης των στοιχείων (μετάλλων και κάποιων αμέταλλων), είναι η πλέον ευαίσθητη τεχνική πολυστοιχειακής ανάλυσης. Τα κύρια τμήματα ενός οργάνου ICP – MS, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.4.1, είναι το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, το σύστημα ατομοποίησης (πλάσμα αργού), ο αναλυτής μάζας, ο ανιχνευτής ιόντων και ο επεξεργαστής σήματος [40]. Το όργανο είναι συνδεδεμένο με αυτόματο δειγματολήπτη τύπου ASX – 500, της εταιρίας Agilent Technologies.



Σχήμα 3.4.1: Σχεδιάγραμμα λειτουργίας του οργάνου ICP – MS

Κάθε υγρό δείγμα τοποθετήθηκε στην συσκευή ICP – MS, αφού πραγματοποιήθηκε η βαθμονόμηση και η δημιουργία της καμπύλης αναφοράς, όπου μετατράπηκε σε αερόλυμα με πολύ μικρές σταγόνες (αεροζόλ). Στη συνέχεια, το αερόλυμα πέρασε στο σύστημα ατομοποίησης ή πλάσμα αργού. Το πλάσμα εξ' ορισμού, είναι ένα αέριο (αργό, Ar) σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, τα άτομα ή μόρια του οποίου είναι ιονισμένα. Οι διεργασίες που έλαβαν χώρα στην περιοχή του πλάσματος και αφορούν στο δείγμα ήταν η απομάκρυνση του διαλύτη, η διάσπαση των συστατικών του δείγματος, η ατομοποίηση των στοιχείων και η διέγερση και ο ιοντισμός (λόγω της σύγκρουσης με τα ιόντα του αργού). Τα ιόντα που δημιουργήθηκαν στην περιοχή του πλάσματος οδηγήθηκαν στη συνέχεια στον αναλυτή μάζας, όπου διαχωρίστηκαν και ταξινομήθηκαν με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο m/z . Έτσι, προέκυψε ένα φάσμα μάζας, που ουσιαστικά ήταν η καταγραφή του πλήθους των ιόντων που αντιστοιχούσαν σε κάθε τιμή m/z . Έπειτα, ο ανιχνευτής ιόντων, ο οποίος ανιχνεύει εντάσεις ρεύματος μικρότερες από 10^{-15} A, μέσα από μια σειρά διαφόρων διεργασιών πολλαπλασίασε το σήμα αυτό, ώστε να μπορέσει να καταγραφεί από τον επεξεργαστή σήματος. Τέλος, πραγματοποιήθηκε η έξοδος των αποτελεσμάτων (συγκεντρώσεις στοιχείων σε mg/L ή µg/L), σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Κάθε μέτρηση επαναλήφθηκε τρεις φορές και αποδεκτά θεωρήθηκαν τα αποτελέσματα για τα οποία η σχετική τυπική απόκλιση ήταν μικρότερη από 15%. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου για τα διάφορα στοιχεία παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4.1.

Πίνακας 3.4.1 Όρια ανίχνευσης οργάνου ICP – MS

Στοιχείο	Όριο ανίχνευσης (ppm)	Στοιχείο	Όριο ανίχνευσης (ppb)
Na	40.95	Mn	0.41
Mg	63.68	Cu	41.85
Al	0.01	Zn	6.37
K	17.17	As	1.18
Ca	1.63	Se	56.48
Fe	0.03	Sr	34.20
		Cd	3.26
		Hg	10.76
		Pb	1.96

Κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, έγινε αναγωγή της συγκέντρωσης κάθε στοιχείου σε mg ανά κιλό δείγματος (ppm) για τα κύρια στοιχεία και µg ανά κιλό δείγματος (ppb) για τα ιχνοστοιχεία.

Χρωματομετρικός Προσδιορισμός Φωσφόρου

Ο προσδιορισμός των οξειδίων του φωσφόρου που περιέχονταν στις τέφρες πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Χρωματομετρικού Προσδιορισμού του Φωσφόρου, με χρήση του φασματοφωτόμετρου ορατού υπεριώδους τύπου DR/4000 U, της εταιρίας Hach, στο εργαστήριο Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο φώσφορος προσδιορίστηκε με το σχηματισμό ενός κίτρινου συμπλόκου, του μολυβδοβαναδοφωσφορικού οξέος, το οποίο απορροφά ακτινοβολία μήκους κύματος 460nm.

Τα δείγματα της τέφρας διαλυτοποιήθηκαν με τη μέθοδο διαλυτοποίησης EPA 3051a. Στη συνέχεια, σε κάθε διάλυμα παρασκευάστηκε το μολυβδοβαναδοφωσφορικό οξύ με συμπλοκοποίηση του φωσφόρου, χρησιμοποιώντας βαναδικό αμμώνιο (NH_4VO_3) και μολυβδενικό αμμώνιο

$((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$. 10ml από κάθε διάλυμα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 50ml και σε κάθε μία φιάλη προστέθηκαν 2.5ml πυκνού HNO_3 , 5ml βαναδικού αμμωνίου, 10ml μολυβδαινικού αμμωνίου και τέλος αραιώθηκαν με προσθήκη απιονισμένου νερού μέχρι τα 50ml. Παρασκευάστηκαν επίσης, τρία πρότυπα διαλύματα, με μεταφορά 1, 3 και 5ml από διάλυμα φωσφορικών γνωστής συγκέντρωσης, στις ογκομετρικές φιάλες των 50ml, όπου σε κάθε φιάλη προστέθηκαν τα ίδια αντιδραστήρια με εκείνα για την παρασκευή των αγνώστων και αραιώθηκαν επίσης μέχρι τα 50ml. Όλα τα διαλύματα αφέθηκαν σε ηρεμία για 10λεπτά και έπειτα ακολούθησε η μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο.

Το φασματοφωτόμετρο αποτελείται από πηγή φωτός, μονοχρωμάτορα, δειγματοφορέα, ανιχνευτή φωτός και σύστημα απεικόνισης της μέτρησης. Με την έναρξη της διαδικασίας, η πηγή ρυθμίστηκε ούτως ώστε να παρέχει ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος 460nm, στην οποία απορροφά το σύμπλοκο του φωσφόρου. Πρώτα τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα τυφλό δείγμα, το οποίο περιείχε όλα τα αντιδραστήρια εκτός του φωσφόρου και ορίστηκε την απορρόφηση αυτή ίση με το μηδέν. Στη συνέχεια έγιναν οι μετρήσεις για τα υπόλοιπα δείγματα. Η ακτινοβολία περνώντας μέσα από κάθε δείγμα υπέστη απορρόφηση από το σύμπλοκο του φωσφόρου (εκτός του τυφλού δείγματος) και κατέληξε στον ανιχνευτή, όπου καταγράφηκε η έντασή της. Η τιμή αυτή συγκρίθηκε με την τιμή της έντασης της ακτινοβολίας που διήλθε από το τυφλό δείγμα (μηδενική απορρόφηση) και υπολογίστηκε η τιμή της απορρόφησης, η οποία απεικονίστηκε στην οθόνη του οργάνου. Όσο μεγαλύτερη ήταν η συγκέντρωση του P_2O_5 στο διάλυμα, τόσο μεγαλύτερη ήταν και η απορρόφηση που μετρήθηκε.

Κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων και με την βοήθεια των πρότυπων διαλυμάτων, σχεδιάστηκε η καμπύλη αναφοράς συγκέντρωσης – απορρόφηση και βάσει αυτής υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις του P_2O_5 (mg/L) στα άγνωστα διαλύματα. Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν για κάθε δείγμα η συγκέντρωση του P_2O_5 σε mg ανά κιλό υλικού (ppm) και το ποσοστό του, επί τοις εκατό ξηρού δείγματος. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου ήταν τα 0.09 ppm P_2O_5 .

Ορυκτολογική Ανάλυση

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

Οι βασικές μονάδες ενός περιθλασιμέτρου ακτίνων Χ είναι η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, η λυχνία των ακτίνων Χ, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των κρούσεων και η 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 στην 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 του κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων Χ 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 Χ της λυχνίας. Έτσι, είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικού κόκκους του δείγματος, που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων Χ που προέρχονται από τη λυχνία, ώστε να πληρούνται για κάποια ομάδα

πλεγματικών επιπέδων hkl η εξίσωση του BRAGG, η οποία εκφράζεται από την ακόλουθη σχέση:

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

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

Στη συνέχεια, με τη βοήθεια βιβλιογραφικών πινάκων αναφοράς προσδιορίζονται τα ορυκτά που αποτελούν τις κρυσταλλικές φάσεις της τέφρας.

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

- Τάση 35kV
 - Ένταση 40mA
 - Λυχνία ακτίνων X Cu (KA 1+2)
- Ταχύτητα γωνιομέτρου $1^\circ/\text{sec}$

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

4.1.1 ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Πίνακας 4.1: Προσεγγιστική ανάλυση (%επί ξηρού) δειγμάτων βιομάζας

Δείγμα	Πτητικά	Μόνιμος Άνθρακας	Τέφρα
Ξύλα	79,9	19,6	0,5
Φύλλα	72,9	19,2	7,9
Φλούδες	77,1	20,6	2,3

Οι τιμές της ποσοστιαίας σύστασης σε πτητικά (σε ξηρή βάση) των ξύλων εμφανίζονται ελαφρώς πιο υψηλές από τα υπόλοιπα καύσιμα, ενώ το ποσοστό της τέφρας είναι πολύ μικρό. Το χαμηλότερο ποσοστό τέφρας σε συνδυασμό με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε πτητικά καθιστούν τα ξύλα πορτοκαλιάς καλύτερης ποιότητας καύσιμο. Και τα τρία υλικά έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά τα οποία συνεισφέρουν θετικά στην διεργασία της καύσης, καθώς και στη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου.

4.1.2 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ – ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ

Πίνακας 4.2: Στοιχειακή ανάλυση (% επί ξηρού) δειγμάτων βιομάζας

Δείγμα	C	H	N	O ¹	S	Τέφρα	Α.Θ.Δ (MJ/kg)
Ξύλα	44,3	6	3,8	45,4	<0,05	0,5	18,3
Φύλλα	41,6	5,6	2,7	42,2	0,1	7,9	17,1
Φλούδες	41,9	6,3	0,9	48,9	<0,05	2,3	16,7
¹ %O = 100 – [%C + %H + %N + %S +%Τέφρα]							

Από τον Πίνακα 4.2 παρατηρείται ότι το υψηλότερο ποσοστό άνθρακα στα ξύλα και η χαμηλή ποσότητα τέφρας σε αυτά, έχουν σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ανώτερης θερμογόνου δύναμης έναντι των υπολοίπων καυσίμων.

Συγκρίνοντας τα τρία είδη καυσίμων παρατηρούμε υψηλότερη περιεκτικότητα σε αζώτο στα ξύλα και στα φύλλα σε αντιδιαστολή με τις φλούδες. Συνεπώς για τα καύσιμα αυτά οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου κατά την καύση αναμένονται αυξημένες. Αντίθετα, οι αναμενόμενες εκπομπές θείου είναι πολύ χαμηλές και για τα τρία καύσιμα. Όλα τα δείγματα χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο (0,05-0,1%). Τα πορίσματα αυτά συμφωνούν με την μελέτη [41].

4.1.3 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΕΦΡΑΣ – ΔΕΙΚΤΕΣ ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΣΚΩΡΙΩΣΕΩΝ

Λόγω του ότι οι επικαθίσεις και οι επισκωριώσεις αποτελούν ένα μεγάλο εμπόδιο στη χρήση της βιομάζας ως καύσιμη ύλη, έχει γίνει προσπάθεια να υπάρχει μια εκ των προτέρων πρόβλεψη της συμπεριφοράς των βιοκαυσίμων ως προς την συμβολή τους σε τέτοιου είδους προβλήματα.

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

Πίνακας 4.3: Χημική ανάλυση τέφρας (οξείδια %)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	A.Π.
Ξύλα	2.11	1.15	0.48	52.54	3.57	1.87	1.09	5.33	0.04	0.01	0.00	32.00
Φύλλα	6.81	2.49	0.75	26.72	6.81	5.44	3.51	19.65	0.07	0.02	1.98	25.00
Φλούδες	2.39	2.96	0.19	15.14	9.38	4.69	4.25	37.08	0.01	0.01	3.49	20.4

Από τον Πίνακα 4.3, παρατηρείται ότι οι τέφρες των καυσίμων περιέχουν περισσότερο Ca, K και Mg, τα οποία αποτελούν θρεπτικά συστατικά για τα φυτά [42]. Περιέχουν επίσης σχετικά μικρή συγκέντρωση σε Al και Fe, γεγονός που μαρτυρά ότι τα συστατικά αυτά εμπεριέχονταν στη χημική δομή των δειγμάτων και δεν ήταν υλικό από άργιλους, άμμο ή έδαφος

που προσχώρησε στα δείγματα [41]. Η τέφρα των τριών καυσίμων περιέχει σημαντική ποσότητα Mg, στοιχείο χαρακτηριστικό της τέφρας της βιομάζας που προέρχεται από τη χλωρίδα, καθώς το Mg αποτελεί βασικό συστατικό της χλωροφύλλης, περιέχεται σε πολλά λιπάσματα και είναι ιδιαίτερα διαλυτό στο νερό, με αποτέλεσμα να μεταφέρεται σε δέντρα και φυτά μέσω του εδάφους [43]. Επιπρόσθετα, καθώς το ξύλο είναι υλικό πλούσιο σε Ca, δικαιολογείται η υψηλή περιεκτικότητα Ca και στα τρία καύσιμα και ιδιαίτερα στα ξύλα [42,44]. Η χημική ανάλυση της τέφρας των δειγμάτων που μελετήθηκαν, όσον αφορά τα ξύλα, παρουσιάζει τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε Ca και τις μικρότερες σε Na και Mg. Τα φύλλα παρουσιάζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε S, ενώ τέλος οι φλούδες έχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε Mg, Na, K και P.

Με βάση την ανάλυση των τεφρών υπολογίστηκαν οι δείκτες επικαθίσεων, δείκτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με πιλοτικές εργοστασιακές δοκιμές για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς της τέφρας και της τάσης της για τη δημιουργία επικαθίσεων στα συστήματα καύσης. Οι δείκτες αυτοί είναι οι εξής:

$$\alpha) Al = \frac{kg(K_2O + Na_2O)}{GJ} / \text{kg καυσίμου} \quad (4.1)$$

Για τον δείκτη αλκαλίων (Al), η δημιουργία επικαθίσεων είναι πιθανή όταν $0.17 < Al < 0.34 \text{ kg/GJ}$ και βέβαιη όταν $Al > 0.34 \text{ kg/GJ}$ [45].

$$\beta) Rb/a = \frac{\%(Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O)}{\%(SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3)} \quad (4.2)$$

Καθώς ο δείκτης αναλογίας βάσεως προς οξύ (Rb/a) αυξάνει, αυξάνεται και η τάση επικαθίσεων [46].

Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται οι δείκτες επικαθίσεων και επισκωρίωσης των τριών καυσίμων.

Πίνακας 4.4: Δείκτες επικαθίσεων και επισκωριώσεων

	Rb/a	A.I.	Πιθανότητα δημιουργίας επικαθίσεων/ επισκωριώσεων
Ξύλα	19.09	0.02	Πιθανή
Φύλλα	6.13	1.04	Βέβαιη
Φλούδες	12.33	0.57	Βέβαιη

Τα αποτελέσματα διαφοροποιούνται, καθώς οι τέφρες των ξύλων παρουσιάζουν χαμηλή τάση επικαθίσεων, ενώ οι τέφρες φύλλων και φλούδας υψηλή.

4.2 ΑΠΟΔΟΣΗ ΚΑΥΣΗΣ

Για τον υπολογισμό της απόδοσης της καύσης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της απώλειας θερμότητας (heat-loss method). Οι απώλειες θερμότητας λόγω άκαυστου άνθρακα υπολογίζονται χρησιμοποιώντας την περιεκτικότητα σε άκαυστο άνθρακα της ιπτάμενης τέφρας, L_{FA} (%), και της τέφρας πυθμένα, L_{BA} (%), αντίστοιχα, σύμφωνα με τους παρακάτω τύπους:

$$L_{FA} = \left(\frac{B_{FA}}{C} \right) \times 100 \quad (4.3)$$

$$L_{BA} = \left(\frac{B_{BA}}{C} \right) \times 100 \quad (4.4)$$

όπου B_{FA} και B_{BA} είναι η ποσότητα της οργανικής ύλης που κάηκε και C η αρχική ποσότητα της οργανικής ύλης στο καύσιμο.

Η απώλεια θερμότητας λόγω ατελούς καύσης, L_{CO} (%), υπολογίζεται από τις εκπομπές CO και λαμβάνοντας υπ' όψιν το ρυθμό καύσης του καυσίμου, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$L_{CO} = 100 - \frac{\%CO_2 \text{ στα καυσαερία} \times 100\%}{(\%CO_2 + \%CO) \text{ στα καυσαερία}} \quad (4.5)$$

Η συνολική απόδοση της καύσης υπολογίζεται από τη διαφορά των απωλειών θερμότητας από το 100:

$$H = 100 - L_{CO} - L_{BA} - L_{FA} \quad (4.6)$$

Σύμφωνα με πειραματικές τιμές απόδοσης καύσης από πειράματα που διεξήχθησαν υπό ιδανικές συνθήκες, η απόδοση καύσης θα πρέπει να κυμαίνεται περίπου στο $\pm 2\%$.

Το εύρος της θερμοκρασίας λειτουργίας των FBC καθορίζεται από την εκάστοτε εφαρμογή και τα χαρακτηριστικά του καυσίμου. Η ελάχιστη θερμοκρασία καθορίζεται από την ανάγκη να διατηρηθεί σε σταθερή κατάσταση η θερμική διεργασία, ενώ η λειτουργία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από την επιτρεπόμενη προκαλεί μείωση του βαθμού απόδοσης.

Σε όλα τα πειράματα καύσης τριμμάτων ξύλων, φλούδας και φύλλων πορτοκαλιάς, οι θερμοκρασίες της κλίνης κυμάνθηκαν μεταξύ 805 και 995 °C, οι θερμοκρασίες στο ελεύθερο όριο ήταν μεταξύ 770 και 880 °C, ενώ οι θερμοκρασίες των καυσαερίων στο κωνικό τμήμα του καυστήρα βρισκόταν μεταξύ 331-550 °C (Πίνακας 4.5). Σε όλα τα διαγράμματα θερμοκρασιακού προφίλ παρατηρήθηκε ότι οι μεγαλύτερες θερμοκρασίες επετεύχθησαν στα πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκαν τα ξύλα της πορτοκαλιάς ως καύσιμο, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς τους σε πτητικά συστατικά και του χαμηλού τους ποσοστού σε τέφρα.

Οι αποδόσεις της καύσης των τριμμάτων ξύλου, φύλλου και φλούδας ήταν πολύ μεγάλες (Πίνακας 4.5) και κυμάνθηκαν περίπου μεταξύ 97 και 99% για όλα τα καύσιμα, λαμβάνοντας πάντα υπ' όψιν τις απώλειες θερμότητας λόγω ατελούς καύσης (L_{CO}), τέφρας πυθμένα (L_{BA}) και ιπτάμενης τέφρας (L_{FA}), σύμφωνα με την εξίσωση 4.3. Οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες με αντίστοιχα αποτελέσματα πειραμάτων καύσης διαφόρων τύπων βιομάζας σε FBC [27-34]. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι χαμηλές θερμοκρασίες κλίνης, συγκρινόμενες με τις θερμοκρασίες που αναπτύσσονται σε συμβατικούς καυστήρες, δεν είχαν κάποια σημαντική επίδραση στις αποδόσεις της καύσης των καυσίμων βιομάζας, επειδή ο έντονος στροβιλισμός που δημιουργήθηκε στην κλίνη λόγω της υψηλής ταχύτητας της ροής του αέρα ήταν πιο σημαντικός από τη μειωμένη θερμοκρασία της κλίνης. Με τον έντονο στροβιλισμό προκαλείται πολύ καλή ανάμιξη του καυσίμου, του αέρα και του

υλικού της κλίνης, και έτσι πολύ καλή μεταφορά θερμότητας από το αδρανές υλικό στο καύσιμο (μεταξύ των στερεών δια αγωγής) και καλή επαφή του καυσίμου με το απαραίτητο για την καύση οξυγόνο. Έτσι, σε συνδυασμό με

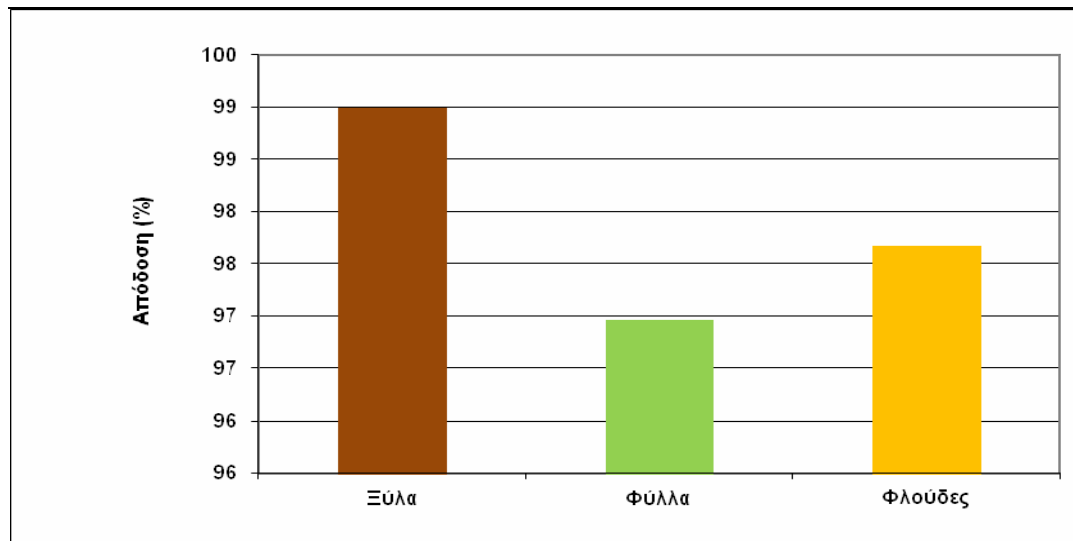
Πίνακας 4.5 Απόδοση καύσης των υπολειμμάτων επεξεργασίας πορτοκαλιών σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας της ρευστοποιημένης κλίνης.

ΔΕΙΓΜΑ	Τροφοδοσία kg/h	Λόγος λ	Θερμοκρασία			L _{CO} %	L _{BA} %	L _{FA} %	Απόδοση %
			Κλίνη	Ελευθ. Ορ.	Κων. Τμ.				
Ξύλο	0.84	1.3	897-996	880	467	1.02	0.02	0.22	98.74
Ξύλο	0.84	1.4	882-988	850	450	0.61	0.02	0.38	98.99
Ξύλο	0.84	1.5	878-995	828	400	0.63	0.02	0.29	99.06
Ξύλο	0.84	1.6	871-975	819	389	0.65	0.02	0.33	99.00
Ξύλο	0.84	1.7	872-977	817	372	0.57	0.02	0.33	99.08
Ξύλο	0.72	1.4	865-867	828	331	0.94	0.04	0.24	98.78
Ξύλο	0.72	1.7	826-827	811	492	1.19	0.12	0.20	98.49
Φύλλα	0.84	1.4	837-838	815	351	0.65	1.41	0.99	96.95
Φύλλα	0.84	1.7	819-921	810	492	0.59	0.38	0.33	98.70
Φύλλα	0.72	1.7	815	802	406	0.61	0.73	0.87	97.79
Φλούδα	0.84	1.4	881-923	847	381	1.13	0.50	0.70	97.67
Φλούδα	0.84	1.7	807-823	838	454	1.42	0.36	0.64	97.58
Φλούδα	0.72	1.7	805-817	770	355	0.52	0.20	0.30	98.58
Ξύλο/Φύλλα/Φλούδα: 50/25/25	0.84	1.7	834-837	818	510	1.24	0.45	0.45	97.86
Ξύλο/Φύλλα/Φλούδα: 50/10/40	0.84	1.7	839-842	822	499	1.07	0.33	0.27	98.33
Ξύλο/Φύλλα/Φλούδα: 70/10/20	0.84	1.7	845	823	508	1.00	0.30	0.30	98.40

τον υψηλό χρόνο παραμονής του καυσίμου στο θάλαμο καύσης, ο βαθμός απόδοσης καύσης πλησιάζει το 100% ενώ, η υψηλότερη ενεργειακή απόδοση σημειώθηκε κατά την καύση των ξύλων πορτοκαλιάς σε λόγο περίσσειας αέρα λ=1,7.

Μελετώντας τον Πίνακα 4.5 αντλούμε την πληροφορία ότι ο κύριος παράγοντας που συνεισφέρει στις απώλειες καύσης των ξύλων είναι οι εκπομπές CO, που προκαλούν την αύξηση του όρου L_{CO} στην εξίσωση 4.5, με άμεση συνέπεια τη μείωση της συνολικής απόδοσης της καύσης. Από την άλλη μεριά, στον υπολογισμό της συνολικής απόδοσης της καύσης των τριμμάτων φύλλου και φλούδας παίρνουν μέρος όλοι οι παράγοντες της εξίσωσης 4.6, δηλαδή λαμβάνονται υπ' όψιν και οι απώλειες θερμότητας λόγω άκαυστου C, σε βαθμό που εξαρτάται από τις ιδιαίτερες εκάστοτε συνθήκες λειτουργίας του καυστήρα. Οι απώλειες καύσης που οφείλονται στον άκαυστο άνθρακα (L_{BA} και L_{FA}) είναι αυξημένες στα φύλλα, σε μικρότερο βαθμό στις φλούδες και σε αμελητέο ποσοστό στα ξύλα.

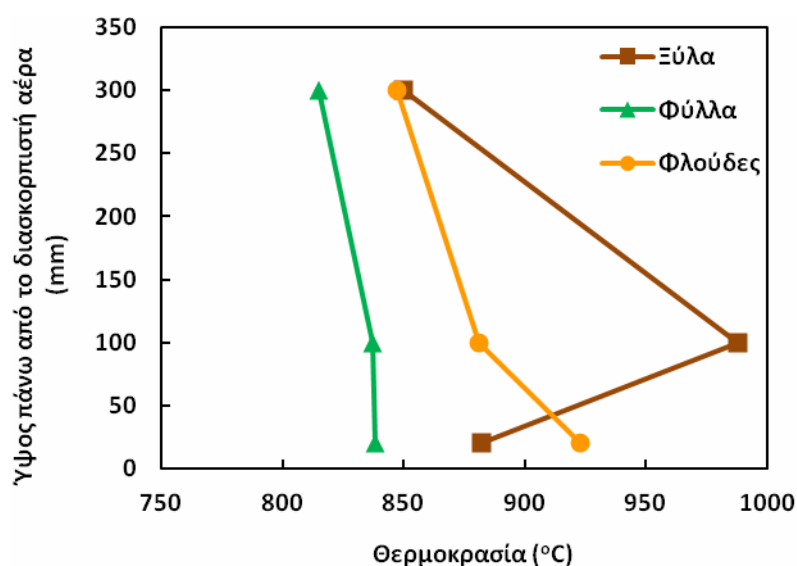
Συγκρίνοντας τις αποδόσεις της καύσης όλων των υπό μελέτη εναλλακτικών καυσίμων για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84\text{kg/h}$ και περίσσεια αέρα $\lambda=1,4$ (Διάγραμμα 4.1), παρατηρούμε ότι η καύση των ξύλων εμφανίζει την καλύτερη απόδοση και ακολουθούν οι φλούδες και τα φύλλα με φθίνουσα σειρά, με μικρές όμως διαφορές μεταξύ τους.



Διάγραμμα 4.1: Απόδοση καύσης για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84\text{ kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$.

4.3 ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΕΦΡΑΣ ΑΠΟ ΚΑΥΣΗ ΣΤΗΝ ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΚΛΙΝΗ

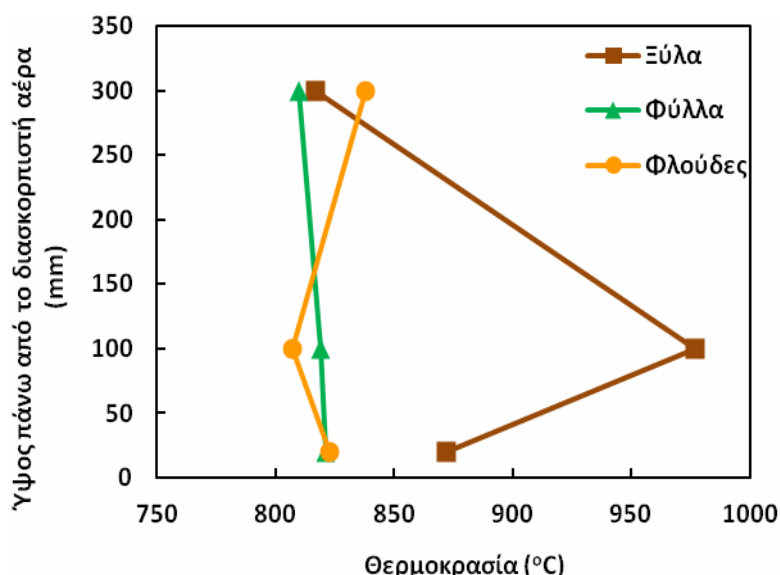
4.3.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΕΙΔΟΥΣ ΤΟΥ ΚΑΥΣΙΜΟΥ



Διάγραμμα 4.2: Προφίλ θερμοκρασιών κατά μήκος του καυστήρα για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84 \text{ kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$.

Στο Διάγραμμα 4.2 παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες του καυστήρα για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84 \text{ kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$. Στο παραπάνω διάγραμμα, παρατηρείται ότι το ξυλώδες καύσιμο καίγεται κυρίως κοντά στη ζώνη ανάμιξης, όπου η μέγιστη τιμή της θερμοκρασίας επιτεύχθηκε στα 10 cm πάνω από την πλάκα κατανομής του αέρα υποδηλώνοντας ότι μία μεγάλη ποσότητα πτητικών καίγονται στο άνω τμήμα της κλίνης σε αυτήν την περίπτωση. Αν και το αρχικό μέγεθος των σωματιδίων ξύλου είναι μεγαλύτερο των σωματιδίων της κλίνης και η πυκνότητα χαμηλότερη, στην πράξη η κατάσταση ήταν διαφορετική λόγω του ότι κατά την διάρκεια της καύσης μεταβαλόταν το αρχικό μέγεθος των σωματιδίων του ξύλου με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα φαινόμενα διαχωρισμού, τα οποία διευκολύνονται από την χαμηλή ταχύτητα ρευστοποίησης. Όσον αφορά στις φλούδες και στα φύλλα οι μέγιστες θερμοκρασίες εμφανίζονται στα πρώτα εκατοστά πάνω από το διασκορπιστή του αέρα. Στις φλούδες, η θερμοκρασία των καυσαερίων έχει πιάσει τη μέγιστη τιμή της (923°C) στα πρώτα 2 εκατοστά και στη συνέχεια βαίνει διαρκώς μειούμενη μέχρι το κωνικό τμήμα του καυστήρα. Τα φύλλα ως καύσιμα αναμιγνύονται καλά με το αδρανές υλικό και η καύση τους είναι

σταθερή κατά μήκος της κλίνης. Η θερμοκρασία δεν μεταβάλλεται κατά μήκος της κλίνης και μειώνεται κοντά στην έξοδο του ελεύθερου ορίου.



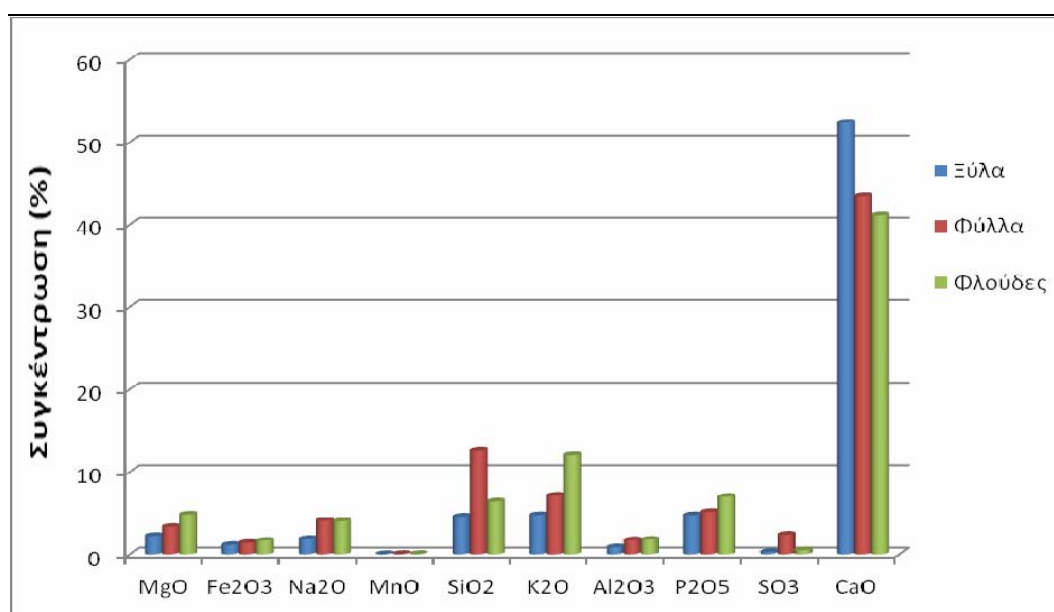
Διάγραμμα 4.3: Προφίλ θερμοκρασιών κατά μήκος του καυστήρα για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84 \text{ kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$.

Στο Διάγραμμα 4.3 παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες του καυστήρα για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84 \text{ kg/h}$ και περίσσεια αέρα $\lambda=1,7$, απ' όπου παρατηρούμε ότι με την αύξηση της περίσσειας αέρα προκαλείται πτώση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κλίνης για όλα τα εξεταζόμενα καύσιμα. Επίσης, η καύση των ξύλων και η καύση των φύλλων είχαν την ίδια ακριβώς συμπεριφορά με το προηγούμενο πείραμα. Για τις φλούδες, η μέγιστη θερμοκρασία εμφανίζεται στο ελεύθερο όριο και οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι η χαμηλή πυκνότητά της σε συνδυασμό με τις αυξημένες ποσότητες αέρα που εισάγονται εκτοπίζουν τα καιγόμενα σωματίδια του καυσίμου προς το ελεύθερο όριο.

Στον Πίνακα 4.6 βλέπουμε την χημική ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας σε κύρια οξείδια για τροφοδοσία καυσίμου $F=0.84 \text{ kg/h}$ και λόγους περίσσειας αέρα $\lambda=1.4$ και $\lambda=1.7$, για κάθε είδος καυσίμου ξεχωριστά όπου παρατηρούμε τις ομοιότητες με τον πίνακα 4.3. Κάποιες διαφοροποιήσεις πιθανόν να οφείλονται και στις διαφορετικές συνθήκες καύσης που τους χαρακτηρίζουν.

Πίνακας 4.6: Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας (%) σε βασικά οξείδια για τροφοδοσία καυσίμου $F=0.84\text{kg/h}$.

Δείγμα	λ	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MnO	SiO ₂	K ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	Α.Π.
Ξύλα	1.4	2.23	1.13	1.87	0.03	4.59	4.76	0.84	4.76	0.29	52.36	27.13
Ξύλα	1.7	1.83	1.22	1.79	0.03	3.68	6.41	0.57	3.93	0.25	37.6	42.68
Φύλλα	1.4	3.33	1.38	4.09	0.05	12.63	7.11	1.71	5.15	2.38	43.43	18.72
Φύλλα	1.7	3.05	1.19	3.32	0.05	21.54	8.80	2.25	4.67	2.04	36.71	16.38
Φλούδες	1.4	4.83	1.66	4.01	0.05	6.40	12.01	1.77	6.98	0.50	41.10	20.65
Φλούδες	1.7	4.59	0.84	2.80	0.03	6.00	13.81	0.89	6.87	0.57	42.64	20.93



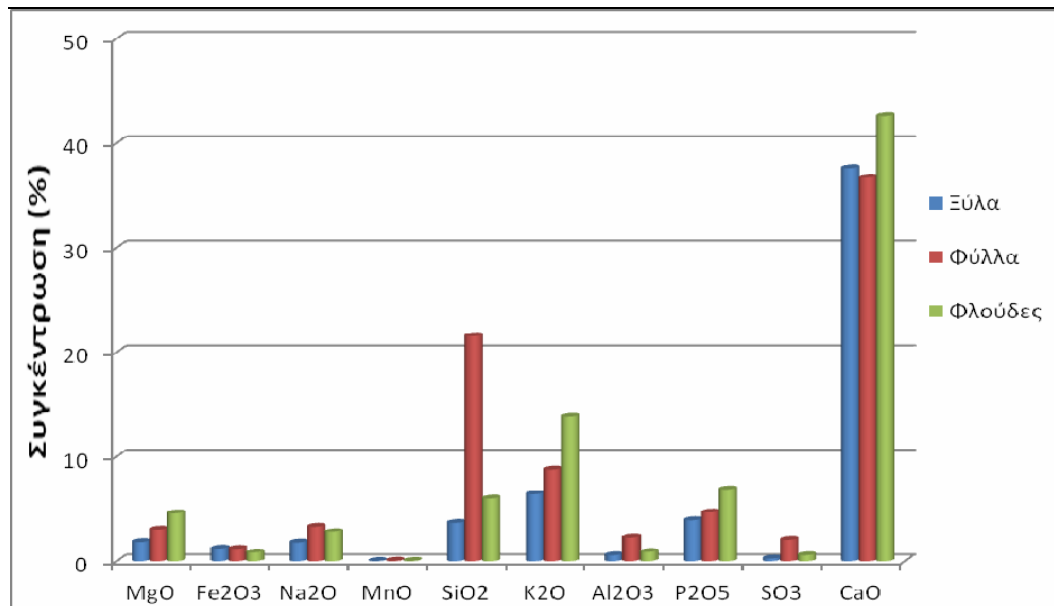
Διάγραμμα 4.4: Χημική σύσταση κυρίων στοιχείων ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.4, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι και για τα τρία είδη καυσίμου (ξύλα, φύλλα, φλούδες) και για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$, η ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει αυξημένα επίπεδα Ca. Οι υπόλοιπες συγκεντρώσεις φαίνεται ότι κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα, με εξαίρεση ίσως το Si για τα φύλλα και το K για τις φλούδες που παρουσιάζουν ποσοστά συγκεντρώσεων άνω του 10%. Η αναλογία Si / K στα φύλλα είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα ξύλα και τις φλούδες, κάτι το οποίο μπορεί σε κάποιο βαθμό να αυξήσει το σημείο τήξεως της τέφρας [47]. Οι τέφρες περιέχουν επίσης μικρή συγκέντρωση αργιλίου και

σιδήρου, γεγονός που μαρτυρά ότι τα συστατικά αυτά εμπεριέχονται στη χημική δομή των δειγμάτων και δεν ήταν υλικό από αργίλους, άμμο ή έδαφος που προσχώρησε στα δείγματα.

Η σύσταση της ιπτάμενης τέφρας των καυσίμων που μελετήθηκαν είναι σε συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα όπου τα επίπεδα τέφρας των γεωργικών και δασικών καταλοίπων έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε Si, Ca, K και P και σε μικρότερο βαθμό σε Mg, τα οποία είναι γνωστό ότι είναι θρεπτικά συστατικά των φυτών και παράγοντες βελτίωσης του εδάφους [41,42,44,47]. Ωστόσο, υψηλές συγκεντρώσεις του Si, K και Na μπορεί να σχηματίζουν αλκαλικές ενώσεις, που να προκαλούν επικαθίσεις / επισκωριώσεις στις κλίνες [41,47]. Το K και το P όμως, αποτελούν καθοριστικά συστατικά για την χρήση της τέφρας σε αγροτικές εφαρμογές, γεγονός που πιθανόν να καθιστά την τέφρα της βιομάζας κατάλληλη για χρήση ως βελτιωτικό εδαφών.

Ομοίως, στο Διάγραμμα 4.5, παρατηρούμε ότι και για τα τρία είδη καυσίμου (ξύλα, φύλλα, φλούδες) και για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$, η ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζουν αυξημένα



Διάγραμμα 4.5: Χημική σύσταση κυρίων στοιχείων ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$.

επίπεδα Ca. Όσον αφορά τα ξύλα, οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων στοιχείων είναι χαμηλές. Για τα φύλλα, η συγκέντρωση του Si φαίνεται να

είναι αυξημένη (περί το 20%), όπως επίσης και η συγκέντρωση του Κ για τις φλούδες, που φέρεται σε ποσοστό περί του 15%.

Πίνακας 4.7: Ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων στις τέφρες των καυσίμων για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84\text{Kg/h}$.

ΟΡΥΚΤΟ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΑΡΧΙΚΟ ΥΛΙΚΟ ΚΛΙΝΗΣ	ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΞΥΛΟ		ΤΕΦΡΑ ΠΥΘΜΕΝΑ ΞΥΛΟ		ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΦΥΛΛΑ		ΤΕΦΡΑ ΠΥΘΜΕΝΑ ΦΥΛΛΑ		ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΦΛΟΥΔΕΣ		ΤΕΦΡΑ ΠΥΘΜΕΝΑ ΦΛΟΥΔΕΣ	
			$\lambda=1,4$	$\lambda=1,7$	$\lambda=1,4$	$\lambda=1,7$	$\lambda=1,4$	$\lambda=1,7$	$\lambda=1,4$	$\lambda=1,7$	$\lambda=1,4$	$\lambda=1,7$	$\lambda=1,4$	$\lambda=1,7$
Calcite	CaCO_3		+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++		+++	+++	+++
Portlandite	Ca(OH)_2		++	+	++	++	++	+	+	+		++	+	+
Fluorapatite	$\text{Ca}_5\text{F(PO}_4)_3$		+	+	+	+	+	+	+	+				+
Albite	$(\text{Na, Ca})\text{Al(Si, Al)}_3\text{O}_8$	+++	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+
Microcline	KAlSi_3O_8		+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+
Periclase	MgO		+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+
Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	+	+	+	+	+						+	+	+
Hematite	Fe_2O_3			+			+		+			+		
Ankerite	$\text{Ca(Fe+2, Mg)(CO}_3)_2$		+	+										
Quartz	SiO_2	+					++							+
Dolomite	$\text{CaMg(CO}_3)_2$						+	+						
Arcanite	K_2SO_4						+	+				++		
Sal-ammoniac	NH_4Cl											+		
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$											+		

(+) Περιεκτικότητα τέφρας σε ορυκτό: + χαμηλή, ++ μέτρια, +++υψηλή

Στον Πίνακα 4.7, παραθέτονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης των ορυκτολογικών φάσεων (XRD) στις τέφρες των καυσίμων για τροφοδοσία καυσίμου $F=0.84\text{kg/h}$. Σύμφωνα με τα ανωτέρω αποτελέσματα, παρατηρούνται μέτριας περιεκτικότητας αρκανίτης και χαμηλής τα ορυκτά δολομίτης, ακνερίτης, υδροξυαπατίτης και χλωριούχο αμμώνιο στις ιπτάμενες τέφρες, με αντίστοιχη απουσία τους από τις τέφρες του πυθμένα. Η παρουσία αρκανίτη και χλωριούχου αμμωνίου στις ιπτάμενες τέφρες οφείλεται στην εξάερση αυτών των ορυκτών από τα σωματίδια του καυσίμου και την παράσυρσή τους στην αέρια φάση, με αποτέλεσμα αυτά να συγκεντρώνονται στην τέφρα του κυκλώνα [48, 49, 50].

Η εμφάνιση υδροξυαπατίτη και φθοριοαπατίτη στις τέφρες, σχετίζονται πιθανότατα με τη χρήση των λιπασμάτων στη γεωργία [44]. Η παρουσία αλβίτη, μοσχοβίτη και χαλαζία στις ιπτάμενες τέφρες οφείλεται σε μικρή παράσυρση αστρίου, που χρησιμοποιήθηκε ως αδρανές υλικό.

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα της χημικής ανάλυσης κύριων στοιχείων της ιπτάμενης τέφρας με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης, η

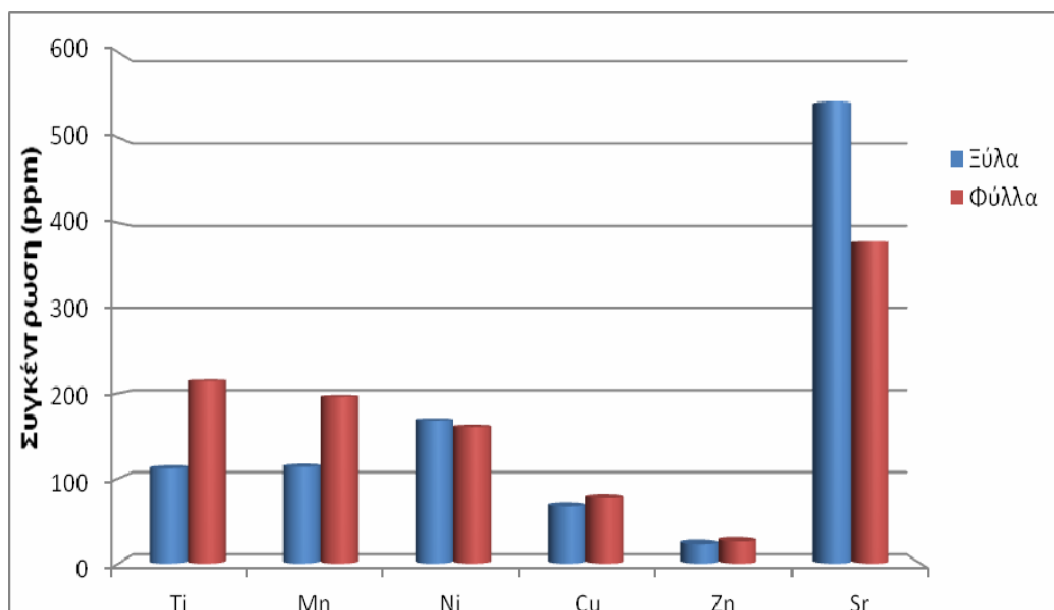
υψηλή περιεκτικότητα σε Ca δικαιολογείται από την παρουσία κυρίως ασβεστίτη και πορτλαντίτη. Επιπρόσθετα, η σημαντική περιεκτικότητα σε Si που παρατηρείται στα διαγράμματα προέρχεται από τα ορυκτά μικροκλίνη, αλβίτη, μοσχοβίτη και χαλαζία. Η υψηλή περιεκτικότητα σε K οφείλεται στη παρουσία των ορυκτών μικροκλίνη, μοσχοβίτη και αρκανίτη. Τέλος, η εμφάνιση P οφείλεται στην ύπαρξη φθοριοαπατίτη και υδροξυαπατίτη. Οι φάσεις των παρόντων ορυκτών δειγμάτων βιομάζα έχουν επίσης εντοπιστεί σε ξυλώδης ύλες από άλλες μελέτες [20, 42, 44, 51, 52, 53, 54, 55].

Στον Πίνακα 4.8 και στα Διαγράμματα 4.6 και 4.7 βλέπουμε τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84\text{kg/h}$ και λόγους περίσσειας αέρα $\lambda=1.4$ και $\lambda=1.7$. Παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις και για τους δύο λόγους περίσσειας αέρα παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες.

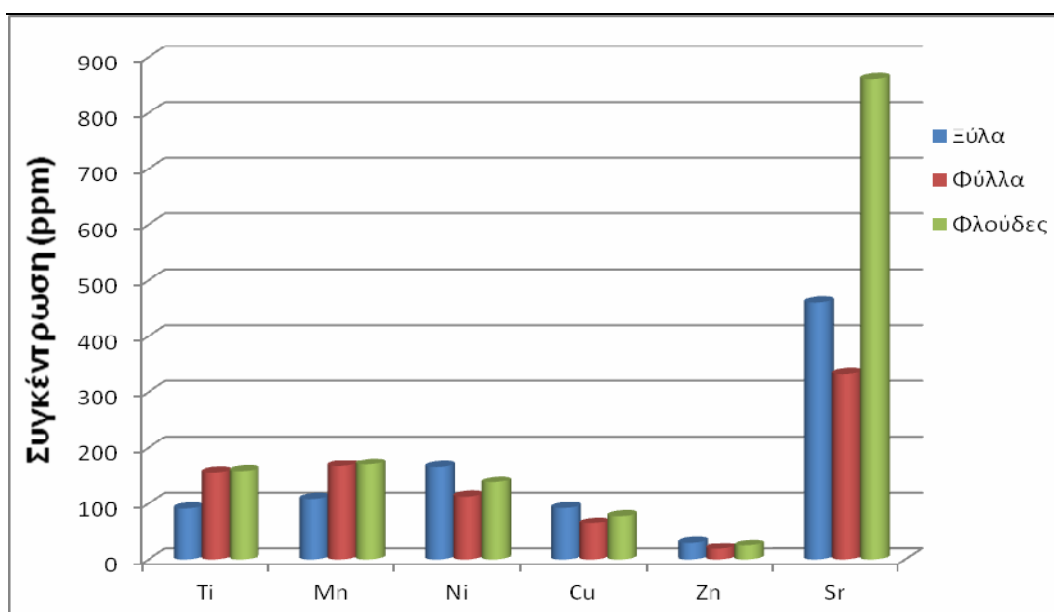
Επισημαίνεται ότι δείγμα φλούδας, για συνθήκες καύσης ίσες με τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$, δεν υπήρχε για να συμπεριληφθεί στο Διάγραμμα 4.6.

Πίνακας 4.8: Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας (ppm) σε ιχνοστοιχεία για τροφοδοσία καυσίμου $F=0.84\text{kg/h}$.

Δείγμα	λ	Ti	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Hg	Pb
Ξύλα	1.4	112	114	3.8	168	68	23	1.2	542	1.2	0.2	3.7
Ξύλα	1.7	91	109	3.0	165	92	30	0.8	460	1.2	0.2	36
Φύλλα	1.4	214	196	3.9	160	77	26	0.7	378	2.8	0.2	2.0
Φύλλα	1.7	155	167	3.0	113	64	19	0.6	333	1.1	0.2	3.5
Φλούδες	1.7	158	170	2.6	138	78	25	0.4	861	2.8	0.2	2.1



Διάγραμμα 4.6: Χημική σύσταση ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$.



Διάγραμμα 4.7: Χημική σύσταση ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$.

Μπορεί να παρατηρηθεί ότι όλες οι τέφρες είναι εμπλουτισμένες σε Sr, γεγονός που συμφωνεί και με τα αποτελέσματα της μελέτης [35]. Η υψηλή περιεκτικότητα σε Sr δικαιολογείται από το γεγονός ότι το Sr και το Ca έχουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες, που οδηγεί σε μερική αντικατάσταση του Ca από το Sr. Με βάση το πίνακα ορυκτολογικής ανάλυσης, αυτή η αντικατάσταση

πραγματοποιείται στο ορυκτό του ασβεστίτη $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, που παρουσιάζεται σε υψηλή συγκέντρωση, με το ορυκτό του στροντιανίτη $\text{Sr}(\text{CO}_3)$. Επιπρόσθετα, τα τοξικά στοιχεία όπως As (0.35 - 1.19 ppm), Cd (1.1 - 2.8 ppm), Hg (<0.19 ppm), Co (2.6 – 3.85 ppm) και Pb (2 - 36 ppm) έχουν παραλειφθεί από τα γραφήματα λόγω των χαμηλών τους συγκεντρώσεων.

Γενικά, από τα αποτελέσματα της ανάλυσης σε ιχνοστοιχεία, προκύπτει ότι όλες οι τέφρες που αναλύθηκαν έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα, συγκρινόμενες με τις τέφρες γαιανθράκων και βιομαζών που δημιουργούνται από την καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη [1, 56, 57]. Για αυτό τον λόγο, δεν αναμένονται σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε περίπτωση απόθεσης των τεφρών αυτών στο έδαφος.

Οι οριακές τιμές για τις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο έδαφος σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα (EU Directive 86/278/EEC) παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

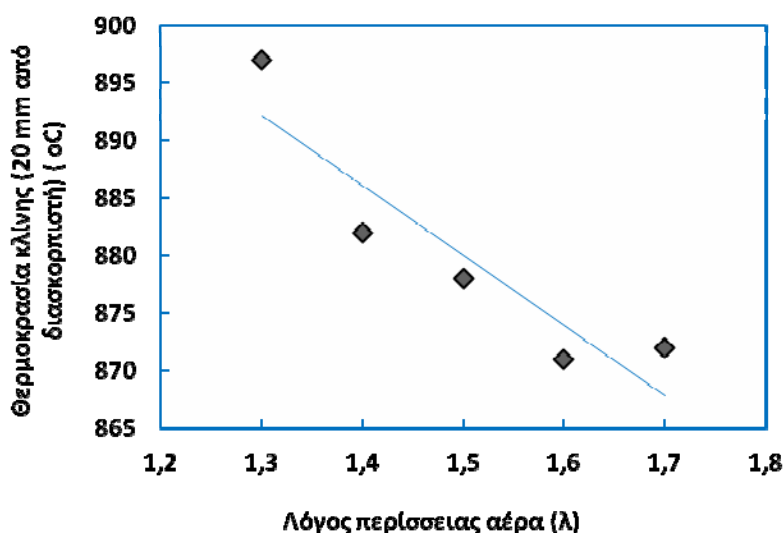
Πίνακας 4.9: Επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων (mg/kg) για απόθεση των τεφρών στο έδαφος.

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΟΡΙΑ ΤΙΜΩΝ (mg/kg ξηρού δείγματος)		
	5≤pH<6	6≤pH<7	pH≥7
Cd	0,5	1	1,5
Cr	50	75	100
Cu	30	50	100
Hg	0,1	0,5	1
Ni	30	50	70
Pb	70	70	100
Zn	60	150	200

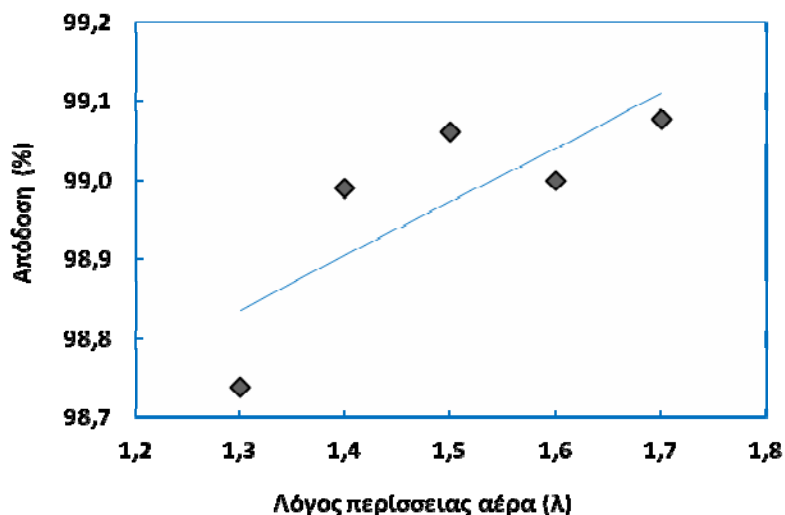
4.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΣΣΕΙΑΣ ΤΟΥ ΑΕΡΑ

Η αναλογία αέρα προς βιομάζα είναι μία σημαντική παράμετρος, καθότι επηρεάζει το ρυθμό της καύσης και την τελική θερμοκρασία των αερίων της καύσης. Καθώς αυξάνεται η παροχή του αέρα μειώνεται ελαφρώς η θερμοκρασία της κλίνης όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.8, σαν αποτέλεσμα της ψύξης της κλίνης.

Οι αποδόσεις της καύσης του ξύλου για τροφοδοσία καυσίμου ίση με $F=0,84\text{kg/h}$ σχεδιάστηκαν γραφικά συναρτήσει του λόγου περίσσειας αέρα στο Διάγραμμα 4.9. Στα συγκεκριμένα πειράματα καύσης βιομάζας σε ρευστοποιημένη κλίνη ισχύει ότι η κλίση της γραμμικής παρεμβολής της απόδοσης της καύσης συναρτήσει του λόγου περίσσειας αέρα είναι θετική (Διάγραμμα 4.9), που σημαίνει ότι η απόδοση της καύσης του ξύλου αυξάνεται συναρτήσει της περίσσειας αέρα (για $\lambda = 1,3$ έως $1,7$). Έτσι συμπεραίνουμε ότι η ορθότερη ανάμιξη του καυσίμου με τον αέρα οδηγεί σε μικρότερες εκπομπές του CO .

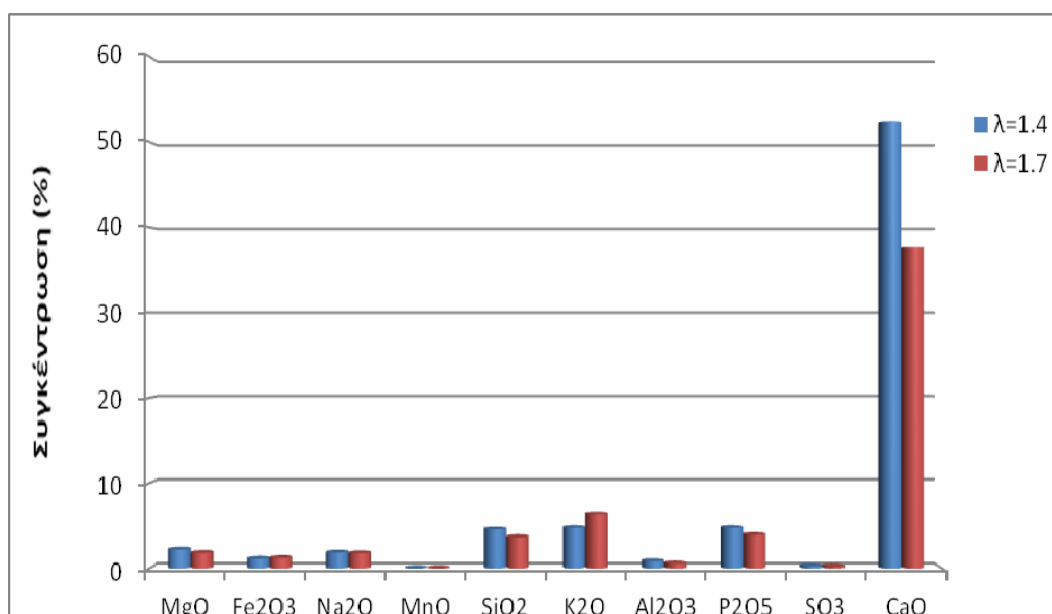


Διάγραμμα 4.8: Θερμοκρασία κλίνης (20 mm από το διασκορπιστή) από την καύση ξύλων πορτοκαλιάς για τροφοδοσία $F=0,84\text{kg/h}$ συναρτήσει του λόγου περίσσειας αέρα λ .

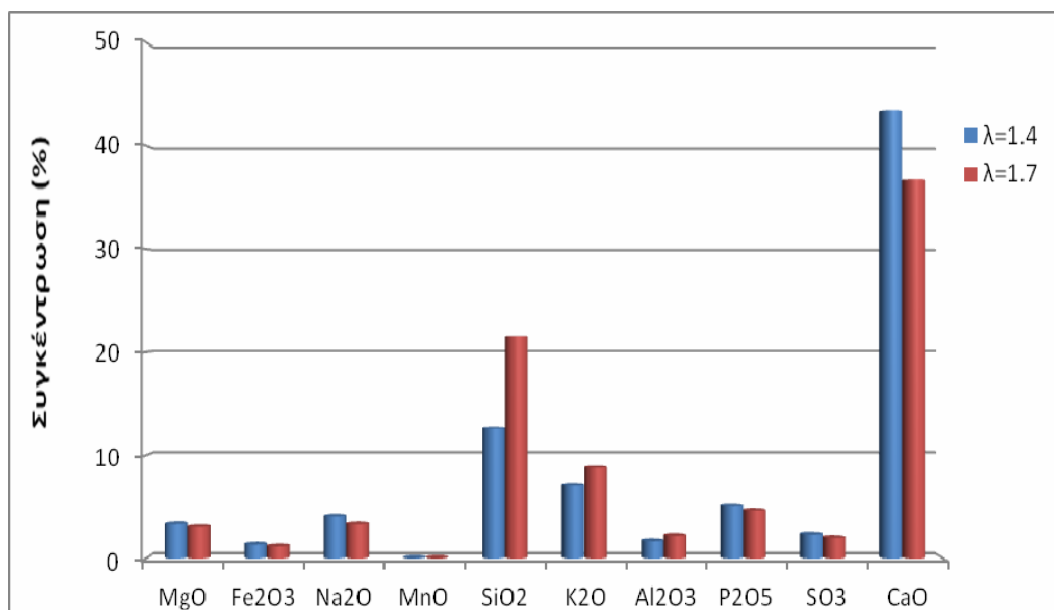


Διάγραμμα 4.9: Απόδοση καύσης ξύλων πορτοκαλιάς συναρτήσει του λόγου περίσσειας αέρα λ , για τροφοδοσία $F=0,84\text{kg/h}$.

Στα Διαγράμματα 4.10, 4.11 και 4.12 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις της ιπτάμενης τέφρας σε οξείδια για τροφοδοσία $F=0.84\text{kg/h}$ και για δύο λόγους περίσσειας αέρα ($\lambda=1.4$ και $\lambda=1.7$), για κάθε ένα από τα είδη καυσίμου ξεχωριστά.



Διάγραμμα 4.10: Χημική σύσταση κυρίων στοιχείων ιπτάμενης τέφρας για ξύλα πορτοκαλιάς με τροφοδοσία $F=0.84\text{kg/h}$ και για δύο λόγους περίσσειας αέρα ($\lambda=1.4$ και $\lambda=1.7$).

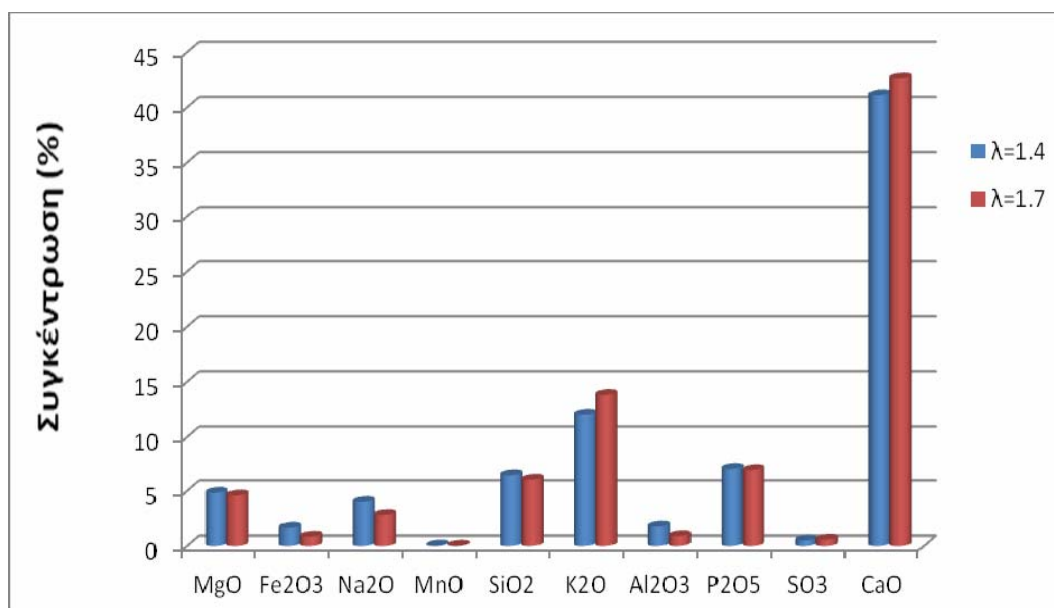


Διάγραμμα 4.11: Χημική σύσταση κυρίων στοιχείων ιπτάμενης τέφρας για φύλλα πορτοκαλιάς με τροφοδοσία $F=0.84\text{kg/h}$ και για δύο λόγους περίσσειας αέρα ($\lambda=1.4$ και $\lambda=1.7$).

Ειδικότερα στο Διάγραμμα 4.10, για τα ξύλα πορτοκαλιάς, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι και για τους δύο λόγους περίσσειας αέρα μεγαλύτερη συγκέντρωση παρουσιάζει το Ca, αν και για τον λόγο $\lambda=1.4$ είναι αυξημένη η συγκέντρωση κατά 15% σε σχέση με την συγκέντρωση για τον λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.7$. Όσον αφορά τα υπόλοιπα κύρια στοιχεία, οι συγκεντρώσεις τους στους διαφορετικούς λόγους παρουσιάζουν μόνο μικρές διαφορές

Στο Διάγραμμα 4.11 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των κυρίων στοιχείων της ιπτάμενης τέφρας των φύλλων συναρτήσει της περίσσειας αέρα ($\lambda=1.4$ και $\lambda=1.7$). Όμοια με το Διάγραμμα 4.10, την μεγαλύτερη συγκέντρωση και στους δύο λόγους παρουσιάζει το Ca, με μικρότερη όμως απόκλιση των τιμών ανάμεσα τους. Γενικά παρατηρούνται μικρότερες συγκεντρώσεις σε κύρια στοιχεία για μεγαλύτερη περίσσεια αέρα, με μόνη εξαίρεση το Si και το K. Η μεγαλύτερη επίδραση της περίσσειας αέρα μείωσε τα ποσοστά του Ca και δημιούργησε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε Si στα φύλλα, πιθανότατα λόγω παράσυρσης περισσότερου υλικού της κλίνης στην ιπτάμενη τέφρα.

Στο Διάγραμμα 4.12 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις σε κύρια στοιχεία ιπτάμενης τέφρας της φλούδας πορτοκαλιάς για τροφοδοσία $F=0.84\text{kg/h}$ και για δύο λόγους περίσσειας αέρα ($\lambda=1.4$ και $\lambda=1.7$). Ομοίως με



Διάγραμμα 4.12: Χημική σύσταση κυρίων στοιχείων ιπτάμενης τέφρας για φλούδες πορτοκαλιάς με τροφοδοσία $F=0.84\text{kg/h}$ και για δύο λόγους περίσσειας αέρα ($\lambda=1.4$ και $\lambda=1.7$).

τα προηγούμενα διαγράμματα και η ιπτάμενη τέφρα της φλούδας παρουσιάζει μεγάλη συγκέντρωση σε Ca, ενώ οι διαφορές συναρτήσει του λ για όλες τις συγκεντρώσεις είναι ελάχιστες.

Πίνακας 4.10: Ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων στις ιπτάμενες τέφρες ξύλου για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84\text{Kg/h}$.

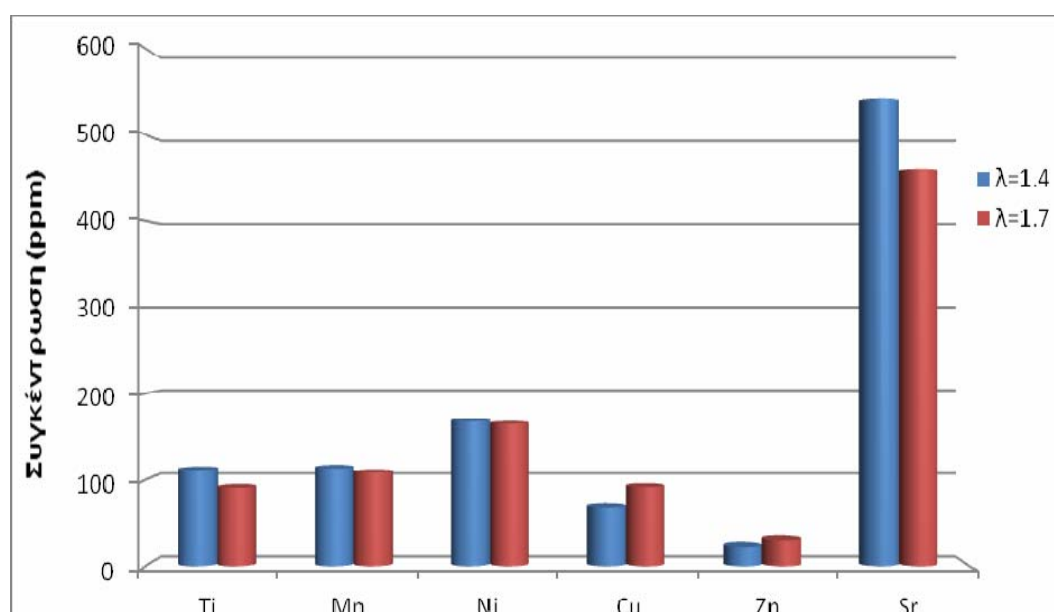
ΟΡΥΚΤΟ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΞΥΛΟ			
		$\lambda=1,4$	$\lambda=1,5$	$\lambda=1,6$	$\lambda=1,7$
Calcite	CaCO_3	+++	+++	+++	+++
Portlandite	Ca(OH)_2	++	++	++	+
Fluorapatite	$\text{Ca}_5\text{F(PO}_4)_3$	+	+	+	+
Albite	$(\text{Na, Ca})\text{Al(Si, Al)}_3\text{O}_8$	+	+	+	+
Microcline	KAlSi_3O_8	+	+	+	+
Periclase	MgO	+	+	+	+
Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	+	+	+	+
Hematite	Fe_2O_3		+	+	+
Ankerite	$\text{Ca(Fe+2, Mg)(CO}_3)_2$	+	+	+	+
Quartz	SiO_2				+

(+) Περιεκτικότητα τέφρας σε ορυκτό: + χαμηλή, ++ μέτρια, +++υψηλή

Στον Πίνακα 4.10, παραθέτονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση των ορυκτολογικών φάσεων (XRD) στις τέφρες ξύλου από την καύση τους με τροφοδοσία $F=0,84\text{Kg/h}$ για διάφορους λόγους περίσσειας αέρα.

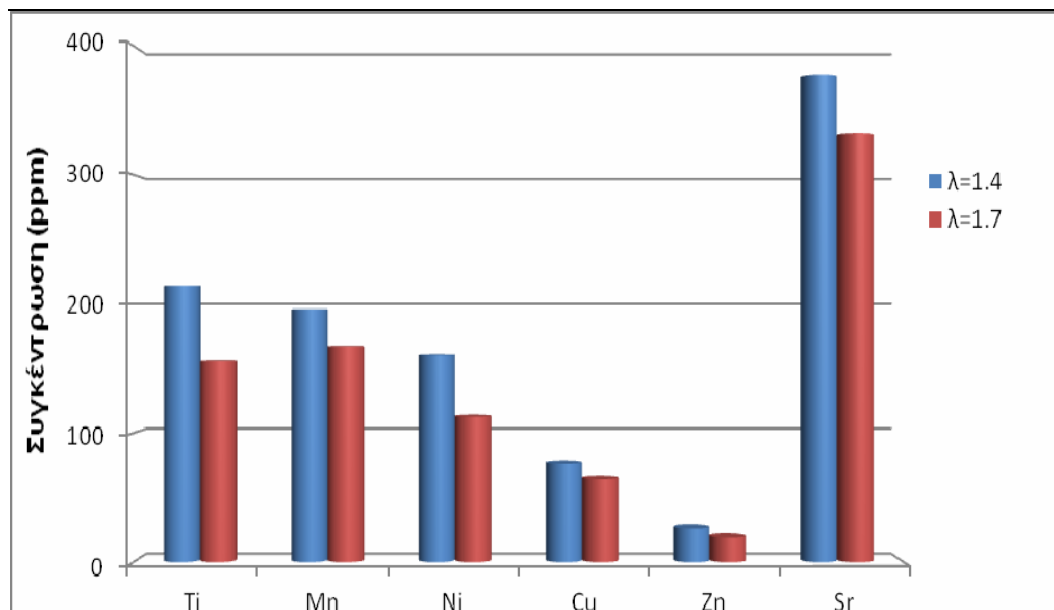
Από τον Πίνακα 4.10 συμπεραίνουμε ότι δεν παρατηρούνται ουσιαστικές διαφοροποιήσεις των ορυκτολογικών φάσεων για τις διάφορες τιμές περίσσειας αέρα.

Στα Διαγράμματα 4.13 και 4.14 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων για κάθε καύσιμο για τροφοδοσία $F=0.84\text{kg/h}$ και για δύο λόγους περίσσειας αέρα ($\lambda=1.4$ και $\lambda=1.7$)



Διάγραμμα 4.13: Χημική σύσταση ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας για ξύλο πορτοκαλιάς με τροφοδοσία $F=0.84\text{kg/h}$ και για δύο λόγους περίσσειας αέρα ($\lambda=1.4$ και $\lambda=1.7$)

Στο Διάγραμμα 4.13, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις για το ξύλο πορτοκαλιάς, παρουσιάζει το Sr και μικρότερες το Zn και για τους δύο λόγους περίσσειας αέρα. Επιπρόσθετα, η συγκεντρώση Sr είναι μεγαλύτερη για τον λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.4$.



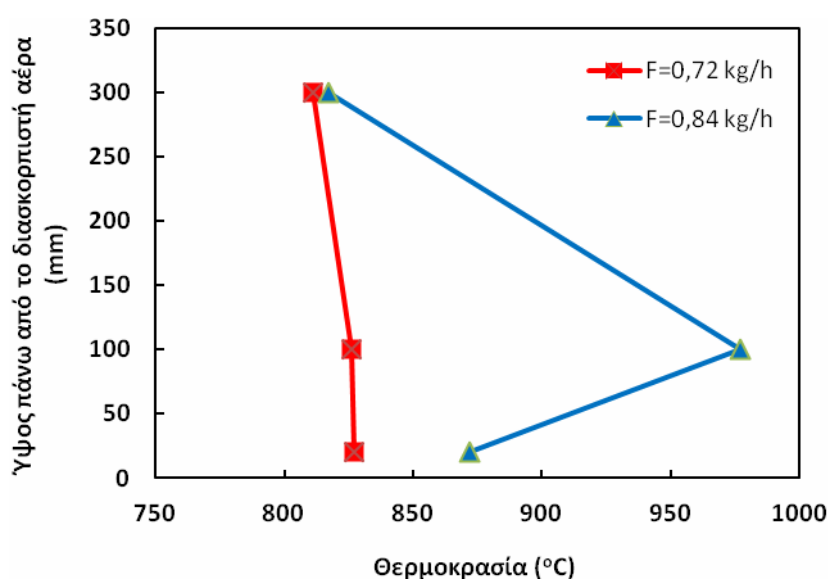
Διάγραμμα 4.14: Χημική σύσταση ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας για φύλλα πορτοκαλιάς με τροφοδοσία $F=0.84\text{kg/h}$ και για δύο λόγους περίσσειας αέρα ($\lambda=1.4$ και $\lambda=1.7$).

Όπως και στο Διάγραμμα 4.13, στο Διάγραμμα 4.14 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις για τα φύλλα πορτοκαλιάς, παρουσιάζει το Sr και μικρότερες το Zn και για τους δύο λόγους περίσσειας αέρα. Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις όλων των ιχνοστοιχείων φαίνεται να είναι μεγαλύτερες για λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.4$ από ότι για λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.7$. Από αυτό συμπεραίνουμε ότι για όμοια τροφοδοσία καυσίμου, αλλά διαφορετικό λόγο περίσσειας αέρα, οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων αλλάζουν ελάχιστα. Η μείωση της περίσσειας αέρα οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας καύσης στη ρευστοποιημένη κλίνη. Αυτό, πιθανά, έχει ως αποτέλεσμα την εξαέρωση κάποιων ιχνοστοιχείων λόγω υψηλότερων θερμοκρασιών και την παράσυρσή τους στην τέφρα του κυκλώνα.

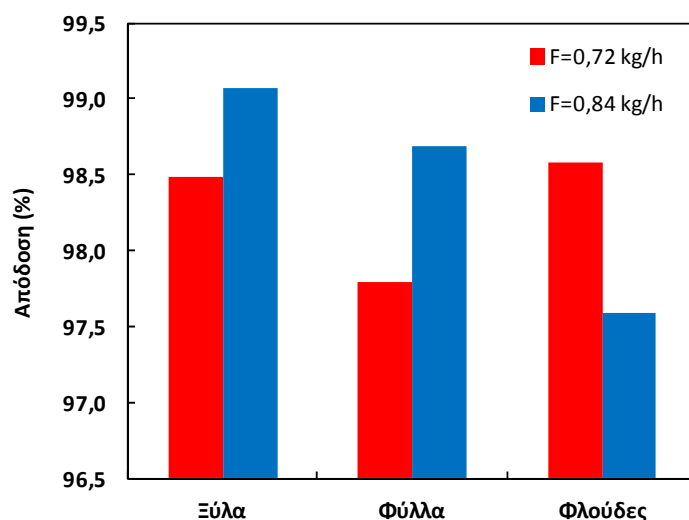
4.3.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΤΟΥ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Σε ταχύτητα τροφοδοσίας της ξυλώδους βιομάζας ίση με $F=0,84\text{kg/h}$ παρατηρούνται μεγαλύτερες θερμοκρασίες στην κλίνη, από ότι με τροφοδοσία καυσίμου $F=0,72\text{kg/h}$ (Διάγραμμα 4.15).

Στο Διάγραμμα 4.16 διαπιστώνουμε ότι για τα δύο από τα τρία καύσιμα, τα ξύλα και τα φύλλα πορτοκαλιάς, η απόδοση της καύσης αυξάνεται, καθώς αυξάνεται η τροφοδοσία του καυσίμου. Το αντίθετο συμβαίνει όταν χρησιμοποιούνται οι φλούδες στην τροφοδοσία του καυστήρα. Η απόδοση καύσης αυξάνεται όταν οι απώλειες θερμότητας λόγω ατελούς καύσης του CO (L_{co}) μειώνονται (Πίνακας 4.5). Αυτό συμβαίνει διότι η θερμοκρασία εντός της κλίνης είναι αυξημένη, όταν αυξάνεται και ο ρυθμός τροφοδοσίας του καυσίμου (Διάγραμμα 4.15).



Διάγραμμα 4.15: Προφίλ θερμοκρασιών κατά μήκος του καυστήρα για λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$, σε δύο τροφοδοσίες καυσίμου ξύλων πορτοκαλιάς ($F=0,72\text{kg/h}$ και $F=0,84\text{kg/h}$).

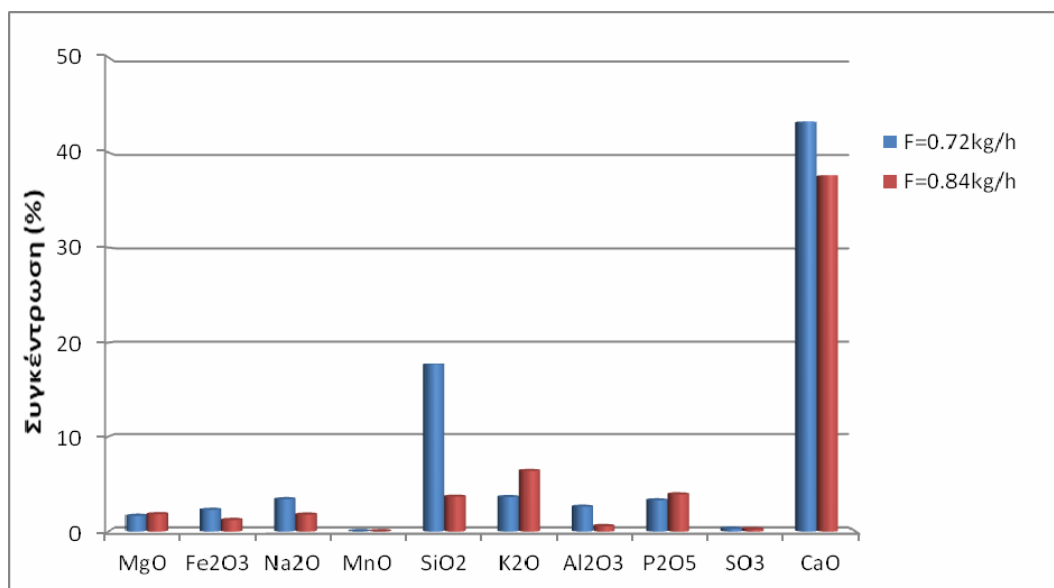


Διάγραμμα 4.16: Απόδοση καύσης βιομάζας (ξύλα, φύλλα και φλούδες πορτοκαλιάς) για 2 ρυθμούς τροφοδοσίας καυσίμου και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.11 παρατηρούμε ότι με εξαίρεση το Ca όπου μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφανίζουν τα ξύλα και τα φύλλα, μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε όλα τα υπόλοιπα οξείδια παρουσιάζουν οι φλούδες.

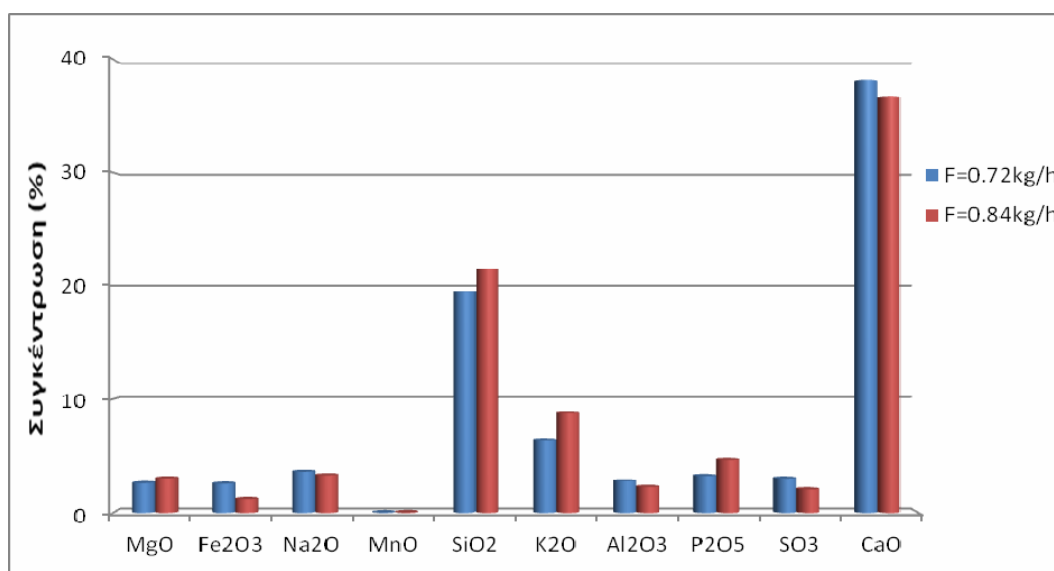
Πίνακας 4.11: Χημική σύσταση ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=0.72\text{Kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.7$.

	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MnO	SiO ₂	K ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	A.Π.
Ξύλα	1.66	2.29	3.42	0.04	17.73	3.64	2.62	3.30	0.30	43.26	21.73
Φύλλα	2.60	2.55	3.64	0.04	19.50	6.35	2.79	3.26	3.04	38.14	18.14
Φλούδες	3.13	2.66	3.87	0.05	22.93	9.26	4.42	3.82	0.25	34.75	14.84

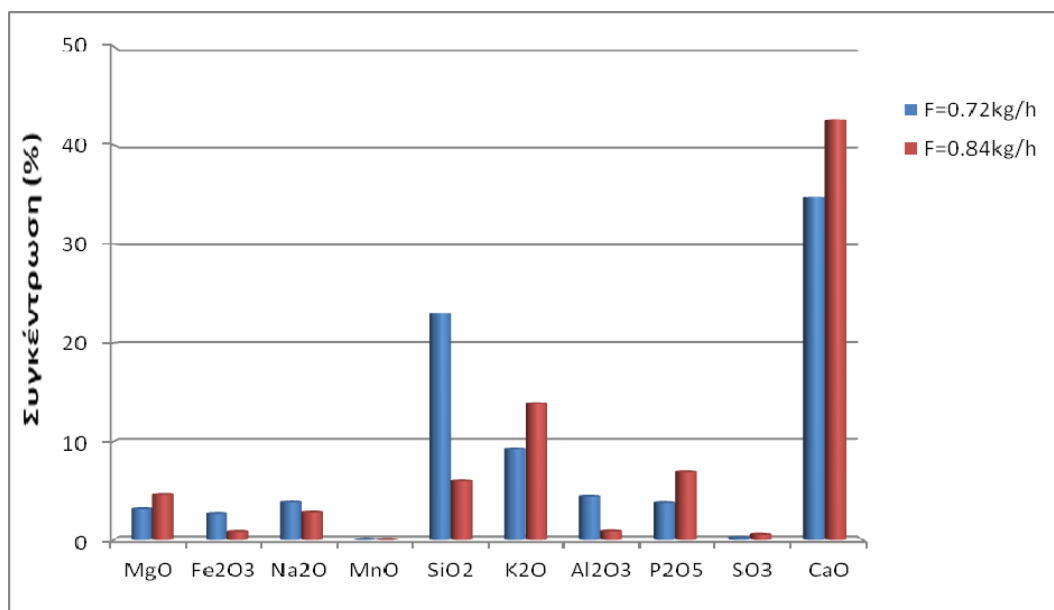


Διάγραμμα 4.17: Χημική σύσταση κυρίων στοιχείων ιπτάμενης τέφρας για ξύλα πορτοκαλιάς με τροφοδοσία καυσίμου $F=0,72\text{kg/h}$, $F=0,84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$.

Στο Διάγραμμα 4.17 παρατηρούμε ότι για τον ρυθμό τροφοδοσίας $F=0,72\text{kg/h}$ οι συγκεντρώσεις σε κύρια οξείδια από την καύση των ξύλων πορτοκαλιάς είναι μεγαλύτερες από ότι για τον ρυθμό τροφοδοσίας $F=0,84\text{kg/h}$. Εξαίρεση αποτελεί το P και το K τα οποία στον μεγαλύτερο ρυθμό τροφοδοσίας παρουσιάζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση.



Διάγραμμα 4.18: Χημική σύσταση κυρίων στοιχείων ιπτάμενης τέφρας για φύλλα πορτοκαλιάς με τροφοδοσία καυσίμου $F=0,72\text{kg/h}$, $F=0,84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$.



Διάγραμμα 4.19: Χημική σύσταση κυρίων στοιχείων ιπτάμενης τέφρας για φλούδες πορτοκαλιάς με τροφοδοσία καυσίμου $F=0,72\text{kg/h}$, $F=0,84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$.

Στο Διάγραμμα 4.18 παρατηρούμε ότι κατά την καύση των φύλλων πορτοκαλιάς με λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$, οι συγκεντρώσεις των κυρίων στοιχείων παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές κατά την καύση με ρυθμό τροφοδοσίας ίσο με $F=0,72\text{ kg/h}$ αντί με τον ρυθμό τροφοδοσίας $F=0,84\text{kg/h}$ για τα Fe, Na, Al, S και Ca, ενώ το αντίθετο συμβαίνει αντίστοιχα για τα Mg, Si, K, P.

Στο Διάγραμμα 4.19 παρατηρούμε ότι κατά την καύση φλούδας πορτοκαλιάς με λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$, οι συγκεντρώσεις των κυρίων στοιχείων παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές κατά την καύση με ρυθμό τροφοδοσίας ίσο με $F=0,72\text{kg/h}$ αντί με τον ρυθμό τροφοδοσίας $F=0,84\text{kg/h}$ για τα Fe, Si, Na και Al, ενώ το αντίθετο συμβαίνει αντίστοιχα για τα Mg, K, S, P και Ca.

Γενικά, για τα κύρια στοιχεία συμπεραίνουμε ότι όταν αυξάνεται η τροφοδοσία σε βιομάζα, παρατηρείται αντίστοιχη αύξηση στα K, P, Ca, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας αυτών στη βιομάζα. Το Si γενικά μειώνεται γιατί η παροχή αέρα παραμένει σε αυτή τη περίπτωση σταθερή και παρασύρεται λιγότερο υλικό κλίνης στον κυκλώνα.

Στον Πίνακα 4.12, παραθέτονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση των ορυκτολογικών φάσεων (XRD) στις τέφρες των καυσίμων για τροφοδοσία $F=0,72\text{Kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.7$. Συγκρίνοντας τους πίνακες ορυκτολογικής ανάλυσης (Πίνακας 4.7 και Πίνακας 4.12), παρατηρείται ότι και για τους δύο ρυθμούς τροφοδοσίας, η περιεκτικότητα σε Ca παραμένει υψηλή. Αυτή οφείλεται κυρίως στα ορυκτά ασβεστίτη και πορτλαντίτη. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η ύπαρξη αλουνίτη και ένυδρου θειικού νάτριου αλουμινίου στην ιπτάμενη τέφρα των φλούδων σε χαμηλότερη τροφοδοσία καυσίμου, ενώ η ύπαρξη χλωριούχου αμμωνίου και υδροξυαπατίτη σε υψηλότερη τροφοδοσία καυσίμου.

Πίνακας 4.12: Ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων στις ιπτάμενες τέφρες των τριών καυσίμου για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,72\text{Kg/h}$.

ΟΡΥΚΤΟ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΞΥΛΟ	ΦΥΛΛΑ	ΦΛΟΥΔΕΣ
Calcite	CaCO_3	++	+++	++
Portlandite	Ca(OH)_2	+	+	+
Fluorapatite	$\text{Ca}_5\text{F(PO}_4)_3$	+	+	
Albite	$(\text{Na, Ca})\text{Al(Si, Al)}_3\text{O}_8$	+	+	+
Microcline	KAlSi_3O_8	+		
Periclase	MgO	+	+	+
Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	+	+	+
Quartz	SiO_2	+		+
Aragonite	CaCO_3		+	
Dolomite	$\text{CaMg(CO}_3)_2$			+
Arcanite	K_2SO_4			+
Alunite	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$			+
Sodium alum	$\text{NaAl(SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{12}$			+
Hematite	Fe_2O_3		+	+

(+) Περιεκτικότητα τέφρας σε ορυκτό: + χαμηλή, ++ μέτρια, +++υψηλή

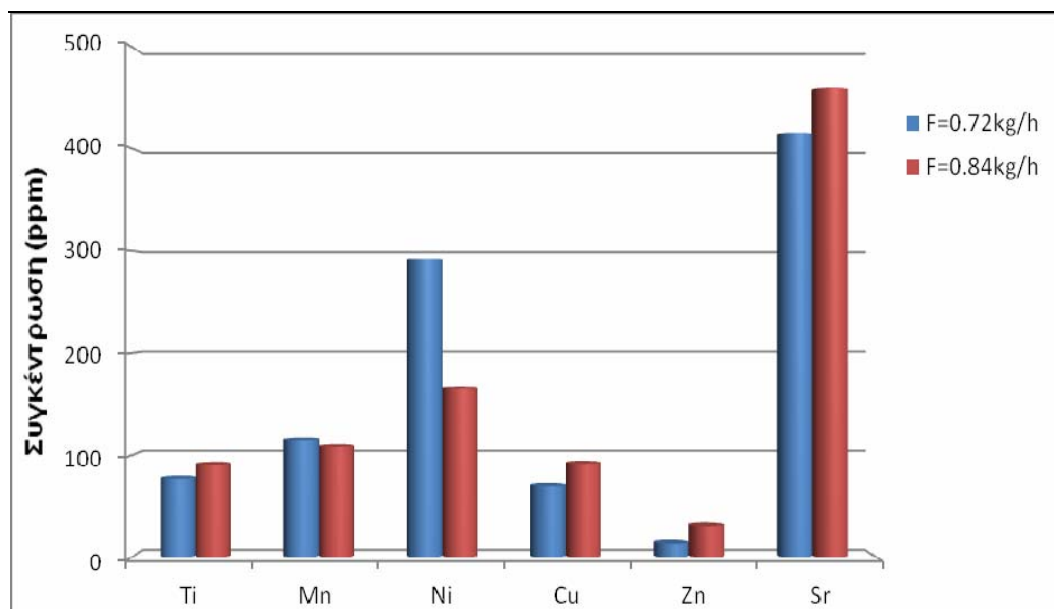
Όσον αφορά στα ιχνοστοιχεία, ο Πίνακας 4.13 δείχνει ότι οι μέγιστες συγκεντρώσεις εμφανίζονται και για τα τρία είδη καυσίμου στο Sr και ακολουθούν οι συγκεντρώσεις Ni. Οι φλούδες εμφανίζονται πλουσιότερες σε

ιχνοστοιχεία, ενώ τα φύλλα έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση σε Mn. Τέλος στα ξύλα είναι αυξημένη η συγκέντρωση του Ni σε σύγκριση με τα φύλλα και τις φλούδες. Γενικά με εξαίρεση το Ti, οι συγκεντρώσεις των υπολοίπων ιχνοστοιχείων δεν παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις. Οι συγκεντρώσεις των Co (2.6- 3.85 ppm), As (0.35 - 1.19 ppm), Hg (>0.19 ppm), Cd (1.1 - 2.8 ppm) και Pb (2 - 36 ppm) δεν συμπεριλαμβάνονται στους πίνακες λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεών τους.

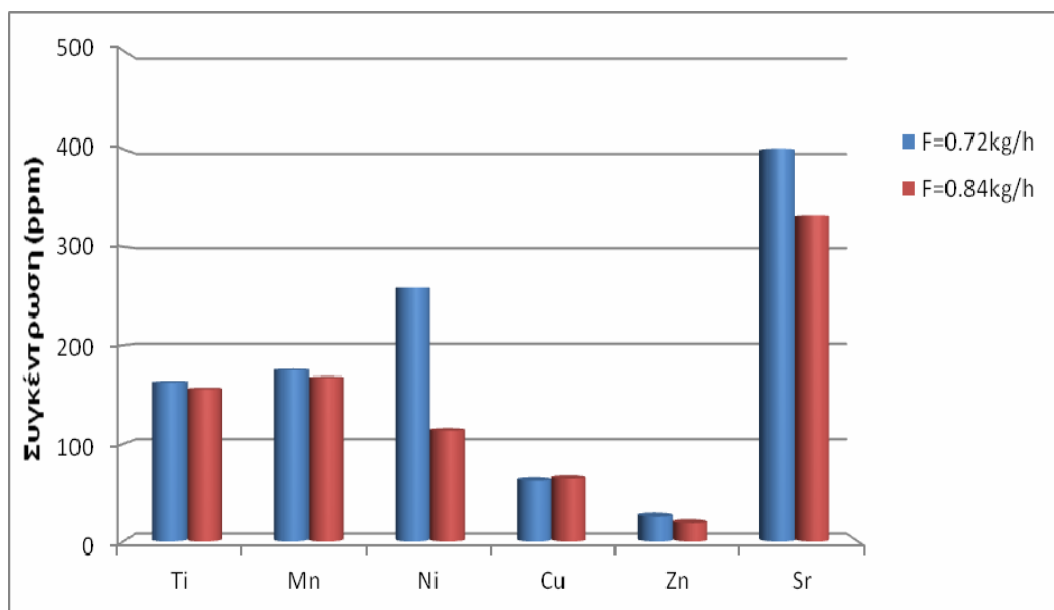
Πίνακας 4.13: Ιχνοστοιχεία ιπτάμενης τέφρας (ppm) για τροφοδοσία καυσίμου $F=0.72\text{Kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.7$.

	Ti	Mn	Ni	Cu	Zn	Sr
Ξύλα	77	115	292	70	14	416
Φύλλα	162	175	259	62	26	401
Φλούδες	334	162	273	80	44	445

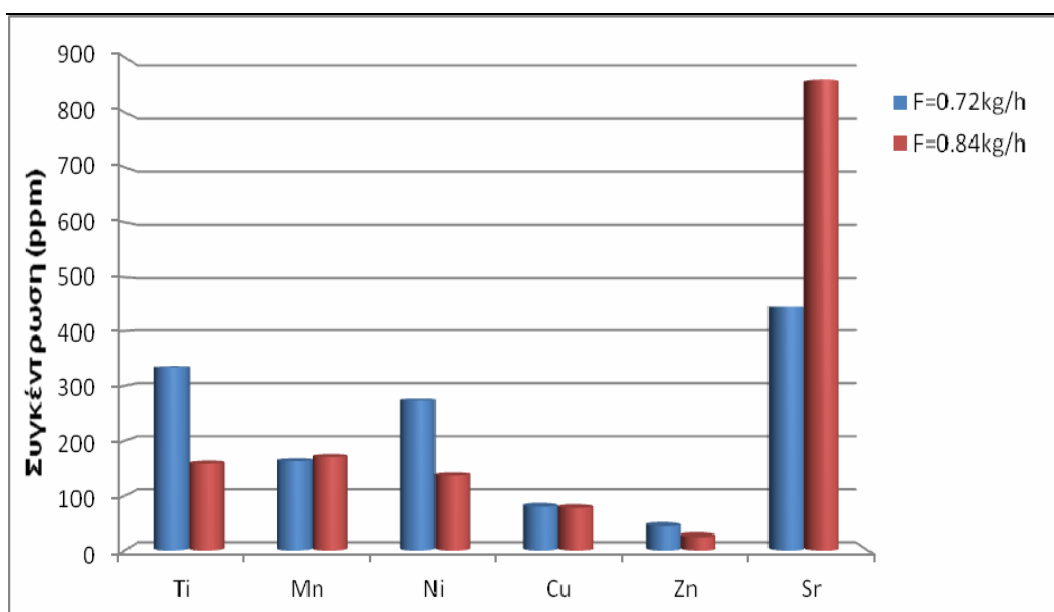
Τα Διαγράμματα 4.20, 4.21 και 4.22 παρουσιάζουν τις συγκεντρώσεις σε ιχνοστοιχεία της ιπτάμενης τέφρας για ξύλα, φύλλα και φλούδες πορτοκαλιάς αντίστοιχα, με λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.7$ για δύο ρυθμούς τροφοδοσίας $F=0,72\text{kg/h}$, $F=0,84\text{kg/h}$.



Διάγραμμα 4.20: Χημική σύσταση ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας για ξύλα πορτοκαλιάς με τροφοδοσία καυσίμου $F=0,72\text{kg/h}$, $F=0,84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$.



Διάγραμμα 4.21: Χημική σύσταση ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας για φύλλα πορτοκαλιάς με τροφοδοσία καυσίμου $F=0,72\text{kg/h}$, $F=0,84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$.



Διάγραμμα 4.22: Χημική σύσταση ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας για φλούδες πορτοκαλιάς με τροφοδοσία καυσίμου $F=0,72\text{kg/h}$, $F=0,84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$.

Στο Διάγραμμα 4.20 παρατηρούμε ότι για τον ρυθμό τροφοδοσίας $F=0,84\text{kg/h}$ οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων από την καύση των ξύλων

πορτοκαλιάς είναι ελαφρά μεγαλύτερες από ότι για τον ρυθμό τροφοδοσίας $F=0,72\text{kg/h}$. Εξαίρεση αποτελούν το Ni και το Mn.

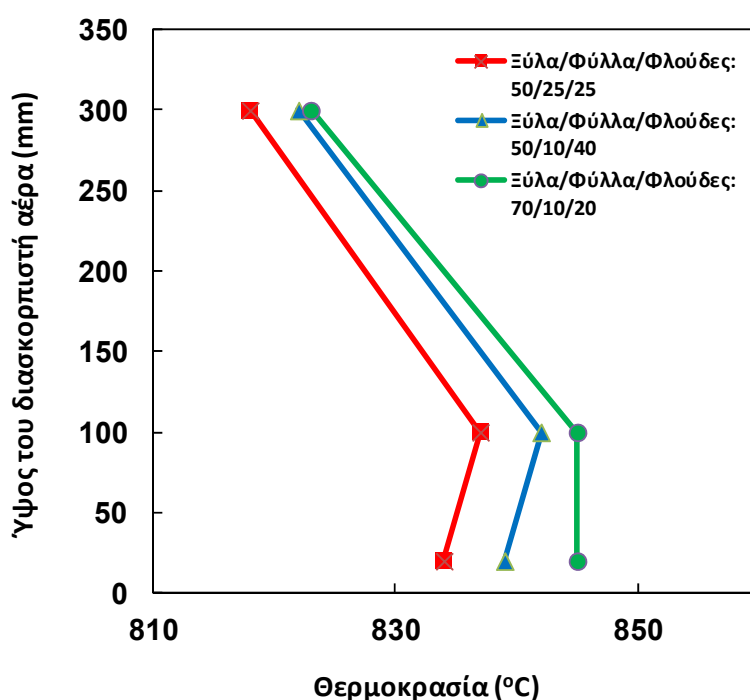
Αντίθετα, στο Διάγραμμα 4.21 παρατηρούμε ότι κατά την καύση των φύλλων, οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές κατά την καύση με ρυθμό τροφοδοσίας ίσο με $F=0,72\text{kg/h}$, αντί με τον ρυθμό τροφοδοσίας $F=0,84\text{kg/h}$. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, παρατηρείται μια συσχέτιση του Sr με το Ca.

Τέλος, στο Διάγραμμα 4.22 παρουσιάζονται οι τιμές των συγκεντρώσεων κατά την καύση φλούδας πορτοκαλιάς με λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.7$. Με εξαίρεση το στρόντιο (Sr) το οποίο παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή για τροφοδοσία $F=0,84\text{kg/h}$, όλα τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,72\text{kg/h}$.

Γενικά, όταν η τροφοδοσία καυσίμου είναι μικρότερη, όπου η θερμοκρασία του κλιβάνου είναι χαμηλότερη και η απόδοσης της καύσης μειωμένη, τότε παρατηρείται μια αύξηση της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων.

4.3.4 ΜΕΙΓΜΑΤΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Στο Διάγραμμα 4.23 παρουσιάζονται τα θερμοκρασιακά προφίλ των τριών μειγμάτων καυσίμων (Ξύλα/Φύλλα/Φλούδες: 50/25/25, 50/10/40 και 70/10/20), που κάηκαν με 70% περίσσεια αέρα, ενώ τα καύσιμα τροφοδοτήθηκαν στον αντιδραστήρα με ταχύτητα $F=0,84\text{kg/h}$. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, τα ξύλα και οι φλούδες ως καύσιμα βοηθούν να επιτευχθούν μεγαλύτερες θερμοκρασίες από ότι τα φύλλα, τόσο στην κλίνη όσο και στο ελεύθερο όριο του κλιβάνου. Παρατηρούμε, επίσης, ότι και τα τρία μείγματα καυσίμων καίγονται με παρόμοιο τρόπο και εμφανίζουν πανομοιότυπα θερμοκρασιακά προφίλ.



Διάγραμμα 4.23: Προφίλ θερμοκρασιών κατά μήκος του καυστήρα κατά τη συν-καύση ξύλων, φύλλων και φλουδων πορτοκαλιάς για τροφοδοσία $F=0,84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$.

Στους Πίνακες 4.14 και 4.16 αναφέρεται η χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία, για τροφοδοσία καύσης $F=0,84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.7$, από την καύση των μειγμάτων.

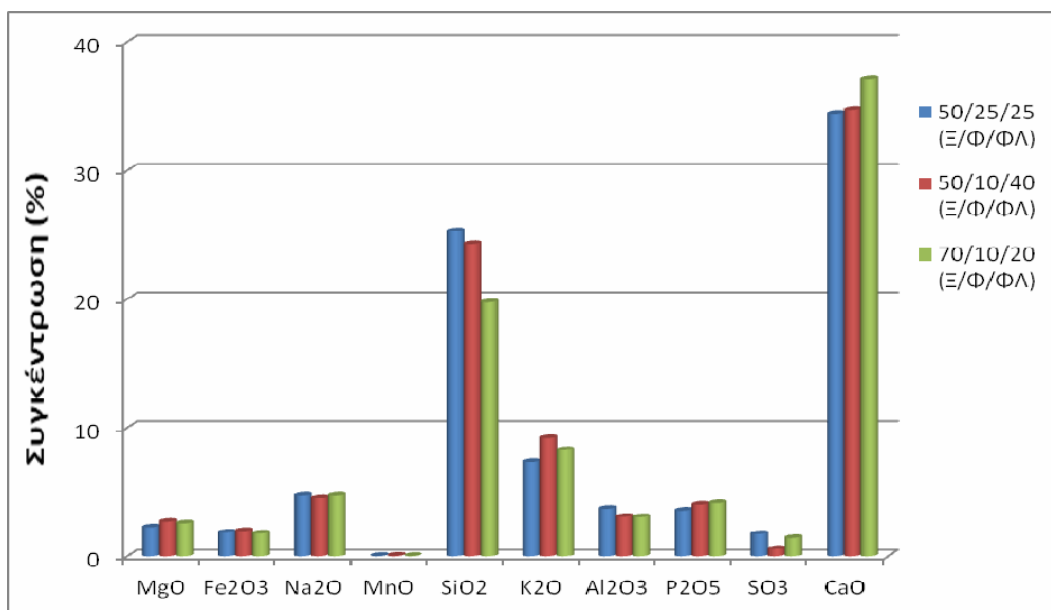
Στον Πίνακα 4.15, παραθέτονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση των ορυκτολογικών φάσεων (XRD) στις τέφρες των μειγμάτων από την καύση τους με τροφοδοσία $F=0,84\text{Kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.7$.

Πίνακας 4.14 : Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας (%) σε βασικά οξείδια για μείγματα, με τροφοδοσία καύσης $F=0,84\text{kg/h}$ και με λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.7$.

Δείγμα	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MnO	SiO ₂	K ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	A.Π.
50/25/25 (Ξ/Φ/ΦΛ)	2.25	1.85	4.76	0.03	25.28	7.36	3.69	3.55	1.74	34.42	15.05
50/10/40 (Ξ/Φ/ΦΛ)	2.69	1.97	4.55	0.05	24.29	9.20	3.07	4.01	0.57	34.72	14.86
70/10/20 (Ξ/Φ/ΦΛ)	2.56	1.78	4.76	0.03	19.76	8.27	3.05	4.13	1.43	37.13	17.10

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.14, οι τιμές των κυρίων οξειδίων των μειγμάτων παρουσιάζονται ενδιάμεσες με τις αντίστοιχες τιμές των μεμονωμένων δειγμάτων. Εξαίρεση αποτελεί το SiO₂, κάτι το οποίο θα πρέπει να διερευνηθεί.

Στο Διάγραμμα 4.24 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις σε οξείδια της ιπτάμενης τέφρας για τα τρία μείγματα καυσίμων (Ξύλα/ Φύλλα/ Φλούδες: 50/25/25, 50/10/40, 70/10/20), των οποίων η καύση έγινε υπό τις εξής συνθήκες: περίσσεια αέρα (λ) ίση με 1.7 και ταχύτητα τροφοδοσίας καυσίμου (F) ίση με 0.84kg/h . Σύμφωνα με το διάγραμμα, παρατηρούμε ότι η τέφρα των μειγμάτων παρουσιάζει όμοια συμπεριφορά κατά την καύση ως προς την συγκέντρωση των κύριων στοιχείων. Και στα τρία μείγματα παρατηρούνται μεγάλες συγκεντρώσεις Ca (περί το 33-37%) και Si (περί το 20-25%), σημαντική συγκέντρωση K, ενώ οι συγκεντρώσεις των υπολοίπων στοιχείων κυμαίνονται με χαμηλά ποσοστά.



Διάγραμμα 4.24: Χημική σύσταση κυρίων στοιχείων ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$ για τα μείγματα.

Μεταξύ των τριών μειγμάτων, αυτά στα οποία η περιεκτικότητα σε ξύλα είναι αυξημένη και σε φλούδα μειωμένη, αναμένεται να εμφανίσουν λιγότερα προβλήματα επικαθίσεων και επισκωρίωσης και είναι περιβαλλοντικά φιλικότερα, λόγω της μικρότερης περιεκτικότητας τους σε αλκάλια, φώσφορο και θείο.

Πίνακας 4.15: Ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων στις ιπτάμενες τέφρες των μειγμάτων για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84\text{Kg/h}$ και περίσσεια αέρα $\lambda=1,7$.

ΟΡΥΚΤΟ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	Ξ/Φ/ΦΛ	Ξ/Φ/ΦΛ	Ξ/Φ/ΦΛ
		50/25/25	50/10/40	7/10/20
Calcite	CaCO_3	+++	+++	++
Portlandite	Ca(OH)_2	+	++	+
Fluorapatite	$\text{Ca}_5\text{F(PO}_4)_3$	+	+	+
Albite	$(\text{Na, Ca})\text{Al(Si, Al)}_3\text{O}_8$	+	+	+
Microcline	KAlSi_3O_8	+	+	+
Quartz	SiO_2	+		
Dolomite	$\text{CaMg(CO}_3)_2$	+	+	+
Hematite	Fe_2O_3	+	+	+
Wollastonite	CaSiO_3	+		

(+) Περιεκτικότητα τέφρας σε ορυκτό: + χαμηλή, ++ μέτρια, +++υψηλή

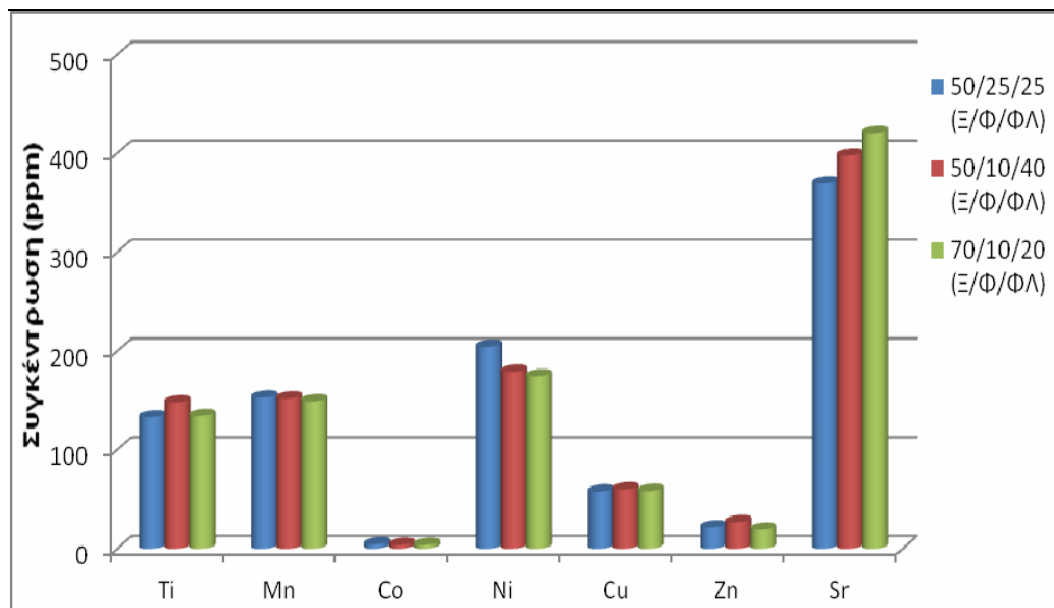
Συγκρίνοντας το διάγραμμα των κύριων στοιχείων της ιπτάμενης τέφρας με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης, η υψηλή περιεκτικότητα σε Ca δικαιολογείται από την παρουσία κυρίως ασβεστίτη, πορτλαντίτη και δολομίτη. Επιπρόσθετα, η σημαντική περιεκτικότητα σε Si που παρατηρείται, προέρχεται από τα ορυκτά μικροκλίνη και αλβίτη.

Συγκρίνοντας την ορυκτολογική ανάλυση των ιπτάμενων τεφρών των μεμονωμένων δειγμάτων (Πίνακας 4.7) με αυτή των μειγμάτων παρατηρείται ότι στα μείγματα εμφανίζεται το ορυκτό βολλαστονίτης, ενώ απουσιάζουν ορυκτά των οποίων η συγκέντρωση ήταν χαμηλή, όπως περίκλαστο, ανκερίτης, αρκανίτης, χλωριούχο αμμώνιο και υδροξυαπατίτης.

Πίνακας 4.16: Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας (ppm) σε ιχνοστοιχεία για μείγματα, με τροφοδοσία καύσης $F=0,84\text{kg/h}$ και με λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1.7$.

Δείγμα	Ti	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Hg	Pb
50/25/25 (Ξ/Φ/ΦΛ)	133	153	4.5	205	58	22	1.6	370	1.1	0.2	2.8
50/10/40 (Ξ/Φ/ΦΛ)	148	152	3.9	179	60	27	0.7	398	1.1	0.2	2.8
70/10/20 (Ξ/Φ/ΦΛ)	134	149	3.8	175	59	20	0.7	420	1.1	0.2	2.7

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.16, οι τιμές των ιχνοστοιχείων των μειγμάτων παρουσιάζονται ενδιάμεσες με τις αντίστοιχες τιμές των μεμονωμένων δειγμάτων.



Διάγραμμα 4.25: Χημική σύσταση ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=0,84\text{kg/h}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,7$ για τα μείγματα.

Στο Διάγραμμα 4.25 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων της ιπτάμενης τέφρας για τα τρία μείγματα καυσίμων (Ξύλα/ Φύλλα/ Φλούδες: 50/25/25, 50/10/40, 70/10/20), των οποίων η καύση έγινε υπό τις εξής συνθήκες: περίσσεια αέρα (λ) ίση με 1.7 και ταχύτητα τροφοδοσίας καυσίμου (F) ίση με 0.84kg/h. Σύμφωνα με το διάγραμμα, παρατηρούμε ότι τα μείγματα παρουσιάζουν όμοιες συγκεντρώσεις σε ιχνοστοιχεία. Και στα τρία μείγματα παρατηρείται μέγιστη συκέντρωση του Sr. Όπως και προηγουμένως, όλες οι τέφρες των μειγμάτων έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα, συγκρινόμενες με τις τέφρες γαιανθράκων και βιομαζών που δημιουργούνται από την καύση σε στερεά ή ρευστοστερεά κλίνη [1, 56, 57], και δεν αναμένονται σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε περίπτωση απόθεσής τους στο έδαφος.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο χαρακτηρισμός των παραγόμενων τεφρών, η συμπεριφορά των καυσίμων, οι πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις καθώς και οι χρήσεις της παραγόμενης τέφρας, αποτελούν το αντικείμενο έρευνας της παρούσας εργασίας. Με βάση την ακολουθούμενη μεθοδολογία όπου περιλαμβάνει α) χαρακτηρισμό των δειγμάτων μέσω προσεγγιστικής ανάλυσης, στοιχειακής ανάλυσης και υπολογισμού της θερμογόνου δύναμης, β) καύση των δειγμάτων σε πειραστοποιημένη κλίνη εργαστηριακής κλίμακας, γ) χημική ανάλυση της τέφρας για τον προσδιορισμό των κυρίων στοιχείων, των ιχνοστοιχείων και των ορυκτολογικών φάσεων, τα συμπεράσματα ήταν:

- ❖ Τα δείγματα από υπολείμματα πορτοκαλιάς στο σύνολό τους έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο και χαμηλή σε θείο. Επίσης, έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά και χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα, γεγονός που τα καθιστά καλής ποιότητας καύσιμα.
- ❖ Κάτω από συνθήκες ρευστοποίησης με ρυθμό τροφοδοσίας καυσίμου από 0,72 kg / h έως 0,84 kg / h και περίσσεια αέρα μεταξύ 1,3 και 1,7, η θερμοκρασία της κλίνης κατά την καύση των υπολειμμάτων εσπεριδοειδών διατηρήθηκε στο εύρος των 805-996 °C. Οι θερμοκρασίες στο ελεύθερο όριο του κλιβάνου ήταν υψηλές, λόγω της καύσης των πτητικών συστατικών σε αυτήν την περιοχή.
- ❖ Οι τέφρες των βιομαζών έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε στοιχεία θρεπτικά για τα φυτά, όπως Ca, Si, K και μικρότερο βαθμό σε P, Na, Mg. Ειδικότερα, το ξύλο εμφανίζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Ca, τα φύλλα σε Si και οι φλούδες σε K. Τα δείγματα παρουσιάζονται εμπλουτισμένα σε Sr και σε μικρότερο βαθμό σε Ni, Mn, Ti. Η υψηλή περιεκτικότητα σε Sr εκτιμάται ότι οφείλεται στο ορυκτό στροντιανίτη $\text{Sr}(\text{CO}_3)$. Η περιεκτικότητα όλων των τεφρών σε τοξικά βαρέα μέταλλα (As, Cd, Hg, Pb) είναι χαμηλή.

- ❖ Σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση, τα κύρια ορυκτά που εντοπίστηκαν στις ιπτάμενες τέφρες είναι ο ασβεστίτης και ο πορτλαντίτης. Επιπρόσθετα, εντοπίστηκαν ορυκτά όπως ο υδροξυαπατίτης, ο φθοριοαπατίτης, το περίκλαστο, ο αρκανίτης, ο δολομίτης, ο ανκερίτης και ο αιματίτης.
- ❖ Σύμφωνα με τους εμπειρικούς δείκτες επικαθίσεων / επισκωριώσεων, προβλήματα σχετιζόμενα με τη τέφρα είναι πιο πιθανόν να δημιουργηθούν από την καύση των φύλλων και των φλούδων, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας αυτών των δειγμάτων σε αλκάλια, ενώ λιγότερη πιθανή είναι η τάση δημιουργίας επικαθίσεων / επισκωριώσεων από την καύση των ξύλων.
- ❖ Η αύξηση της περίσσειας αέρα οδήγησε σε μείωση της θερμοκρασίας καύσης στη ρευστοποιημένη κλίνη. Όσον αφορά στα κύρια στοιχεία, η μεγαλύτερη παροχή αέρα μείωσε λίγο τα ποσοστά του Ca, ενώ οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων παρουσίασαν μικρές διαφορές.
- ❖ Η μείωση του ρυθμού τροφοδοσίας του καυσίμου οδήγησε σε πτώση της θερμοκρασίας της ρευστοποιημένης κλίνης και μείωση της απόδοσης της καύσης. Με αύξηση του ρυθμού τροφοδοσίας του καυσίμου παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης των κύριων οξειδίων K, P, Ca στις ιπτάμενες τέφρες λόγω της υψηλής περιεκτικότητας αυτών στη βιομάζα, ενώ μείωση της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων σε αυτές.
- ❖ Όσον αφορά στα μείγματα, οι συγκεντρώσεις των κυρίων στοιχείων, καθώς και των ιχνοστοιχείων στις ιπτάμενες τέφρες, παρουσίασαν ενδιάμεσες τιμές συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες τιμές των μεμονωμένων δειγμάτων. Μεταξύ των τριών μειγμάτων, αυτά στα οποία η περιεκτικότητα σε ξύλα ήταν αυξημένη και σε φλούδα μειωμένη, αναμένεται να εμφανίσουν λιγότερα προβλήματα επικαθίσεων και επισκωριώσεων και είναι περιβαλλοντικά φιλικότερα.

- ❖ Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα των τεφρών των δειγμάτων, δεν αναμένονται σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε περίπτωση απόθεσης των τεφρών αυτών στο έδαφος. Η τέφρα της φλούδας των πορτοκαλιών είναι πλούσια σε K και σε P και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως βελτιωτικό εδαφών ή ως λίπασμα για τα φυτά. Επιπλέον, όλες οι τέφρες θα μπορούσαν ενδεχομένως να χρησιμοποιηθούν στην βιομηχανία τσιμέντου, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε Ca.

5.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η πραγματοποίηση εκτενέστερων πειραμάτων με διαφορετικές συνθήκες καύσης, όπως διαφορετικούς ρυθμούς τροφοδοσίας καυσίμου και περίσσειας αέρα, καθώς και η συλλογή ικανής ποσότητας τέφρας πυθμένα για ποσοτική ανάλυση, θα οδηγήσει στη λήψη περισσότερων πληροφοριών και συμπερασμάτων.

Χρήσιμο θα ήταν η πραγματοποίηση μετρήσεων με σκοπό την εύρεση της θερμοκρασίας τήξης των τεφρών. Σε συνδυασμό με τους υπολογιζόμενους δείκτες επικαθίσεων / επισκωριώσεων, θα είχαμε καλύτερη εικόνα των πιθανών προβλημάτων και περισσότερα στοιχεία για την πρόληψη και την αντιμετώπισή τους. Επιπρόσθετα, θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν πειράματα εκχύλισης για την κατανόηση της τάσης διαφυγής των βαρέων μετάλλων των συγκεκριμένων τεφρών στο έδαφος και εν συνεχεία στους υδροφόρους ορίζοντες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Βάμβουκα, Δ., (2009). «Βιομάζα: Βιοενέργεια και Περιβάλλον», Αθήνα
2. www.eng.auth.gr
3. <http://telstar.ote.cmu.edu/envIRON/m3/s3/10use.shtml>, “Energy Use, Efficiency, and the Future.
4. http://eprints.teikoz.gr/125/1/D31_2009.pdf, “Οι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας στην Ελλάδα», (2009).
5. Greenpeace, (2007). «Μακροχρόνιος ενεργειακός σχεδιασμός - Οι προτάσεις της Greenpeace».
6. Βάμβουκα, Δ., (2007). «Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας. Η περίπτωση της Κρήτης».
7. Βάμβουκα, Δ., (2002). «Καθαρή χρήση γαιανθράκων – Τεχνολογίες γαιανθράκων χαμηλής τάξης», Εκδόσεις Ιων.
8. http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass_guide.pdf
9. Wereko-Brobby, C.Y. , Hagen, E.B., (1996). «Biomass conversion and Technology» J. Wiley and Sons.
10. Αποστολάκης, Μ., Κυρίτσης, Σ., Σούτερ, Χ., (1987). «Το ενεργειακό δυναμικό της βιομάζας γεωργικών και δασικών υποπροϊόντων», Ελληνικό κέντρο παραγωγικότητας (ΕΛ.ΚΕ.ΠΑ), Αθήνα.
11. Αγερίδης, Γ., (2006). Διημερίδα: «Τα βιοκαύσιμα και ο αναπτυξιακός τους ρόλος για τη βιομηχανία και τον αγροτικό τομέα», Θεσσαλονίκη.
12. <http://www.physics4u.gr/energy/biofuels.html>, (2007). «Είναι τα βιοκαύσιμα ενεργειακή λύση για το πρόβλημα της ενέργειας;»
13. <http://www.in.gr/news/article.asp?lngEntityID=790980>, (2007). «Σπάει μήνες σιωπής ο Κάστρο και επιτίθεται στις ΗΠΑ για τα βιοκαύσιμα».
14. www.eleourgiki.gr
15. Χρήστου, Μ., Αλεξοπούλου, Ε., Μαρδίκης, Μ. και Ε. Νάματοβ, (2005). “Προοπτικές διεξόδου των ενεργειακών καλλιεργειών στην ελληνική γεωργία”. Εθνικού Συνεδρίου για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, Αθήνα.
16. Quaak, P., Knoef H. and H. Stassen, (1999). “Energy from biomass: A review of combustion and gasification technologies.”, World Bank technical paper.

17. imarinakiss.webs.com
18. Σιούλας, Κ., (2009), Βιοαέριο στην Ελλάδα.
19. Vamvuka, D., Sdrolas, T., Christou, M., Tsoutsos, T., (2000), CHP systems in Crete using biomass residues. Proceedings of the 1st World.
20. Vamvuka, D., Tsoutsos, T., (2002), Energy exploitation of agricultural residues in Crete.
21. Ποντίκης, Κ., (1993). “Ειδική Δενδροκομία, Εσπεριδοειδή”, Αθ. Σταμούλης, Αθήνα.
22. BIOXYM A.E. Βιομηχανία Χύμων Χανιά Κρήτης
23. Atimtay, A.T., Varol, M., (2009), “Investigation of co – combustion of coal and olive cake in a bubbling fluidized bed with secondary air injection”, Fuel, Volume 88, Issue 6, p. 1000-1008.
24. Van de Velden, M., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B., Dewil, R., (2010), “Fundamentals kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction”, Renewable Energy, Voume 35, Issue 1, p. 232-242.
25. Armesto, L., Bahillo, A., Veijonen, K., Cabanillas, A., Otero, J., (2002), “Combustion behavior of rice husk in a bubbling fluidized bed”, Biomass and Bioenergy, Volume 23, Issue 3, p. 171-179.
26. Smolders, K., Baeyens, J., (2003), In: Bridgwater AV, editor. “Operating parameters for the CFB processing of biomass”.
27. Kaynak, B., Topal, H., Atimtay, A.T., (2005), “Peach and apricot stone combustion in a bubbling fluidized bed”, Fuel Processing Technology, Volume 86, Issue 11, p. 1175-1193.
28. Khan, A.A., Aho, M., De Jong, W., Vainikka, P., Jansens, P.J., Spliethoff, H., (2008), “Scale-up study on combustibility and emission formation with two biomass fuels (B quality wood and pepper plant residue) under BFB conditions”, Biomass and Bioenergy, Volume 32, Issue 12, p. 1311-1321.
29. Madhiyanon, T., Sathitruangsak, P., Soponronnarit, S., (2010), “Combustion characteristics of rice-husk in a short-combustion-chamber fluidized-bed combustor (SFBC)”, Applied Thermal Engineering, Volume 30, Issue 4, p. 347-353.
30. Sun, Z., Jin, B., Zhang, M., Liu, R., Zhang, Y., (2008), “Experimental studies on cotton stalk combustion in a fluidized bed”, Energy, Volume 33, Issue 8, p.1224-1232.

31. Mahmoudi, S., Baeyens, J., Seville, J., (2010), "NO_x formation and selective non-catalytic reduction (SNCR) in a fluidized bed combustor of biomass", *Biomass and Bioenergy*, Volume 34, Issue 9, p. 1393-1409.
32. Kuprianov, V.I., Kaewklum, R., Chakritthakul, S., (2011), "Effects of operating conditions and fuel properties on emission performance and combustion efficiency of a swirling fluidized-bed combustor fired with a biomass fuel", *Energy*, Volume 36, Issue 4, p. 2038-2048.
33. Akpulat, O., Varol, M., Atimtay, A.T., (2010), "Effect of freeboard extension on co-combustion of coal and olive cake in a fluidized bed combustor", *Bioresource Technology*, Volume 101, Issue 15, p. 6177-6184.
34. González, Z., Rosal, A., Requejo, A., Rodríguez, A., (2011), "Production of pulp and energy using orange tree pruning", *Bioresource Technology*, Volume 102, Issue 19, p. 9330-9334.
35. Avidan, A.A, King, D.F., Knowlton, T.M., Pell, M., (2000). «Fluidization», *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc.
36. Sarma, R.S., Pisupati, V., Scaroni, A.W., (2000). «Combustion Science and Technology», *KirkOthmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc.
37. Baxter, L. L., Miles, T. R. , Miles Jr., Jenkins, B. M., Milne, T., Dayton, D. , Bryers, R. W., and Oden, L. L. , (1998). "The behavior of inorganic material in biomass – fired power boilers : field and laboratory experiences", *Fuel Processing Technology*, Volume 54, Issue 1-3, p. 47-78.
38. Obernberger, I., (1998). "Decentralized biomass combustion: State of the art and future development", *Biomass and Bioenergy*, Volume 14, Issue 1, p. 33-56.
39. Παπαγεωργίου, Ν., (1991). «Ατμοπαραγωγοί (I και II): Γενικές Αρχές», Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα.
40. Στράτης, Ι.Α., Θεμελής, Δ.Γ., Ζαχαριάδης, Γ.Α., Ανθεμίδης, Α., Οικονόμου, Α., (2004). «Ενόργανες Μέθοδοι Χημικής Ανάλυσης II», Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη.

41. Vamvuka, D., Kakaras, E., (2010), "Ash properties and environmental impact of various biomass and coal fuels and their blends", *Fuel Processing Technology*, Volume 92, Issue 3, p. 570-581.
42. Steenari, B.M., Lindqvist, O., (1997), "Stabilisation of biofuel ashes for recycling to forest soil", *Biomass and Bioenergy*, Volume 13, Issue 1-2, p. 39-50.
43. www.ncagr.gov
44. Lopez, M.C.B., Martinez – Alonso, A., Tascon, J.M.D, (2000), "Mineral matter characterization of olive stones by joint use of LTA, XRD, FTIR and SEM-EDX", *Applied Spectroscopy*, Volume 54, Issue 11, p. 1712-1715.
45. Dayton, D.C., Jenkins, B.M., Turn, S.Q., Bakker, R.R., Williams, R.B., Belleoudry, D., (1999), "Release of inorganic constituents from leaches biomass during thermal conversion", *Energy and Fuels*, Volume 13, Issue 4, p. 860-870.
46. Carpenter, A.M., (1998), *Switching to cheaper coals for power generation*, IEA Coal Research, London.
47. Vamvuka, D., Topouzi, V., Sfakiotakis, S., (2010), "Evaluation of production yield and thermal processing of switchgrass as a bio-energy crop of the Mediterranean region", *Fuel Processing Technology*, Volume 91, Issue 9, p. 988-996.
48. Pedersen, A.J., Van Lith, S.C., Frandsen, S.D., Holgersen, L.B., (2010), "Release to the gas phase of metals, S and Cl during combustion of dedicated waste fractions", *Fuel Processing Technology*, Volume 91, Issue 9, p. 1062-1072.
49. Xiao, R., Chen, X., Wang, F., Yu, G., (2011), "The physicochemical properties of different biomass ashes at different ashing temperature", *Renewable Energy*, Volume 36, Issue 1, p. 244-249.
50. Vamvuka, D., Zografos, D., Alevizos, G., (2007), "Control methods for mitigating biomass ash-related problems in fluidized beds", *Bioresource Technology*, Volume 99, Issue 9, p. 3534-3544.
51. Steenari, B.M., Lindqvist, O., (1998), "High – temperature reactions of straw ash and the antisintering additives kaolin and dolomite", *Biomass and Bioenergy*, Volume 14, Issue 1, p. 67-76.

52. Koukoulzas, N., Ward, C.R., Papanikolaou, D., Li, Z., Ketikidis, C., (2009), "Quantitative evaluation of minerals in fly ashes of biomass, coal and biomass – coal mixture derived from circulating fluidized bed combustion technology", *Journal of Hazardous Materials*, Volume 169, Issue 1-3, p. 100-107.
53. Dare, P., Giffort, J., Hooper, R.J., Clemens, A.H., Damiano, L.F., Gong, D., et al., (2001), "Combustion performance of biomass residue and purpose grown species", *Biomass and Bioenergy*, Volume 21, Issue 4, p. 277-287.
54. Zevanhoven – Onderwater, M., Backman, R., Skrifvars, B.J., Hupa, M., Liliendahl, T., Rosen, C., et al. "The ash chemistry in fluidized bed gasification of biomass fuels. Part II: ash behavior prediction versus bench scale agglomeration tests", *Fuel and Energy Abstracts*, Volume 43, Issue 3, p. 183-184.
55. Lin, C., Wey, M., (2004), "The effect of mineral compositions of waste and operating conditions on particle agglomeration/defluidization during incineration", *Fuel*, Volume 83, Issue 17-18, p. 2335-2343.
56. Fedje, K.K., Ekberg, C., Skarnemark, G., Steenari, B.M., (2009), "Removal of hazardous metals from MSW fly ash - An evolution of ash leaching methods", *Journal of Hazardous Materials*, Volume 173, Issue 1-3, p. 310-317.
57. Hernandez – Atonal, F., Ryu, C., Sharifi, V.N., Swithenbank, J., (2006), "Combustion of refused – derived fuel in a fluidized bed", *Chemical Engineering Science*, Volume 62, Issue 1-2, p. 627-635.