



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«Γεωτεχνολογία και Περιβάλλον»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΜΕΛΕΤΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΛΗΜΑΤΙΔΩΝ ΜΕΣΩ ΚΑΥΣΗΣ

ΣΕ ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΚΛΙΝΗ – ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΚΠΟΜΠΩΝ

ΚΑΙ ΤΕΦΡΩΝ

ΤΡΙΚΟΥΒΕΡΤΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ - ΜΑΡΙΟΣ

Εξεταστική επιτροπή:

κα. ΒΑΜΒΟΥΚΑ – ΚΑΛΟΥΜΕΝΟΥ ΔΕΣΠΟΙΝΑ, Καθηγήτρια (Επιβλέπουσα)

κ. ΑΛΕΒΙΖΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, Επίκουρος Καθηγητής

κα. ΠΕΝΤΑΡΗ ΔΕΣΠΟΙΝΑ, Λέκτορας

Χανιά

Μάρτιος 2016

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΚΕΙΜΕΝΟΥ

1. Εισαγωγή	1
2. Θεωρητικό μέρος	3
2.1 Το Παγκόσμιο Ενεργειακό Πρόβλημα και οι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ)	3
2.2 Η Βιομάζα ως Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας	7
2.2.1 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Βιομάζας.....	12
2.2.2 Διεργασίες Μετατροπής της Βιομάζας	13
2.3 Υπολειμματικές Μορφές Βιομάζας	17
2.3.1 Γεωργικά Υπολείμματα	21
2.3.2 Ενεργειακή Αξιοποίηση Υποπροϊόντων Αμπελοειδών	22
2.4 Τεχνολογία Καύσης Σε Ρευστοποιημένη Κλίνη.....	24
2.4.1 Βασικές Αρχές	24
2.4.2 Συμπεριφορά Ανόργανης Ύλης Κατά την Καύση	27
2.5 Εκπομπές Αέριων Ρύπων από την Καύση Βιομάζας σε Μονάδες FBC	32
2.6 Νομοθεσία για τις Εκπομπές Αέριων Ρύπων από Εγκαταστάσεις Καύσης Στερεής Βιομάζας	35
3. Πειραματικό Μέρος	37
3.1 Προέλευση και Χαρακτηρισμός Δειγμάτων.....	37
3.1.1 Προέλευση και Προετοιμασία	37
3.1.2 Ποιοτικές και Ποσοτικές Αναλύσεις Δειγμάτων	38
3.1.3 Το Αδρανές Υλικό	44
3.2 Πειραματική Διάταξη Καύσης.....	45
3.3 Μεθοδολογία Διεξαγωγής των Πειραμάτων	49
3.3.1 Καθορισμός Υδροδυναμικών Χαρακτηριστικών Ρευστοποίησης.....	49
3.3.2 Καθορισμός Απωλειών Θερμότητας και Απόδοσης Καύσης.....	54
3.3.3 Πειραματική Διαδικασία.....	55
3.4 Ποιοτικές και Ποσοτικές Αναλύσεις Τεφρών.....	56
4. Αποτελέσματα	66
4.1 Χημικός Χαρακτηρισμός Δειγμάτων	66
4.1.1 Προσεγγιστική Ανάλυση	66
4.1.2 Χημική Ανάλυση Τέφρας – Δείκτες Επικαθίσεων και Επισκωριώσεων.....	67
4.2 Συμπεριφορά κατά την Καύση σε Ρευστοποιημένη Κλίνη για Σταθερή Τροφοδοσία Καυσίμου και Περίσσεια Αέρα.....	69

4.3 Επίδραση της Περίσσειας του Αέρα στα Χαρακτηριστικά Καύσης	75
4.4 Επίδραση του Ρυθμού Τροφοδοσίας του Καυσίμου	82
5. Συμπεράσματα-Προτάσεις	89
6. Βιβλιογραφία.....	91
Παράρτημα	

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 4.2.1: Προφίλ θερμοκρασιών κατά μήκος του καυστήρα για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$

Διάγραμμα 4.2.2: Μέσος όρος εκπομπών CO και NO_x για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$

Διάγραμμα 4.2.3: Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας (%) σε βασικά οξείδια για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$

Διάγραμμα 4.2.4: Χημική ανάλυση ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$

Διάγραμμα 4.2.5: Πυκνότητα κατανομής ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$

Διάγραμμα 4.2.6: Αθροιστική κατανομή βάρους (%) ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$

Διάγραμμα 4.3.1: Προφίλ θερμοκρασιών κατά μήκος του καυστήρα για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ συναρτήσει του λόγου περίσσειας αέρα λ

Διάγραμμα 4.3.2: Μέσος όρος εκπομπών CO και NO_x για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ συναρτήσει του λόγου περίσσειας αέρα λ

Διάγραμμα 4.3.3: Απόδοση καύσης για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ συναρτήσει του λόγου περίσσειας αέρα λ

Διάγραμμα 4.3.4: Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας (%) σε βασικά οξείδια για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ συναρτήσει του λόγου περίσσειας αέρα λ

Διάγραμμα 4.3.5: Χημική ανάλυση ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ συναρτήσει του λόγου περίσσειας αέρα λ

Διάγραμμα 4.3.6: Πυκνότητα κατανομής ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$ και $\lambda=1,5$

Διάγραμμα 4.3.7: Αθροιστική κατανομή βάρους (%) ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$ και $\lambda=1,5$

Διάγραμμα 4.4.1: Προφίλ θερμοκρασιών κατά μήκος του καυστήρα για περίσσεια αέρα $\lambda=1,4$ συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου

Διάγραμμα 4.4.2: Προφίλ θερμοκρασιών κατά μήκος του καυστήρα για περίσσεια αέρα $\lambda=1,5$ συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου

Διάγραμμα 4.4.3: Μέσος όρος εκπομπών CO , NO_x και SO_2 για περίσσεια αέρα $\lambda=1,4$ συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου

Διάγραμμα 4.4.4: Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας (%) σε βασικά οξείδια για περίσσεια αέρα $\lambda=1,4$ συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου

Διάγραμμα 4.4.5: Χημική ανάλυση ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας για περίσσεια αέρα $\lambda=1,4$ συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου

Διάγραμμα 4.4.6: Πυκνότητα κατανομής ιπτάμενης τέφρας για περίσσεια αέρα $\lambda=1,4$ συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου

Διάγραμμα 4.4.7: Αθροιστική κατανομή βάρους (%) ιπτάμενης τέφρας για περίσσεια αέρα $\lambda=1,4$ συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 4.1.1: Προσεγγιστική ανάλυση (% επί ξηρού) κληματίδων βιομάζας

Πίνακας 4.1.2: Στοιχειακή ανάλυση (% επί ξηρού) κληματίδων βιομάζας

Πίνακας 4.1.3: Χημική ανάλυση τέφρας 550°C (οξείδια %)

Πίνακας 4.1.4: Δείκτες επικαθίσεων και επισκωρώσεων

Πίνακας 4.2.1: Προφίλ θερμοκρασίας, εκπομπές ρύπων, απώλειες θερμότητας και απόδοση από κληματίδες σε καυστήρα ρευστοποιημένης κλίνης (FBC) για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$

Πίνακας 4.2.2: Ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων στις τέφρες για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$

Πίνακας 4.3.1: Προφίλ θερμοκρασίας, εκπομπές ρύπων, απώλειες θερμότητας και απόδοση από κληματίδες σε καυστήρα ρευστοποιημένης κλίνης (FBC) για τροφοδοσία $F=14\text{g/min}$ συναρτήσει της περίσσειας του αέρα

Πίνακας 4.3.2: Ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων στις τέφρες για τροφοδοσία $F=14\text{g/min}$ συναρτήσει της περίσσειας του αέρα

Πίνακας 4.4.1: Προφίλ θερμοκρασίας, εκπομπές ρύπων, απώλειες θερμότητας και απόδοση από κληματίδες σε καυστήρα ρευστοποιημένης κλίνης (FBC) για περίσσεια αέρα $\lambda=1,4$ συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου

Πίνακας 4.4.2: Απόδοση καύσης για $\lambda=1,4$ συναρτήσει της τροφοδοσίας καυσίμου

Πίνακας 4.4.3: Ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων στις τέφρες για περίσσεια αέρα $\lambda=1,4$ συναρτήσει της τροφοδοσίας καυσίμου

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκαν μια σειρά από πειράματα καύσης υπολειμμάτων από τα κλαδοδέματα καλλιέργειας αμπελοειδών σε μια μονάδα ρευστοποιημένης κλίνης (Fluidized Bed Combustion, FBC). Μελετήθηκαν η απόδοση της καύσης και οι εκπομπές των αερίων ρύπων (CO , SO_2 και NO_x), καθώς επίσης και η σύσταση των τεφρών που παράγονται κάτω από διαφορετικές συνθήκες καύσης.

Για τα πειράματα, επιλέχθηκαν δύο ανεξάρτητες μεταβλητές: η παροχή καυσίμου τροφοδοσίας και ο λόγος περίσσειας αέρα. Η παροχή καυσίμου ρυθμιζόταν σε 10, 12 ή 14 g/min, ενώ ο λόγος λ της περίσσειας αέρα κυμαινόταν μεταξύ των τιμών 1,3 και 1,7. Για τον υπολογισμό της απόδοσης της καύσης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της απώλειας θερμότητας.

Το καύσιμο έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε άζωτο και σε θείο, υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά και χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα, γεγονός που το καθιστά καλής ποιότητας.

Η καύση του δείγματος πραγματοποιήθηκε εντός της κλίνης. Οι εκπομπές CO ήταν χαμηλότερες από τα επιτρεπόμενα όρια, ενώ οι εκπομπές SO_2 ήταν αμελητέες. Οι εκπομπές NO_x σε ορισμένες περιπτώσεις ήταν υψηλότερες από τα επιτρεπόμενα όρια.

Οι αναλύσεις έδειξαν ότι οι ιπτάμενες τέφρες των κληματίδων έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε Ca, Si, P, K, Mg και Sr. Η περιεκτικότητα όλων των τεφρών σε τοξικά βαρέα μέταλλα (As, Cd, Hg, Pd) είναι χαμηλή. Σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση, τα κύρια ορυκτά που εντοπίστηκαν στις ιπτάμενες τέφρες είναι ο ασβεστίτης και ο φερριλδίτης.

Η υψηλότερη απόδοση καύσης παρατηρήθηκε κατά την καύση των κληματίδων για τροφοδοσία καυσίμου $F=10\text{g/min}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,3$. Η αύξηση της περίσσειας αέρα ή η μείωση της τροφοδοσίας του καυσίμου οδήγησε σε μείωση της θερμοκρασίας καύσης και των εκπομπών στη ρευστοποιημένη κλίνη. Η μεταβολή των παραμέτρων αυτών δεν επηρέασε ουσιαστικά τη σύσταση των ιπτάμενων τεφρών.

ABSTRACT

In this graduate thesis, a series of combustion experiments of vineyard residues was conducted in a Bubbling Fluidized Bed Combustor (BFBC). Combustion efficiency and emissions of gaseous pollutants (CO, SO₂ και NO_x) were investigated, as well as the composition of the ash produced under different conditions of combustion.

Two independent variables were selected for the experiments: the rate of fuel supply and the excess air ratio. The rate of fuel supply was regulated to 10, 12 or 14g/min, whereas the ratio λ of excess air ranged between 1.3 and 1.7. The determination of the efficiency of combustion was conducted using the heat-loss method.

The fuel has low content of nitrogen and sulfur, high content of volatiles and low ash content, which makes it of a good quality.

The combustion of the sample occurred within the bed. The emissions of CO were lower than the permitted limits, while the emissions of SO₂ were negligible. The emissions of NO_x in some cases were higher than the allowed limits.

The results showed that fly ashes were rich in Ca, Si, P, K, Mg και Sr. The content of all the ashes in toxic heavy metals (As, Cd, Hg, Pd) was low. According to the mineralogical analysis, the main minerals which were identified were calcite and fairchildite.

The highest efficiency of combustion was observed during the combustion of biomass for fuel supply $F=10\text{g/min}$ and excess air ratio $\lambda=1.3$. Increase of excess air ratio or a reduction of fuel supply led to decreased of combustion temperature and emissions in the fluidized bed. The variation of these parameters did not substantially affect the composition of fly ashes.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΗΡΙΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την καθηγήτρια και επιβλέπουσα κυρία Βάμβουκα-Καλούμενου Δέσποινα για την ανάθεση του θέματος της μεταπτυχιακής διατριβής, 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., τη λέκτορα κυρία Πεντάρη Δ. και τον 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 τη βοήθεια που μου προσέφεραν.

Τις ευχαριστίες μου εκφράζω επίσης στον επίκουρο καθηγητή κύριο Αλεβίζο Γ. και τη λέκτορα κυρία Πεντάρη Δ. για τη 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.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στις μέρες μας, η κατανάλωση ενέργειας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα ορυκτά καύσιμα. Οι ενεργειακές απαιτήσεις όμως των σύγχρονων κοινωνιών αυξάνονται διαρκώς. Επιπλέον, εμφανίζονται δραστικές αλλαγές στη σύνθεση και στη συμπεριφορά της ατμόσφαιρας λόγω της ταχείας απελευθέρωσης των ρυπογόνων προϊόντων καύσης από τα ορυκτά καύσιμα. Ως εκ τούτου, μελετώνται πλέον εναλλακτικές πηγές ενέργειας, των οποίων η χρήση αφενός δε θα έχει ένα χρονικό ορίζοντα λήξης και αφετέρου θα είναι πιο φιλικές προς το περιβάλλον. Τέτοιες είναι οι λεγόμενες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, η βιομάζα εμφανίζεται ως η επιλογή με το υψηλότερο γενικό παγκόσμιο δυναμικό.

Το διαθέσιμο ενεργειακό δυναμικό υπολειμμάτων, που σχετίζονται με τη γεωργική παραγωγή και τις βιομηχανίες επεξεργασίας γεωργικών προϊόντων είναι πολύ μεγάλο, γεγονός που καθιστά τη βιομάζα την πιο οικονομική μορφή ενέργειας. Τα υποπροϊόντα αυτά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας, με την προϋπόθεση ότι πληρούν τα περιβαλλοντικά κριτήρια καύσης στερεών καυσίμων που έχουν θεσπιστεί στη νομοθεσία.

Η Ελλάδα παράγει περίπου 3.8 εκατομμύρια ξηρούς τόνους από αγροτικά υπολείμματα ετησίως. Στην Κρήτη, η ετήσια παραγωγή από υποπροϊόντα ελιάς, πορτοκαλιάς και αμπέλου είναι μεγάλη. Η παραγωγή μόνο από πυρήνα ελιάς ισοδυναμεί σε 40-50 kTOE/γ. Στις μέρες μας, ένα μικρό ποσοστό από πυρήνες ή φύλλα ελιάς και πορτοκαλιάς χρησιμοποιούνται για οικιακή θέρμανση, φλούδες από φρούτα για διατροφή ζώων, ενώ η πλειοψηφία των υπολειμμάτων καταλήγει στα απορρίμματα. Κάθε χρόνο περίπου 190800 τόνοι από υποπροϊόντα κληματίδων παραμένουν ανεκμετάλλευτα, αν και θεωρητικά το ενεργειακό τους δυναμικό είναι 3.6PJ/γ. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι η αύξηση της ενεργειακής ζήτησης στο νησί της Κρήτης είναι πολύ υψηλή (8.5%), λόγω κυρίως της τουριστικής βιομηχανίας που δημιουργεί προβλήματα στην παροχή ενέργειας, είναι φανερό ότι η ενσωμάτωση των τεχνολογιών καύσης βιομάζας στο τοπικό σύστημα ενέργειας μπορεί να είναι μία μακροπρόθεσμη λύση.

Οι κλίβανοι τύπου ρευστοποιημένης κλίνης (Fluidized Bed Combustion, FBC) αποτελούν ένα από τους πιο πρόσφατους και εξελιγμένους τύπους κλιβάνων και είναι από τους πλέον κατάλληλους για την καύση της βιομάζας. Σε μονάδες FBC, η ικανότητα των σωματιδίων της κλίνης να απορροφούν τη θερμότητα υπερτερεί της ταχύτητας απελευθέρωσής της από την καύση και από ενεργειακή σκοπιά μπορούμε να θεωρήσουμε το αδρανές υλικό σαν μια

μονάδα που έχει σταθερή θερμοκρασία, διατηρώντας με αυτό τον τρόπο χαμηλές της θερμοκρασίες της κλίνης. Ως αποτέλεσμα, η βιομάζα καίγεται ικανοποιητικά σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες 800-900°C), ενώ οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NO_x) εμφανίζονται σημαντικά μειωμένες λόγω του σημαντικού περιορισμού σχηματισμού «θερμικών» NO_x. Επιπρόσθετα, είναι δυνατό να επιτευχθούν χαμηλά επίπεδα εκπομπών οξειδίων του αζώτου (NO_x) λόγω σταδιακής παροχής αέρα, καλής ανάμιξης και χαμηλές απαιτήσεις για περίσσεια αέρα. 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.

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής ήταν η αξιολόγηση των υπολειμμάτων από τα κλαδοδέματα της καλλιέργειας αμπελοειδών για την παραγωγή θερμικής ενέργειας, φιλικής ως προς το περιβάλλον, μέσω καύσης σε ρευστοποιημένη κλίνη. Επιπρόσθετα, η διερεύνηση της πιθανότητας εμφάνισης ανεπιθύμητων φαινομένων, όπως η τάση δημιουργίας επικαθίσεων / επισκωρίσεων και οι πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις της παραγόμενης τέφρας.

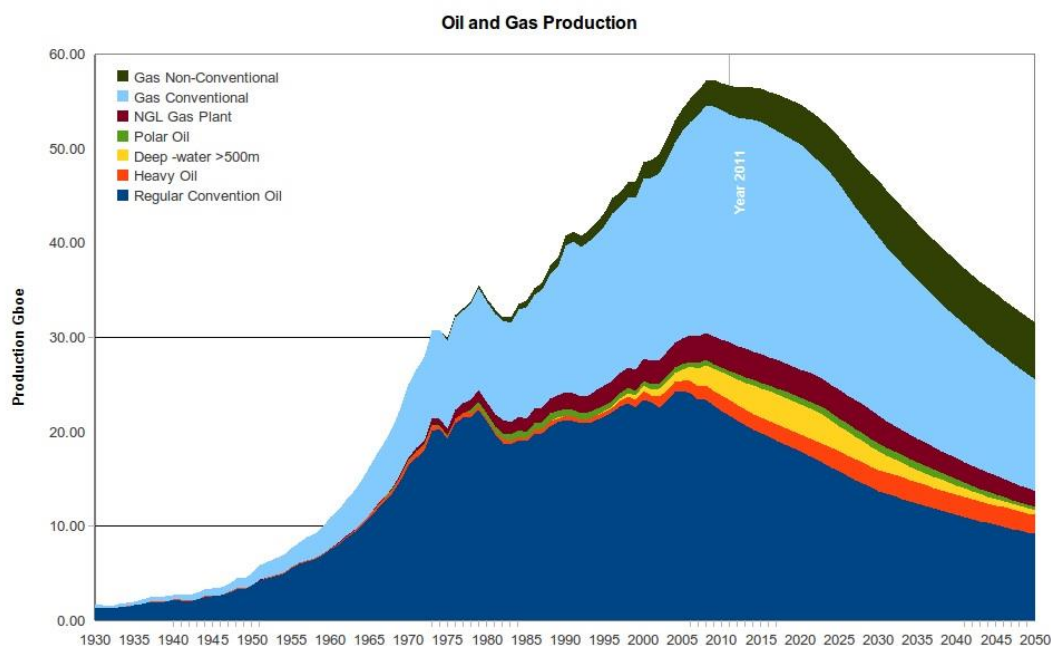
Πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων, πραγματοποιήθηκε χημικός χαρακτηρισμός των στερεών καυσίμων της βιομάζας και καθορίστηκαν τα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά της ρευστοποίησης. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν μια σειρά πειραμάτων καύσης, όπου επιλέχτηκαν δύο ανεξάρτητες μεταβλητές: η παροχή καυσίμου τροφοδοσίας και ο λόγος περίσσειας αέρα λ. Η θερμοκρασία λειτουργίας της κλίνης διατηρήθηκε μεταξύ 800 και 900 °C. Σε κάθε πείραμα υπολογίστηκε η απόδοση της καύσης σύμφωνα με τη μέθοδο της απώλειας θερμότητας και καταγράφηκαν οι εκπομπές αέριων ρύπων (CO, SO₂ και NO_x). 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 κύριων στοιχείων, χρωματομετρικού προσδιορισμού του φωσφόρου, περιθλασιμετρίας ακτίνων – χ για την ανάλυση των ορυκτολογικών φάσεων των τεφρών και τέλος, κοκκομετρικής ανάλυσης με “laser” για την ανάλυση της κοκκομετρίας των ιπτάμενων τεφρών.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΤΟ ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΚΑΙ ΟΙ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ (ΑΠΕ)

Το ενεργειακό πρόβλημα είναι ένα από τα σημαντικότερα και πολυπλοκότερα παγκόσμια προβλήματα. Η ενέργεια υποστηρίζει την ανθρώπινη ζωή και είναι εξέχουσας σημασίας για τη συνέχιση της ανθρώπινης ανάπτυξης. Αρκεί να αναλογιστούμε τις επιπτώσεις που θα έχει μια 24ωρη διακοπή στην παροχή του ηλεκτρικού ρεύματος. Κατά τη 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 πληθυσμός, σε συνδυασμό με τη βελτίωση της ποιότητας ζωής, που συνοδεύεται από μεγαλύτερη ζήτηση ενεργειακών πόρων [1].

Η κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας στηρίχτηκε κυρίως τον προηγούμενο αιώνα στην εκμετάλλευση ορυκτών καυσίμων, όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Τα ορυκτά καύσιμα παρέχουν το 80% περίπου των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών [1]. Τα παγκόσμια γνωστά αποθέματα αργού πετρελαίου, σύμφωνα με την τελευταία ετήσια έκθεση της BP [2], φτάνουν θεωρητικά για τα επόμενα 43 χρόνια, με την παραδοχή ότι η παγκόσμια κατανάλωση δε θα μεταβληθεί στο μέλλον. Ομοίως, τα αποθέματα του αερίου και του άνθρακα επαρκούν για τα επόμενα 59 και 242 χρόνια αντίστοιχα. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, η κατανάλωση ενέργειας θα αυξηθεί, με αποτέλεσμα τα πραγματικά αποθέματα ορυκτών ενεργειακών πόρων να είναι μικρότερα των προαναφερθέντων. Εξάλλου, σύμφωνα με τη θεωρία «Peak Oil» [3], η παραγωγή υδρογονανθράκων φτάνει σύντομα στο μέγιστό της ή το έχει πρόσφατα ξεπεράσει, επιτάσσοντας την άμεση υποκατάσταση των συμβατικών καυσίμων με εναλλακτικές πηγές ενέργειας (Διάγραμμα 2.1.1).



Διάγραμμα 2.1.1: Σενάρια παραγωγής υδρογονανθράκων (Θεωρία Peak Oil) [3]

Όσον αφορά στην παραγωγή ενέργειας στην Ελλάδα, αυτή βασίζεται κυρίως στο λιγνίτη. Τα εναπομείναντα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα λιγνίτη στις περιοχές όπου η Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού (ΔΕΗ) αναπτύσσει λιγνιτική δραστηριότητα, με βάση τους σημερινούς ρυθμούς κατανάλωσης, επαρκούν για περίπου 40 ακόμη χρόνια στην περιοχή Δυτικής Μακεδονίας και 20 χρόνια στην περιοχή της Μεγαλόπολης. Το σημερινό μοντέλο προσπαθεί να καλύψει όλες τις ανάγκες, μικρές και μεγάλες, βασιζόμενο σε μια υπερσυγκέντρωση των μονάδων παραγωγής και αποδεχόμενο ως “αναπόφευκτες” τις τεράστιες απώλειες των δικτύων (οι οποίες, σύμφωνα με τη ΔΕΗ, τη Ρυθμιστική Αρχή Ενέργειας (ΡΑΕ) και το Υπουργείο Ανάπτυξης (ΥΠΑΝ), ανέρχονται κατά μέσο όρο στο 10,6% στη χώρα μας). Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια αρχίζει να χρησιμοποιείται ολοένα και περισσότερο μια νέα γενιά μικροσυστημάτων ισχύος (στα μέτρα των μικρών οικιακών και εμπορικών καταναλωτών, όπως είναι οι τεχνολογίες ΑΠΕ και η μικρή συμπαραγωγή), ανοίγοντας ένα καινούργιο ενεργειακό μονοπάτι, αυτό της αποκεντρωμένης παραγωγής [4].

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 οποία απειλεί την ανθρώπινη υγεία, μέσω των κλιματικών αλλαγών και των επιπτώσεων του φαινομένου των αερίων του θερμοκηπίου. 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 [5].

Η κυριότερη πολιτική αντιμετώπιση του προβλήματος επικεντρώνεται στο να καταστούν οι χώρες περισσότερο αποτελεσματικές, όσον αφορά στη χρήση και αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) και να είναι λιγότερο εξαρτημένες από τα ορυκτά καύσιμα [6].

Η Παγκόσμια Επιτροπή για το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη διατύπωσε 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 συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση για ενέργεια, η γενικευμένη απομείωση των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων και η περιβαλλοντική υποβάθμιση καθιστούν προφανές ότι οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι από τις περισσότερο αποδοτικές και αποτελεσματικές λύσεις για την εξασφάλιση αυτής της ενέργειας στο μέλλον, καθώς μπορούν να καλύψουν το κενό μεταξύ προσφοράς και ζήτησης και να συνεισφέρουν στην επίτευξη βιώσιμης ανάπτυξης. Οι τεχνολογίες για την εκμετάλλευση των ανανεώσιμων πηγών χρησιμοποιούν την ενέργεια του ήλιου και τις άμεσες ή έμμεσες επιπτώσεις της στη γη (ηλιακή ακτινοβολία, άνεμος, νερό το οποίο πέφτει, διάφορα φυτά π.χ. βιομάζα), τις δυνάμεις οι οποίες αναπτύσσονται λόγω της βαρύτητας (παλίρροια), καθώς και τη θερμότητα από τον πυρήνα της γης (γεωθερμική ενέργεια), σαν πηγές, από όπου παράγεται ενέργεια [7, 8, 9].

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. 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 (CO_2) στην ατμόσφαιρα, και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις είναι πολύ μικρότερες σε σύγκριση με άλλες πηγές ενέργειας [1, 10, 11].

Παρά το τεράστιο δυναμικό τους, σήμερα οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας συνεισφέρουν σε μικρό βαθμό στην παγκόσμια ενεργειακή προσφορά. Εκτιμάται ότι παρέχουν το 17% της παγκόσμιας πρωτογενούς ενέργειας, κυρίως όμως από μεγάλες υδροηλεκτρικές εγκαταστάσεις και τη χρήση παραδοσιακών τύπων βιομάζας και αγροτικών υπολειμμάτων στις αναπτυσσόμενες χώρες. Οι πηγές αυτές, παρέχουν το 3% και το 14% της πρωτογενούς ενέργειας, αντίστοιχα. Η ηλιακή ενέργεια, οι σύγχρονες μορφές βιομάζας και η αιολική ενέργεια συνεισφέρουν κατά ένα ακόμα πιο μικρό ποσοστό στις συνολικές ενεργειακές ανάγκες επί του παρόντος, περίπου το 3% της ηλεκτρικής ενέργειας και το 2% της πρωτογενούς ενέργειας [12]. Τα τελευταία 30 χρόνια, η μέση αύξηση της χρήσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι περίπου 2% ετησίως [13]. Όμως, εκτιμάται ότι η συμμετοχή των ανανεώσιμων πηγών στη συνολική ενεργειακή παραγωγή αναμένεται να αυξηθεί σημαντικά, σε επίπεδα 30-80% μέχρι το 2100 [14].

Οι τεχνολογίες για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, γενικά, θεωρούνται υποκατάστατα υφιστάμενων τεχνολογιών, έτσι ώστε τα πλεονεκτήματά τους και το κόστος τους να γίνονται κατανοητά με τη χρήση μεθόδων αξιολόγησης, οι οποίες έχουν αναπτυχθεί για τις υφιστάμενες τεχνολογίες. Για παράδειγμα, οι τεχνολογίες της ηλιακής ενέργειας και για άλλες ανανεώσιμες πηγές, μπορούν να προσφέρουν μικρές αυξητικές προσθήκες δυναμικότητας στα υφιστάμενα ενεργειακά συστήματα, με μικρούς χρόνους απόκρισης. Τέτοιες μονάδες παραγωγής ισχύος, συνήθως έχουν μεγαλύτερη ευελιξία στην αυξητική παροχή από ότι οι μεγάλες μονάδες με μεγάλο χρόνο απόκρισης, όπως οι πυρηνικοί σταθμοί. Καθώς σήμερα υφίστανται τόσο η τεχνική δυναμική όσο και η δυναμική της αγοράς, που προοιωνίζεται σημαντική αύξηση πάνω από τα σημερινά επίπεδα, είναι δυνατή η μεγιστοποίηση της συμμετοχής τέτοιων πηγών για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών σε κάθε χώρα. Μάλιστα, αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της απασχόλησης, καθώς και οικονομικά οφέλη τα οποία είναι πολλαπλάσια των απαιτούμενων επενδύσεων σε έρευνα και ανάπτυξη. Με στόχο την επίτευξη των ενεργειακών, οικονομικών και περιβαλλοντικών ωφελημάτων, τα οποία προσφέρουν οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, πρέπει να υλοποιηθεί ένα ολοκληρωμένο σύνολο δραστηριοτήτων, όπως έρευνα και ανάπτυξη, αξιολόγηση τεχνολογίας, ανάπτυξη προτύπων και μεταφορά τεχνολογίας. Η βιώσιμη ανάπτυξη απαιτεί μία βιώσιμη παροχή πηγών ενέργειας, η οποία, μακροπρόθεσμα, θα είναι άμεσα διαθέσιμη, διατηρήσιμη, θα έχει λογικό κόστος και θα μπορεί να χρησιμοποιείται σε όλες τις απαραίτητες διεργασίες, χωρίς να προξενεί αρνητικές κοινωνικές αντιδράσεις [9, 18, 16-19].

Η εκμετάλλευση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και των σχετικών τεχνολογιών είναι μια κύρια συνιστώσα για τη βιώσιμη ανάπτυξη, για τους παρακάτω λόγους [20]:

- Έχουν πολύ μικρότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε σύγκριση με άλλες πηγές ενέργειας.
- Δεν μπορούν να εξαντληθούν, σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα. Αν χρησιμοποιηθούν έξυπνα, σε κατάλληλες και αποδοτικές εφαρμογές, μπορούν να παρέχουν μια αξιόπιστη και βιώσιμη παροχή ενέργειας σχεδόν επ' αόριστον.
- Ευνοούν την αποκέντρωση του συστήματος παραγωγής ισχύος και επιτρέπουν την εφαρμογή τοπικών λύσεων, οι οποίες είναι ανεξάρτητες από το εθνικό 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 ανταγωνισθούν τα ορυκτά καύσιμα και, αν ληφθούν υπόψη και περιβαλλοντικές συνιστώσες, ίσως είναι οικονομικότερες, ενώ άλλες απέχουν ακόμη αρκετά από την οικονομική βιωσιμότητα. Χρειάζονται κατάλληλες πολιτικές, που να επιτρέπουν τις επιλογές και τις εφαρμογές αυτές, οι οποίες βρίσκονται κοντά στην εμπορική βιωσιμότητα, να ευδοκιμήσουν [1].

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. Η βιομάζα αποτελεί τη μετασχηματισμένη από τα φυτά, μέσω φωτοσύνθεσης, ηλιακή ενέργεια. 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 δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα με τη φωτοσύνθεση μας παρέχει τροφές, ίνες και χημικά, αλλά και καύσιμα, τόσο από διεργασίες οι οποίες εξελίχθηκαν στο παρελθόν και οδήγησαν στην αποθήκευση ορυκτών καυσίμων, όσο και από τη σύγχρονη παραγωγή ξύλου, φυτικών υπολειμμάτων, κλπ.

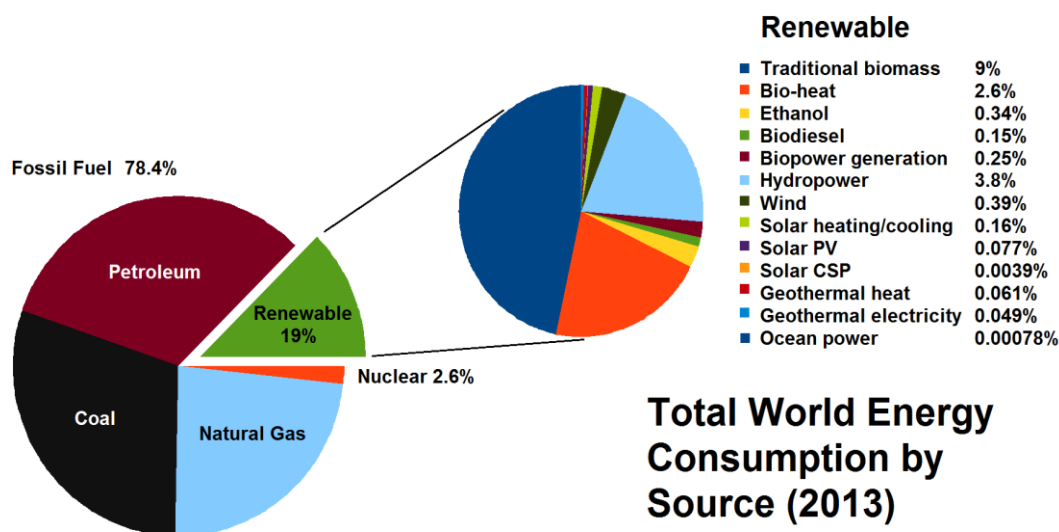
Η ενέργεια από βιομάζα είναι δευτερογενής ηλιακή ενέργεια και για το λόγο αυτό ονομάζεται «πράσινη ενέργεια». Ο ορισμός της βιομάζας είναι ο εξής: «Βιομάζα είναι το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και κατάλοιπων που προέρχονται από

τις γεωργικές, συμπεριλαμβανομένων φυτικών και ζωικών ουσιών, τις δασοκομικές και τις συναφείς βιομηχανικές δραστηριότητες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών αποβλήτων και αστικών λυμάτων και απορριμμάτων.» (Ν. 3468/2006, ΦΕΚ Α' 129/27.06.2006). Σήμερα, με τον όρο «βιομάζα» χαρακτηρίζεται οποιοδήποτε προϊόν ή υποπροϊόν ή υπόλειμμα προέρχεται από οργανική ύλη.

Πρακτικά, 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)[1]. Μια άλλη κατηγοριοποίηση μπορεί να γίνει βάσει του ενεργειακού περιεχομένου της, οπότε και διαχωρίζεται σε πρωτογενή (φυτική βιομάζα, φυτικά υπολείμματα) και σε δευτερογενή, η οποία συμπεριλαμβάνει τα προϊόντα επεξεργασίας της πρωτογενούς βιομάζας (ζωική βιομάζα, υπολείμματα επεξεργασίας φυτικής βιομάζας).

Η βιομάζα, συμπεριλαμβανομένων των αγροτικών και δασικών απορριμμάτων και των ενεργειακών καλλιεργειών, αποτελεί τη μεγαλύτερη πηγή ενέργειας από το σύνολο των ΑΠΕ. Καθώς οι ετήσιες παραγόμενες ποσότητες της βιομάζας παγκοσμίως ανέρχονται περίπου σε 200 δισ. τόνους ξηρού υλικού, το ενεργειακό περιεχόμενό τους ισοδυναμεί με το σημαντικό ποσό των 4.500 EJ. Η ενέργεια αυτή είναι περίπου δεκαπλάσια από την ενέργεια που καταναλώνεται σε ολόκληρο τον κόσμο και ίση με τα διαπιστωμένα αποθέματα ορυκτής προέλευσης. Ωστόσο, το τεράστιο ενεργειακό δυναμικό της παραμένει ανεκμετάλλευτο, καθώς μόλις 270 EJ μπορούν να θεωρηθούν διαθέσιμα σε συστηματική βάση και σε ανταγωνιστικές τιμές [1].

Στο Σχήμα 2.2.1 αναφέρονται ενδεικτικά ποσοστά της συμμετοχής της βιομάζας για την κατανάλωση ενέργειας.



Σχήμα 2.2.1: Η Συμμετοχή της Βιομάζας (%) στη Παγκόσμια Κατανάλωση Ενέργειας [21].

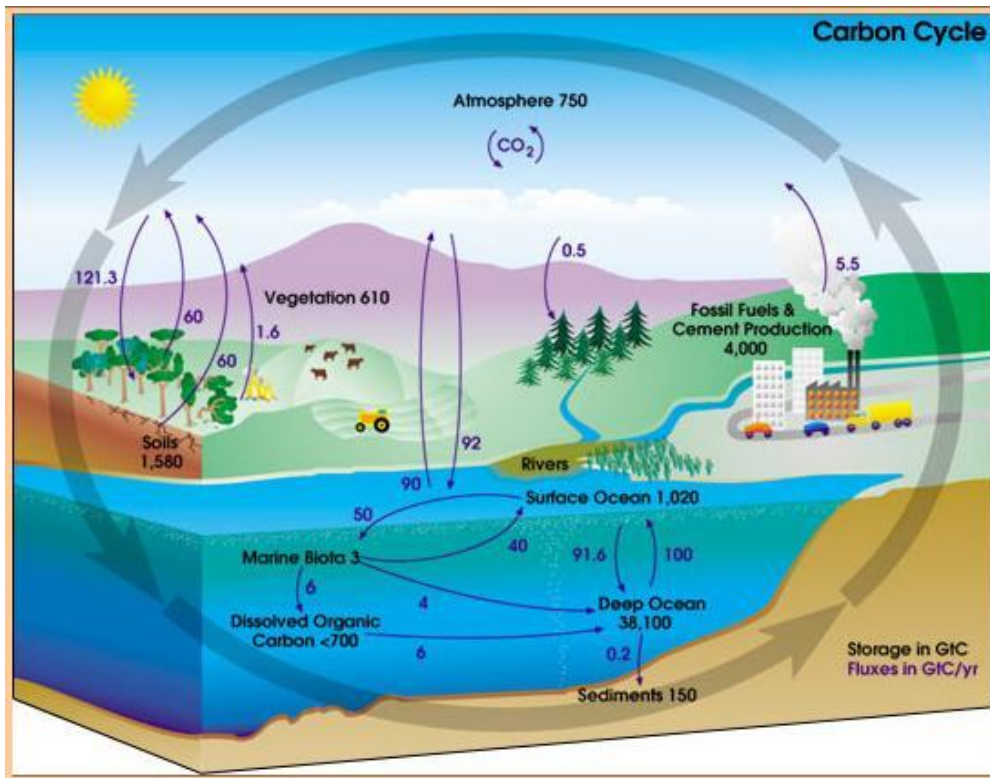
Η ενεργειακή διάσταση της χρήσης της βιομάζας σχετίζεται σημαντικά με την πιθανή αύξηση της χρήσης της, σαν κρίσιμη επιλογή για την αντιμετώπιση του προβλήματος της θέρμανσης του πλανήτη. Επίσης, καθώς είναι ευρέως κατανεμημένη, αποτελεί μια καλή επιλογή για την παροχή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στις αγροτικές περιοχές. Η πρόκληση έγκειται στην επίτευξη βιώσιμης διαχείρισης, μετατροπής και διανομής στην αγορά, υπό μορφή σύγχρονων και ανταγωνιστικών ενεργειακών υπηρεσιών.

Βασικό πλεονέκτημα της βιομάζας είναι ότι μπορεί να αποδώσει την αποθηκευμένη χημική ενέργεια και επειδή παράγεται διαρκώς αποτελεί μια ανεξάντλητη πηγή ενέργειας. Μια άλλη σημαντική ιδιομορφία της βιομάζας είναι ότι σε πολλές περιπτώσεις αποτελεί παραπροϊόν ή απόβλητο, της εν γένει δραστηριότητας του ανθρώπου και η αντιμετώπισή της ως ενεργειακού πόρου εντάσσεται σε ένα ευρύτερο και από πολλές πλευρές σημαντικότερο πεδίο, αυτό της προστασίας του περιβάλλοντος. Άλλα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρησιμοποίηση της βιομάζας για παραγωγή ενέργειας είναι τα ακόλουθα:

- Η αποτροπή της αύξησης του φαινομένου του θερμοκηπίου. Σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα, η χρήση της βιομάζας δεν προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου, καθώς η καύση της βιομάζας έχει μηδενικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), δεν συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου - επειδή οι ποσότητες του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) που απελευθερώνονται κατά την καύση της βιομάζας δεσμεύονται πάλι από τα φυτά για τη δημιουργία της βιομάζας. Ταυτόχρονα, θα υπάρξει περιβαλλοντική βελτίωση, με το σκεπτικό ότι δεν θα αποδεσμεύεται CO_2 που δεσμεύτηκε πριν αιώνες από την ατμόσφαιρα, αλλά θα αποδεσμεύεται το CO_2 που δεσμεύτηκε από τα φυτά την προηγούμενη περίοδο και το οποίο θα δεσμευτεί εκ νέου. Θα αποκατασταθεί δηλαδή ο κύκλος διοξειδίου του άνθρακα της φύσης (Σχήμα 2.2.2).
- Οι εκπομπές διοξειδίου του θείου (SO_2) είναι μηδενικές ή πολύ χαμηλές, λόγω της πολύ χαμηλής ή μηδενικής περιεκτικότητας τους σε θείο, σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα. Περιέχουν λιγότερους αρωματικούς υδρογονάνθρακες και γενικά έχουν χαμηλότερες εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NO_x), μονοξειδίου του άνθρακα (CO), άκαυστων υδρογονανθράκων και αιθάλης (αιωρούμενα σωματίδια) από τα ορυκτά καύσιμα.
- Συμβάλλει 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.

- Συμβάλλει στη διατήρηση των φυσικών πόρων [22, 23].



Σχήμα 2.2.2: Ο κύκλος του διοξειδίου του άνθρακα. Οι μονάδες είναι γιγατόνοι άνθρακα (NASA) [24].

Τα μειονεκτήματα που συνδέονται με τη χρησιμοποίηση της βιομάζας και αφορούν, ως επί το πλείστον, δυσκολίες στην εκμετάλλευσή της, είναι τα εξής:

- Ο μεγάλος όγκος της βιομάζας και η μεγάλη περιεκτικότητά της σε υγρασία, ανά μονάδα παραγόμενης ενέργειας.
- Η δυσκολία στη συλλογή, μεταποίηση, μεταφορά και αποθήκευση της βιομάζας, έναντι των ορυκτών καυσίμων.
- Οι δαπανηρότερες εγκαταστάσεις και εξοπλισμός που απαιτούνται για την αξιοποίηση της βιομάζας, σε σχέση με τις συμβατικές πηγές ενέργειας.
- Οι κινητήρες που καίνε βιοντίζελ εκπέμπουν περισσότερα οξείδια 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 .

- 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 χρήσης των βιοκαυσίμων να τα καρπωθούν οι αναπτυγμένες 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 αναπτυγμένες 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 [23, 25, 26].

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) τη 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. (Πίνακα 2.2.3).

Πίνακα 2.2.3: Κατηγορίες Βιομάζας [3].

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.) [3].

2.2.1 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Βιομάζας

Πολλές διεργασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας ή αερίων, υγρών και στερεών καυσίμων από παρθένα και από υπολειμματική βιομάζα. Επιπρόσθετα, μπορούν να παραχθούν χημικά από βιομάζα από ένα μεγάλο εύρος διεργασιών. Το είδος βιοκαυσίμου, τα φυσικά του χαρακτηριστικά και η χημική του σύνθεση επηρεάζουν τη συνολική διεργασία χρησιμοποίησης της βιομάζας (παροχή καυσίμου, σύστημα μετατροπής, στερεά απόβλητα και αέριες εκπομπές).

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

- Το ποσοστό της υγρασίας (αντοχή κατά την αποθήκευση και απώλειες ξηρού υλικού, κατώτερη θερμογόνος δύναμη, αυτοανάφλεξη, σχεδιασμός μονάδας),
- Το ποσοστό της τέφρας (εκπομπές σκόνης, διαχείριση τέφρας, χρήση τέφρας/απόθεση, τεχνολογία καύσης),
- Το ποσοστό της πτητικής ύλης (συμπεριφορά θερμικής αποσύνθεσης),
- Η στοιχειακή σύνθεση,
- Η θερμογόνος δύναμη (χρήση καυσίμου, σχεδιασμός μονάδας),
- Η πυκνότητα (θερμική αγωγιμότητα, θερμική αποσύνθεση).

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

2.2.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Η μετατροπή της βιομάζας σε ενέργεια περιλαμβάνει μια ευρεία περιοχή διαφορετικών τύπων και πηγών βιομάζας. Πολλές από τις διαδικασίες είναι κατάλληλες είτε για την άμεση μετατροπή της βιομάζας ή για τη μετατροπή ενδιάμεσων τύπων βιομάζας. Η επιλογή της διαδικασίας που θα εφαρμοστεί εξαρτάται από την επιθυμητή μορφή ενέργειας, την ποσότητα της διαθέσιμης βιομάζας, τους περιβαλλοντικούς περιορισμούς, τις οικονομικές παραμέτρους, καθώς επίσης και από τις ειδικές συνθήκες της περιοχής.

Η βιομάζα μετατρέπεται σε :

- Ενέργεια με τη μορφή ηλεκτρισμού και θερμότητας.
- Καύσιμα μεταφοράς ή για αυτόνομη χρήση [27]

Οι μέθοδοι της ενεργειακής μετατροπής της βιομάζας είναι διάφορες. Διακρίνονται σε θερμοχημικές (ξηρές) ή σε βιοχημικές (υγρές) . Η επιλογή της μεθόδου μετατροπής προσδιορίζεται από 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 η υγρασία $< 50\%$. Στις διεργασίες αυτές περιλαμβάνονται η πυρόλυση, η απευθείας καύση και η αεριοποίηση.

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 η υγρασία $> 50\%$ [28]. Οι βιοχημικές διεργασίες αποτελούνται από την αερόβια και την αναερόβια ζύμωση.

Πυρόλυση βιομάζας

Η πυρόλυση της βιομάζας μπορεί να περιγραφεί σαν την άμεση θερμική αποσύνθεση της οργανικής μήτρας χωρίς την παρουσία οξυγόνου, με αποτέλεσμα την παραγωγή μιας σειράς από στερεά, υγρά και αέρια προϊόντα [1].

Στην πυρόλυση εφαρμόζεται έμμεση θέρμανση για τη μετατροπή της βιομάζας σε ένα μίγμα αερίων και οργανικών ατμών. Η πυρόλυση μπορεί να παράγει βιοέλαιο, το οποίο

μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του πετρελαίου, με βαθμό απόδοσης έως 70%. Τα υποπροϊόντα της πυρόλυσης που δεν αεριοποιούνται είναι γνωστά σαν εξανθράκωμα και τέφρα [27].

Η πυρόλυση της βιομάζας παράγει ένα υγρό καύσιμο, που μπορεί να μεταφερθεί και να αποθηκευτεί, 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 [28].

Τα υγρά αποτελούν εξόχως ενδιαφέρουσα επιλογή για παραγωγή ενέργειας, καθώς διαθέτουν, συγκριτικά με τα στερεά και τα αέρια, μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα και προσφέρουν πλεονεκτήματα κατά τη μεταφορά και την αποθήκευσή τους, καθώς και ευελιξία στη χρήση τους και στη δυνατότητα ενσωμάτωσης αλλαγών στα συστήματα διαχείρισής τους [1].

Απευθείας Καύση

Η πλήρης καύση της βιομάζας συνίσταται στην ταχεία χημική αντίδραση μεταξύ της βιομάζας και του οξυγόνου, στην απελευθέρωση ενέργειας και τον ταυτόχρονο σχηματισμό των τελικών προϊόντων της οξείδωσης της οργανικής ύλης, δηλαδή διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η χημική ενέργεια απελευθερώνεται συνήθως σαν ακτινοβολία και θερμική ενέργεια, η οποία είναι συνάρτηση της ενθαλπίας καύσης της βιομάζας. Σε μια ιδανική περίπτωση, η αντίδραση διεξάγεται μεταξύ στοιχειομετρικών ποσοτήτων της βιομάζας και του οξυγόνου, οι οποίες είναι διαθέσιμες, ούτως ώστε να πραγματοποιηθεί άριστη καύση, δηλαδή να καταναλωθούν πλήρως καθένα από τα αντιδρώντα και να παραχθούν μόνο διοξείδιο του άνθρακα και νερό [1].

Η βιομάζα μπορεί να καεί σε μικρής κλίμακας μοντέρνους λέβητες ατμού για σκοπούς θέρμανσης ή σε μεγαλύτερους λέβητες για την παραγωγή ηλεκτρισμού ή συμπαραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας (CHP – combined heat and power) [28].

Όλα τα είδη βιομάζας μπορούν να καούν, αλλά η καύση δεν είναι πρακτική όταν η υγρασία είναι >50%.

Κύρια πρώτη ύλη τροφοδοσίας για την άμεση καύση είναι το ξύλο (κούτσουρα, συσσωματώματα (pellets), θρυμματισμένο ξύλο) και αγροτικά και δημοτικά στερεά υπολείμματα [27].

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 είναι μια καλή επιλογή [28].

Αεριοποίηση της βιομάζας

Η αεριοποίηση της βιομάζας ορίζεται ως η ολική μετατροπή του οργανικού τμήματος του στερεού πρωτογενούς υλικού σε αέριο με θέρμανση, με την παρουσία ατμού και ενός οξειδωτικού μέσου, όπως αέρα ή οξυγόνο. Στις υψηλές θερμοκρασίες των 800-1100°C και 1000-1400°C, οι οποίες είναι αναγκαίες για αυτό τον τύπο θερμοχημικής μετατροπής, όταν χρησιμοποιούνται ατμός και οξυγόνο σαν μέσα οξείδωσης, το οργανικό τμήμα της βιομάζας αντιδρά με μια περιορισμένη ποσότητα του διαθέσιμου μέσου οξείδωσης, μετατρέπόμενο κατ' αυτό τον τρόπο σε αέριο καύσιμο, που περιέχει άνθρακα.

Η αεριοποίηση αποτελείται από μια σειρά θερμοχημικών φαινομένων, τα οποία λαμβάνουν χώρα σε τρία στάδια: (α) ξήρανση, (β) πυρόλυση και (γ) τελική αεριοποίηση-μερική οξείδωση. Από θερμοδυναμική σκοπιά, η αεριοποίηση είναι παρόμοια με την καύση, ενώ η πυρόλυση αποτελεί ένα στάδιο, το οποίο προηγείται τόσο της αεριοποίησης, όσο και της καύσης.

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.

Η αεριοποίηση γίνεται με ένα αυξανόμενο δημοφιλές μέσο διαχείρισης των δημοτικών στερεών αποβλήτων και ένα σημαντικό κομμάτι των νέων εργοστασιακών αποβλήτων που θα βασιστεί στη τεχνολογία αυτή για παραγωγή ενέργειας [28].

Αερόβια ζύμωση

Η αερόβια ζύμωση της βιομάζας σε αλκοόλη από κοινή ζύμη περιορίζεται από το γεγονός ότι οι ζυμομύκητες ουσιαστικά μπορούν να ζυμώσουν μόνο τα σάκχαρα με 6 άτομα άνθρακα (εξόζες), ενώ πολλά από τα σάκχαρα που υπάρχουν στη βιομάζα είναι πεντόζες, δηλαδή περιέχουν 5 άτομα άνθρακα. Με φυσική ζύμη, η ζύμωση περιορίζεται μόνο στη γλυκόζη, αλλά το άμυλο, καθώς και ορισμένα άλλα είδη σακχάρων, μπορούν να μετατρέπονται ενζυμικά σε γλυκόζη και συνεπώς χαρακτηρίζονται ως ζυμώσιμα.

Ωστόσο, δύο από τα κύρια συστατικά στα κυτταρικά τοιχώματα των φυτών – η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη – δημιουργούνται από ζυμώσιμα σάκχαρα. Το πρόβλημα είναι ότι είναι εν μέρει κρυσταλλικά και είναι ενσωματωμένα σε λιγνίνη, με αποτέλεσμα τα σάκχαρα τους να μην είναι προσβάσιμα.

Διαφορετικές προεπεξεργασίες, συμπεριλαμβανομένης της χρήσης αραιών οξέων, ζεστού νερού ή αμμωνίας επιτρέπουν να σπάσει αυτή η δομή, αποκρυσταλλώνουν (καταστρέφουν το κρυσταλλικό πλέγμα) την κυτταρίνη και καθιστούν τα σάκχαρα της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης προσβάσιμα για μετέπειτα ζυμώσεις. Οι διαδικασίες αυτές βρίσκονται ακόμη υπό εξέλιξη και μέχρι στιγμής χαρακτηρίζονται από υψηλό κόστος, καθώς και από το γεγονός ότι μερικά από τα παραπροϊόντα τους είναι αναστολείς της διαδικασίας ζύμωσης. Υπάρχει επίσης έρευνα σε εξέλιξη που αφορά τη γενετική τροποποίηση των μικροοργανισμών, έτσι ώστε να καταστεί η προ-επεξεργασία περιττή.

Το προϊόν από τη ζύμωση είναι μία αραιή αλκοόλη, η συγκέντρωση της οποίας πρέπει να αυξηθεί μέσω απόσταξης, προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή ποιότητα καυσίμου.

Αναερόβια ζύμωση

Αυτή είναι μια εντελώς διαφορετική διαδικασία από τη αερόβια ζύμωση και μπορεί να λειτουργήσει με ένα ευρύτερο φάσμα υποστρωμάτων. Το κύριο πλεονέκτημα είναι ότι σε αυτή τη διεργασία γίνεται χρήση της πρώτης ύλης με τη μορφή πολτού ή ιλύος, όπως η ιλύς λυμάτων ή η βιομηχανική λάσπη από ίνες, η υγρή ζωική κοπριά, τα απορρίμματα τροφίμων και άλλα συναφή υλικά που δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας με οποιονδήποτε άλλο τρόπο. Ενώ οι ζυμομύκητες είναι οι κύριοι παράγοντες της αερόβιας ζύμωσης, η αναερόβια ζύμωση πραγματοποιείται μέσα από μία πολύπλοκη και διαδοχική αλληλεπίδραση - κυρίως - βακτηρίων.

Δεδομένου ότι κατά τη διάρκεια της αναερόβιας ζύμωσης σχηματίζεται ένας μεγάλος αριθμός ενδιάμεσων προϊόντων και ότι οι μικροοργανισμοί είναι πολύ ευαίσθητοι

στο περιβάλλον διαβίωσής τους, απαιτείται πλήρης έλεγχος της διαδικασίας για να αποφευχθεί συσσώρευση των αναστολέων της διεργασίας. Θερμοκρασία, pH, περιεκτικότητα σε υδρογόνο και άλλοι παράμετροι πρέπει να βρίσκονται υπό παρακολούθηση, έτσι ώστε να εξελίσσεται η διεργασία ομαλά.

Επίσης, η διεργασία είναι πολύ ευαίσθητη σε αλλαγή της ποιότητας των πρώτων υλών. Το προϊόν από την αναερόβια ζύμωση είναι ένα μίγμα αερίων, κυρίως μεθανίου, περίπου 50 - 70%, διοξειδίου του άνθρακα κατά 30 - 45% και υδρόθειου, αμμωνίας, υδροχλωρίου και άλλων προσμίξεων. Το αέριο μπορεί να καεί σε λέβητες ή σε μηχανές εσωτερικής καύσης χωρίς αναβάθμιση – ωστόσο είναι πιο συνηθισμένο να πραγματοποιείται πρώτα η αναβάθμιση του αερίου σε ποσοστά μεθανίου άνω του 95% με προσρόφηση ή πλύση υπό πίεση.

2.3 ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

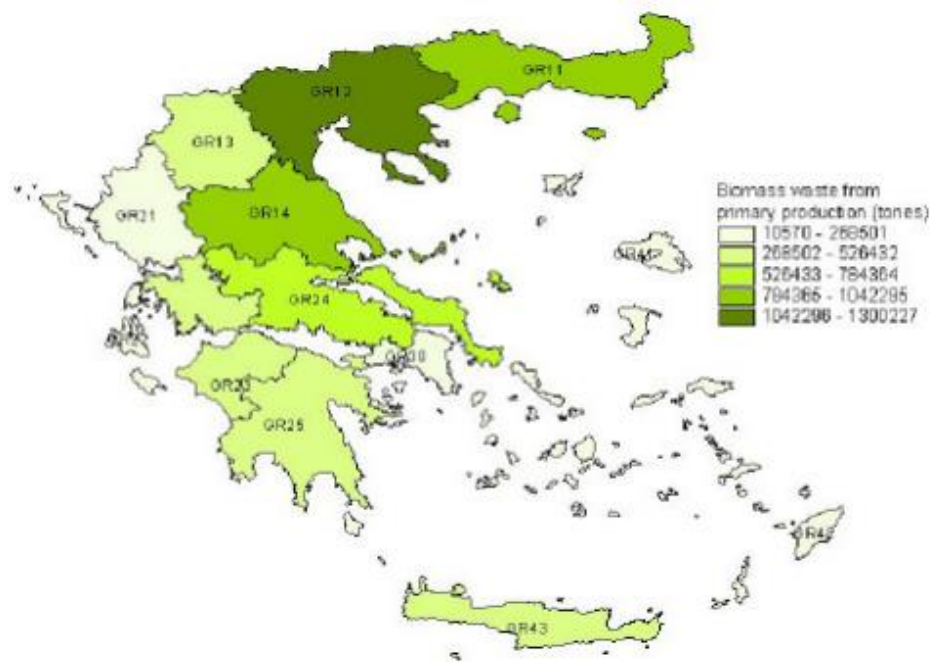
Οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας είναι υλικά που προέρχονται κυρίως από παρθένα βιομάζα, περιέχουν ενέργεια και εν τέλει απορρίπτονται. Η υπολειμματική μορφή βιομάζας παράγεται από ανθρώπινες δραστηριότητες και ορισμένα φυσικά γεγονότα. Περιλαμβάνει:

- I. Αγροτικά υπολείμματα
- II. Δασικά υπολείμματα
- III. Βιομηχανικά απόβλητα
- IV. Δημοτικά απόβλητα

Αγροτικά Υπολείμματα

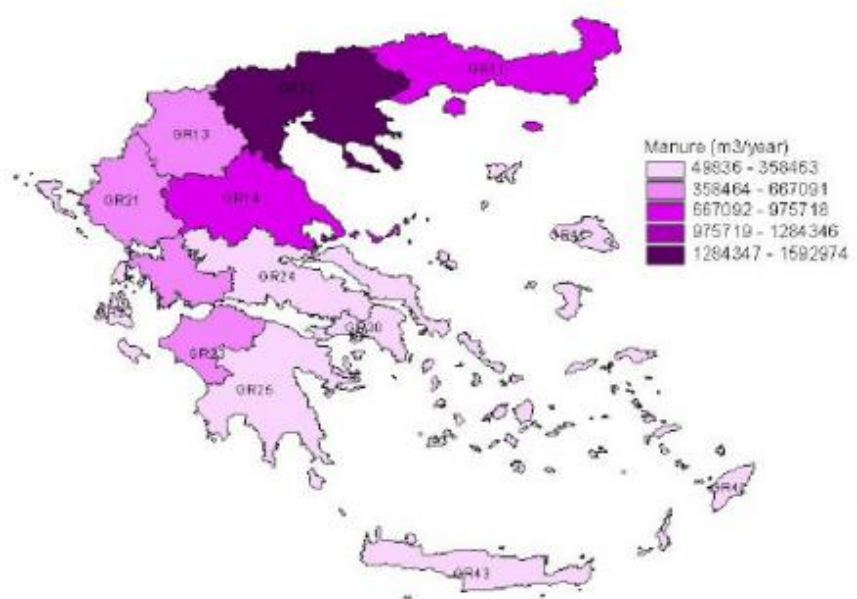
Τα αγροτικά υπολείμματα αφορούν υπολείμματα από καλλιέργειες και υπολείμματα από εκτρεφόμενα ζώα.

Τα υπολείμματα της καλλιέργειας είναι όλα τα μη βρώσιμα τμήματα των φυτών, τα οποία εγκαταλείπονται στους αγρούς μετά τη συγκομιδή και τα υπολείμματα, τα οποία δημιουργούνται στις μονάδες συσκευασίας ή απορρίπτονται κατά την επεξεργασία της σοδειάς. Στο Σχήμα 2.3.1 αναφέρεται η ετήσια παραγωγή βιομάζας πρωτογενής προέλευσης στον ελληνικό χώρο.



Σχήμα 2.3.1: Αγροτικά υπολείμματα από την πρωτογενή παραγωγή (γεωργία) [29].

Η χρησιμοποίηση κοπριάς από εκτρεφόμενα ζώα και πουλερικά ως πηγή απόβλητης βιομάζας για παραγωγή ενέργειας θα μπορούσε να βοηθήσει στη μείωση της ρύπανσης και ταυτόχρονα να ανοίξει νέες αγορές. Διαισθητικά, μεγάλοι πληθυσμοί συγκεντρωμένων ζώων θα μπορούσαν να αποτελέσουν την καλύτερη πηγή απόβλητης βιομάζας, καθώς θα μεγιστοποιούσαν την παραγωγή αποβλήτων. Στο Σχήμα 2.3.2 μπορεί να παρατηρηθεί η ετήσια παραγωγή δευτερογενούς βιομάζας στην Ελλάδα.



Σχήμα 2.3.2: Αγροτικά υπολείμματα από την δευτερογενή παραγωγή (κτηνοτροφία) [29].

Δασικά Υπολείμματα

Η εκμεταλλεύσιμη δασική έκταση στον πλανήτη αναμένεται να παραμείνει αναλλοίωτη στο μέλλον. Οι τελικές διεργασίες της υλοτόμησης και αραίωσης των δασών επιτρέπουν τη συγκομιδή των δασικών υπολειμμάτων βιομάζας, δηλαδή τις κορυφές, τα κλαδιά και τα χαμόκλαδα. Η δυναμική συγκομιδής υπολειμμάτων διαφέρει ανάλογα με το είδος και την ηλικία των δέντρων [1]. Η βιομάζα δασικής προέλευσης αντιπροσωπεύει μακροπρόθεσμα την περισσότερη σημαντική πηγή βιομάζας στην Ελλάδα. Τα δάση, τα οποία δεν σχετίζονται με κάποια βιομηχανική παραγωγή, καλύπτουν το 25% της συνολικής έκτασης της χώρας. Το δυναμικό των υπολειμμάτων υλοτομίας εκτιμάται περίπου σε 1.7 εκ. τόνους [30].

Βιομηχανικά Απόβλητα

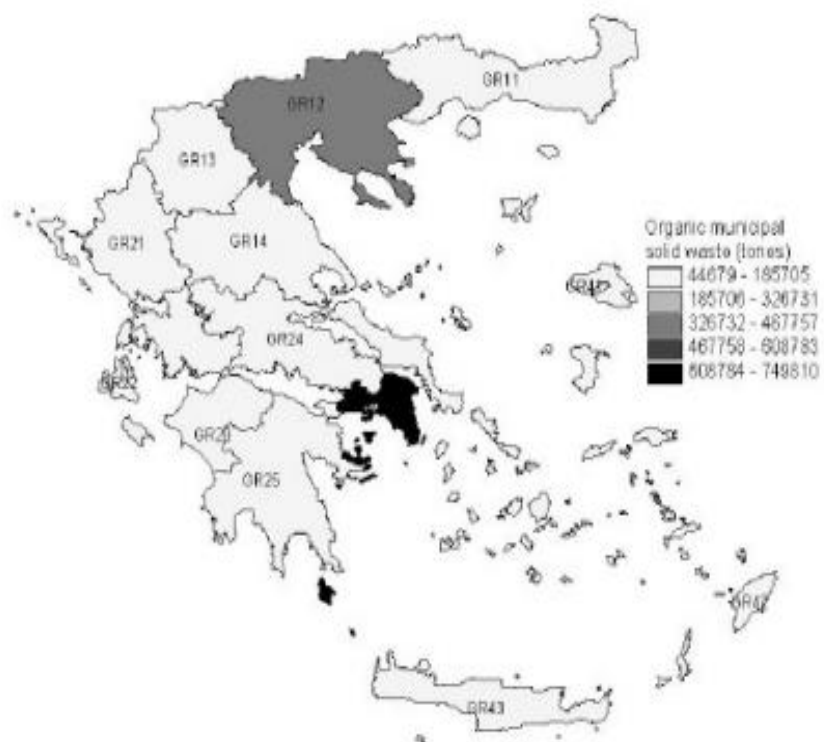
Ονομάζονται τα απόβλητα που απορρίπτονται από κτίρια και χώρους που χρησιμοποιούνται για οποιαδήποτε εμπορική ή βιομηχανική δραστηριότητα και τα οποία δεν είναι οικιακά λύματα ή όμβρια ύδατα (οδηγία 91/271/ΕΟΚ 21.05.1991). Είναι δηλαδή τα υγρά απόβλητα των βιομηχανικών ή βιοτεχνικών εγκαταστάσεων, που δημιουργούνται κατά την παραγωγική διαδικασία και μπορεί να περιέχουν υπολείμματα των υλών που χρησιμοποιούνται [31]. Στο Σχήμα 2.3.3 αναφέρεται η ετήσια παραγωγή λυμάτων στην Ελλάδα.

Δημοτικά Απόβλητα

Υπάρχουν βασικά δύο τύποι δημοτικών απορριμμάτων, τα οποία προσφέρουν την ευκαιρία για συνδυασμένη απόθεση αποβλήτων και ανάκτηση ενέργειας: τα στερεά δημοτικά απόβλητα (απορρίμματα, σκουπίδια) και τα βιο-στερεά (λύματα, λάσπη). Αυτά αποτελούν ένα τύπο ενεργειακής πηγής από βιομάζα με ξεχωριστά χαρακτηριστικά. Τα στερεά απόβλητα περιλαμβάνουν τα ιδιωτικά οικιακά απορρίμματα και τα απορρίμματα από βιομηχανικές περιοχές. Όμως, τα στερεά απόβλητα μπορούν να προέλθουν από διεργασίες βιομηχανικής παραγωγής. Τα υγρά απόβλητα αποτελούνται κυρίως από λύματα από οικιστικές και βιομηχανικές περιοχές [1]. Η ετήσια παραγωγή οργανικών δημοτικών στερεών αποβλήτων στην Ελλάδα αναφέρεται στο Σχήμα 2.3.4.



Σχήμα 2.3.3: Λύματα [29].



Σχήμα 2.3.4: Οργανικά δημοτικά στερεά απόβλητα [29].

2.3.1 Γεωργικά Υπολείμματα

Τα γεωργικά υπολείμματα παράγονται στον αγρό μετά την ετήσια συγκομιδή της σοδειάς, όπως φύλλα, στελέχη, καρποί. Σε αυτά συμπεριλαμβάνονται επίσης τα υπολείμματα τα οποία δημιουργούνται στις μονάδες συσκευασίας. Τα υπολείμματα της σοδειάς είναι συνήθως ογκώδη και η μεταφορά τους είναι δύσκολη. Κατά συνέπεια, δεν είναι πρακτικό να μεταφέρονται μακριά από το σημείο παραγωγής τους. Τα υπολείμματα είναι μόνο διαθέσιμα για ένα περιορισμένο διάστημα του έτους. Για να είναι διαθέσιμα καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, απαιτούνται εγκαταστάσεις αποθήκευσης μεγάλων διαστάσεων. Δεν είναι δυνατόν να συλλεχθούν όλα τα υπολείμματα, ενώ ορισμένα πρέπει να παραμείνουν στην γη για την αποφυγή διάβρωσης των εδαφών και κατ' αυτόν τον τρόπο να εξασφαλίσουν την μακροπρόθεσμη παραγωγικότητα. Το παγκόσμιο δυναμικό των αγροτικών υπολειμμάτων έχει εκτιμηθεί 3-4 δις τόνους ετησίως [1].

Το διαθέσιμο δυναμικό βιομάζας ζωικής προέλευσης περιλαμβάνει κυρίως απόβλητα εντατικής κτηνοτροφίας από κτηνοτροφία, 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 πουλικά εν γένει.

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.

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 ανεκμετάλλευτες ποσότητες προσφερόμενης βιομάζας.

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].

Όσον αφορά το νησί της Κρήτης, τα κύρια γεωργικά υποπροϊόντα προέρχονται από την καλλιέργεια και επεξεργασία της ελιάς, καθώς και από την παραγωγή ελαιόλαδου. Σημαντικές επίσης ποσότητες γεωργικών υπολειμμάτων παράγονται από την καλλιέργεια των αμπελώνων και την επεξεργασία των σταφυλιών για την παραγωγή κρασιού, όπως

επίσης από την καλλιέργεια των εσπεριδοειδών και την επεξεργασία τους για την παραγωγή χυμού. Τα λαχανικά, αν και καλλιεργούνται σε σχετικά μεγάλες εκτάσεις στην Κρήτη, δεν αφήνουν σημαντικές ποσότητες υπολειμμάτων [32].

2.3.2 Ενεργειακή Αξιοποίηση Υποπροϊόντων Αμπελοειδών (Αμπέλου)

Η καλλιέργεια των σταφυλιών είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη παγκοσμίως, κυρίως στις χώρες της εύκρατης ζώνης, αποτελώντας έναν δυναμικό κλάδο της οικονομίας. Το 2004 η παγκόσμια παραγωγή σταφυλιών έφτασε τα 61 εκατομμύρια τόνους, αποτελώντας τη δεύτερη σε μέγεθος παραγωγή, υπολειπόμενη κατά ένα μικρό ποσοστό της παραγωγής των πορτοκαλιών. Είναι αξιοσημείωτο ότι το 80% περίπου της παραγωγής αυτής χρησιμοποιείται για οινοποίηση [33].

Τα υπολείμματα που προκύπτουν είναι στερεής (στέμφυλα, βόστρυχοι σταφυλιών) και υγρής μορφής (ξεπλύματα από τις διεργασίες του οινοποιείου) και αντιστοιχούν περίπου στο 38% της συνολικής αρχικής ποσότητας του σταφυλιού προς οινοποίηση. Παρουσιάζουν εποχικότητα, από τα μέσα Αυγούστου μέχρι το πολύ αρχές Νοεμβρίου [34].

Ενδεικτικά, στον παρακάτω Πίνακα 2.3.1 αναφέρονται τα σύνολα φυτεμένης έκτασης (ha) αμπέλων στις περιφέρειες της Ελλάδας για τις αμπελουργικές περιόδους των ετών 2008-2012 [34]. Στην Ελλάδα, τα οινοποιεία επεξεργάζονται ανά έτος 525.000 τόνους σταφυλιών, παράγοντας περίπου 142.00 τόνους υποπροϊόντων.

Όσον αφορά την ετήσια παραγωγή σταφυλιών, ανά στρέμμα παράγεται περίπου ένας τόνος. Ένα στρέμμα αμπέλι παράγει περίπου 700 κιλά μούστο, από τα οποία περίπου 28 κιλά είναι λάσπη (στέμφυλα), 70-80 κιλά κληματίδες, ενώ τα υπόλοιπα 500-600 κιλά είναι διάφορα υπολείμματα (πχ τσάμπουρα).

Σύμφωνα με στοιχεία του ΟΑΔΥΚ (Οργανισμός Ανάπτυξης Δυτικής Κρήτης) του Νομού Χανίων, το σύνολο των εκτάσεων αμπέλου στα Χανιά κάθε χρόνο είναι περί τα 21000 στρέμματα, από τα οποία τα 17000 στρέμματα προορίζονται για οινοποίηση.

Οι οινοποιήσιμες εκτάσεις στο νομό Χανίων φτάνουν τα 17000 στρέμματα. Σύμφωνα με τα παραπάνω στοιχεία, συμπεραίνουμε ότι ετησίως στα Χανιά παράγονται περίπου 12.000 τόνοι μούστος, από τους οποίους οι 480 τόνοι είναι στέμφυλα, οι 1275 τόνοι είναι κληματίδες και οι υπόλοιποι 10240 τόνοι είναι διάφορα υπολείμματα.

Πίνακας 2.3.1: Σύνολα φυτεμένης έκτασης (ha) της Ελλάδας για τα έτη 2008-2012.

Περιφέρεια	2008-2009	2009-2010	2010-2011	2011-2012
1. ΑΝ. ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ ΘΡΑΚΗΣ	2.176,76	1.976,00	1.976,66	1.976,66
2. Κ. ΜΑΚ/ΝΙΑΣ	4.945,20	4.810,86	4.789,26	4.789,26
3. Δ. ΜΑΚ.ΝΙΑΣ	2.653,09	2.633,90	2.653,40	2.653,40
4. ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ	4.396,50	4.303,00	4.371,02	4.371,02
5. ΗΠΕΙΡΟΥ	696,09	694,36	697,36	697,36
6. ΙΟΝΙΩΝ ΝΗΣΙΩΝ	2.933,40	2.690,50	2.645,90	2.645,90
7. ΔΥΤ. ΕΛΛΑΔΑΣ	9.380,11	9.115,07	9.110,67	9.110,67
8. ΣΤΕΡ. ΕΛΛΑΔΑΣ	8.104,40	7.789,70	7.550,70	7.550,70
9. ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ	12.012,20	11.817,76	11.722,30	11.722,30
10. ΑΤΤΙΚΗΣ	7.207,80	6.994,70	6.970,20	6.970,20
11. ΒΟΡΕΙΟΥ ΑΙΓΑΙΟΥ	3.155,95	3.046,95	3.042,15	3.042,15
12. ΝΟΤΙΟΥ ΑΙΓΑΙΟΥ	4.397,50	4.162,40	4.031,27	4.031,27
13. ΚΡΗΤΗΣ	8.030,45	7.816,20	7.772,10	7.772,10
Σύνολο	70.089,45	67.851,40	67.332,99	67.332,99

Παγκοσμίως, τα περισσότερα οινοποιεία είναι μικρής κλίμακας επιχειρήσεις που είναι διάσπαρτες στην επαρχία και δε διαθέτουν τα μέσα και τις δυνατότητες να διαχειριστούν κατάλληλα τα οργανικά τους απόβλητα [33]. Η διάθεση των αποβλήτων μπορεί να γίνει απευθείας στο έδαφος, αφού υποστούν κατάλληλη επεξεργασία. Τα στερεά απόβλητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σαν πρώτη ύλη για ζωοτροφές, χαμηλής όμως θρεπτικής αξίας ή ακόμα και για την παραγωγή εδαφοβελτιωτικού [34].

Το ενδιαφέρον για τη διαχείριση των υποπροϊόντων της οινοποίησης έχει τα τελευταία χρόνια ανανεωθεί, αφού αυτά αποτελούν μια πλούσια πηγή για την ανάκτηση από αυτά βιοδραστικών μορίων υψηλής βιολογικής και οικονομικής αξίας. Η παρουσία των πολυφαινόλων σε αυτά, σε συνδυασμό με την τάση αντικατάστασης των συνθετικών χημικών με αντίστοιχα φυτικής προέλευσης, έχει ελκύσει το ενδιαφέρον της βιομηχανίας φαρμάκων, τροφίμων και καλλυντικών για την αξιοποίηση του υλικού αυτού, προς την κατεύθυνση της παραγωγής προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας [33].

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 [36, 37, 38, 39, 40, 41, 42]. Μία 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 [36, 40, 41, 42, 43, 44, 45].

Η καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη των υπολειμμάτων από καλλιέργειες αμπέλου έχει μελετηθεί ελάχιστα ως τώρα. Ως εκ τούτου, η παρούσα μελέτη αποσκοπεί στην αξιολόγηση ορισμένων από τα σημαντικότερα γεωργικά υπολείμματα των μεσογειακών χωρών, τα οποία ως καύσιμα 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

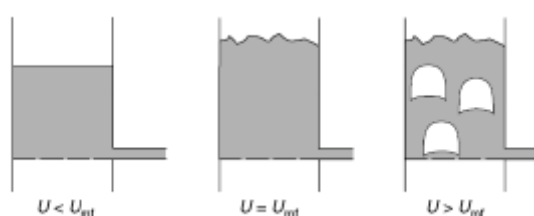
2.4.1 Βασικές Αρχές

Ρευστοποίηση καλείται η αιώρηση των στερεών σωματιδίων μίας κλίνης, η οποία οφείλεται στη ροή αερίου ρεύματος. Η έντονη ανάδευση του στερεού υλικού και η καλή επαφή μεταξύ αερίου ρεύματος και σωματιδίων δημιουργούν ένα ισοθερμοκρασιακό σύστημα με ικανοποιητική μεταφορά μάζας. Η ρευστοποιημένη κλίνη σωματιδίων είναι ιδανική για εφαρμογές όπου απαιτείται πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων, ξήρανση προϊόντος, ανάδευση στερεών ή μεταφορά θερμότητας.

Μία διάταξη ρευστοποιημένης κλίνης αποτελείται από ένα κυλινδρικό δοχείο με μία διάτρητη πλάκα στη βάση του, πληρωμένο με μία κλίνη θερμού, αδρανούς και κοκκώδους υλικού, το οποίο βρίσκεται σε αιώρηση. Τα συνηθισμένα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται για την κλίνη είναι η πυριτική άμμος και ο δολομίτης. Ο πρωτεύων αέρας καύσης εισέρχεται στον κλίβανο από κάτω, μέσω της πλάκας κατανομής αέρα και ρευστοποιεί την κλίνη. Το υλικό εμφανίζει πλέον μια μορφή που μοιάζει με υγρό που βράζει έντονα και τα σωματίδια δε διακρίνονται καθαρά σαν ανεξάρτητα σώματα. Λόγω αυτής της εμφάνισης του υλικού και ορισμένων ιδιοτήτων του ανάλογων με υγρό που βράζει, χρησιμοποιήθηκε ο όρος "ρευστοποιημένη κλίνη" (fluidized bed, FB). Το ρεύμα του αέρα πρέπει να έχει μία ελάχιστη ταχύτητα, ώστε να επιτυγχάνεται η αιώρηση των

σωματιδίων. Η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης είναι συνάρτηση του μεγέθους των κόκκων, της πυκνότητας και της πτώσης πίεσης στην κλίνη. Η ανάμιξη με στροβιλισμό του αέρα με το καύσιμο σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο ανάφλεξής του, προκαλεί την καύση.

Το Σχήμα 2.4.1 παρουσιάζει γραφικά την συμπεριφορά της κλίνης συναρτήσει της ταχύτητας. Η ταχύτητα του αερίου, που διέρχεται από τη ρευστοποιημένη κλίνη όταν αυτή είναι κενή υλικού, καλείται ελεύθερη ταχύτητα U_{mf} . 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 [47]. 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 [11].



Σχήμα 2.4.1: Βασική αρχή ρευστοποιημένης κλίνης [47].

Χρήση καυσίμου μεγαλύτερου μεγέθους προκαλεί προβλήματα στη ρευστοποίηση, ενώ με χρήση σωματιδίων μικρότερου μεγέθους αυξάνεται το ποσοστό των στερεών σωματιδίων που απομακρύνονται από το θάλαμο χωρίς να προλάβουν να καούν, συμπαρασυρόμενα από το ανοδικό ρεύμα. Ακόμα, πολύ μικρά σωματίδια μπορεί και να μην κατακρατηθούν στον κυκλώνα, οπότε να μην επανέλθουν στο θάλαμο, με άμεση συνέπεια την ατελή καύση. Κατά συνέπεια, για την ασφαλή λειτουργία της μονάδας, είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός κατάλληλου συστήματος προ-επεξεργασίας του καυσίμου, το οποίο να εξασφαλίζει τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Επιπλέον, τα μεγάλα

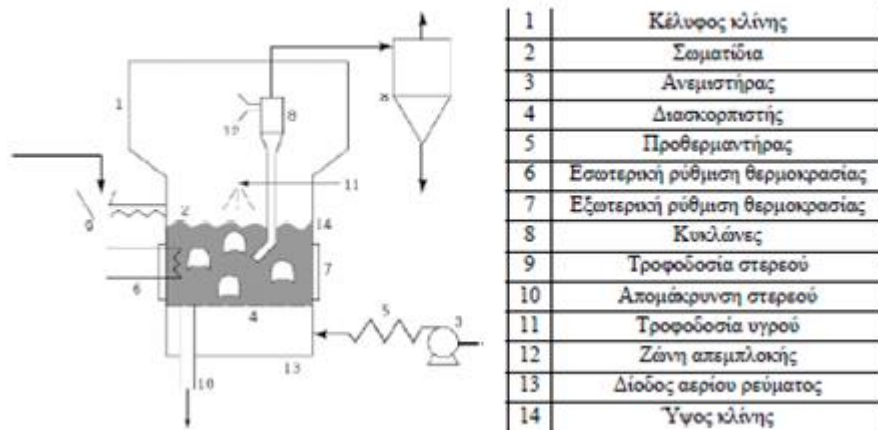
φορτία σκόνης, τα οποία συμπαρασύρονται με το απαέριο, καθιστούν αναγκαία τη χρησιμοποίηση αποδοτικών συσκευών καθίζησης σκόνης και καθαρισμού του λέβητα. Το υλικό της κλίνης χάνεται επίσης με την τέφρα, καθιστώντας αναγκαία την περιοδική προσθήκη νέου υλικού στην μονάδα.

Από το υλικό της κλίνης πραγματοποιείται μεταφορά θερμότητας στις επιφάνειες του αντιδραστήρα και στο νεοεισελθέν καύσιμο και αέρα. Η έντονη μεταφορά θερμότητας και η πολύ καλή ανάμιξη του καυσίμου, του αέρα και του υλικού κλίνης, σε συνδυασμό με τον υψηλό χρόνο παραμονής του καυσίμου στο θάλαμο καύσης, παρέχει καλές συνθήκες για πλήρη καύση με χαμηλές ανάγκες για περίσσεια αέρα. Η θερμοκρασία της καύσης έχει ομοιόμορφη κατανομή και πρέπει να παραμένει χαμηλή (συνήθως μεταξύ 800-900 °C). Οι μέσες θερμοκρασίες στο λέβητα παραμένουν κάτω από το σημείο τήξης της τέφρας, επομένως δεν εμφανίζονται τα συνηθισμένα προβλήματα επικαθίσεων των συμβατικών λεβήτων. Για τον ίδιο λόγο, η παραγωγή των NOx μειώνεται αρκετά.

Κατά συνέπεια, οι μονάδες FB συνήθως, δεν απαιτούν πρόσθετη συσκευή ή διαδικασία απονίτρωσης. Επιπλέον, η αποθείωση γίνεται συνήθως κατά τη διάρκεια της καύσης με την εισαγωγή κατάλληλου προσροφητικού υλικού στην κλίνη (ασβεστόλιθος, ασβέστης ή δολομίτης). Όμως, η διαχείριση των στερεών υπολειμμάτων πρέπει να ληφθεί υπόψη. Η προσρόφηση ενισχύεται λόγω της έντονης ανάμειξης και της συνεχούς επαφής μεταξύ των στερεών υλικών και των απαερίων. Ως εκ τούτου, η απόδοση της αποθείωσης μπορεί εύκολα να υπερβεί το 90%. Εφαρμογές σε ανακτημένα απόβλητα έδειξαν πως είναι προτιμότερη η χρήση σχετικά μικρών μονάδων κατασκευασμένων σε κοντινή απόσταση από την πηγή του καυσίμου.

Οι λέβητες ρευστοποιημένης κλίνης δεν είναι εγγενώς πιο αποτελεσματικοί από τους λέβητες κονιορτοποιημένου άνθρακα. Όμως, μία μεγάλη αλλαγή στις συνθήκες καύσης είναι το γεγονός πως επιτρέπουν τον καθαρισμό των αερίων κατά τη διάρκεια της καύσης. Η συνολική απόδοση της εγκατάστασης εξαρτάται κυρίως από τον κύκλο ατμού.

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. 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 τα σωματίδια από το ρεύμα αερίου που εξέρχεται από την κλίνη. Τα σωματίδια αυτά είναι δυνατόν να επιστραφούν στην κλίνη [5, 36].



Σχήμα 2.4.2: Εγκατάσταση ρευστοποιημένης κλίνης [46].

Τα πλεονεκτήματα της ρευστοποιημένης κλίνης 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 τη 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 Συμπεριφορά Ανόργανης Ύλης Κατά Την Καύση

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 ύλη. 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 χρησιμοποίησης 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 απαέριο 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 συμπίκνωσης σε μονάδες συμπίκνωσης 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 είτε οξείδια, είτε υδροξείδια, είτε ανθρακικά άλατα ή 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 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 της 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 τήξης 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 τα προκαλούν.

Επίδραση του καλίου

Οι βιομάζες περιέχουν κάλιο, 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 τήξης. Η συνεισφορά τους στις επικαθίσεις εξαρτάται από την πίεση εξαέρωσης τους. Όσον αφορά τη 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 στη συνέχεια πρόσκρουση στην επιφάνεια των σωληνώσεων.

Όταν το κάλιο υγροποιηθεί σε ένα σωματίδιο ιπτάμενης τέφρας, σχηματίζει ένα σωματίδιο εμπλουτισμένο σε κάλιο, συνεπώς η θερμοκρασία τήξης 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 [47].

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 στη δημιουργία επικαθίσεων. Αντίθετα, το νάτριο είναι ιδιαίτερα σημαντικό στη δημιουργία παρόμοιων φαινομένων με καύσιμη ύλη γαιάνθρακες.

Επίδραση ασβεστίου και μαγνησίου

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

Επίδραση του θείου

Γενικά, τα βιοκαύσιμα 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 τη μορφή του $CaSO_4$ λειτουργεί ως σύνδεσμος μεταξύ των σωματιδίων που είναι προσκολλημένα στις σωληνώσεις των υπερθερμαντών. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι το θείο δεν αντιδρά με αλκάλια δεσμευμένα σε πυριτικές ενώσεις [47].

Επίδραση του χλωρίου

Κατά τη 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 στο σχηματισμό επικαθίσεων. Είναι συνηθισμένο, καύσιμα με μεγάλη περιεκτικότητα σε αλκάλια και μικρή σε χλώριο να προκαλούν λιγότερα προβλήματα επικαθίσεων, σε σύγκριση με καύσιμα μέσης συγκέντρωσης αλκαλίων και μεγαλύτερη σε χλώριο.

Ο εμπλουτισμός της τέφρας σε χλώριο και θείο, καθώς και των παραγώγων τους (χλωρίδια, σουλφίδια και οξείδια), εμφανίζεται μεγαλύτερος στην υπτάμενη 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 [48].

Επίδραση του πυριτίου, υπό μορφή διοξειδίου του πυριτίου

Το SiO_2 σχηματίζει εύτηκτα μίγματα χαμηλής θερμοκρασίας τήξης, 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 [47].

Επίδραση των βαρέων μετάλλων

Η συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στην τέφρα αυξάνεται από την τέφρα στον πυθμένα της κλίνης προς την υπτάμενη 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 τη διαδικασία της καύσης. Στη συνέχεια και κατά την ψύξη του ρέοντος αερίου, τα βαρέα αυτά μέταλλα σχηματίζουν αερολύματα και συγκεντρώνονται στα σωματίδια υπτάμενης 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 [48].

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 υπτάμενης 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 στη ζώνη καθίζησης παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο [48].

Η συγκέντρωση χρωμίου (Cr), χαλκού (Cu), νικελίου (Ni), αρσενικού (As), κοβαλτίου (Co), μολυβδαινίου (Mo) και βολφραμίου (W) στην τέφρα βιομάζας έχουν σημαντική περιβαλλοντική σπουδαιότητα[48].

2.5 ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΕ ΜΟΝΑΔΕΣ ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΚΛΙΝΗΣ

Οι αέριες εκπομπές από την καύση της βιομάζας αποτελούνται από οξείδια του άνθρακα, ενώσεις του θείου και του αζώτου, αλογόνα, βαρέα μέταλλα, πτητικές οργανικές ενώσεις και υδρογονάνθρακες, διοξίνες, φουράνια και σωματίδια.

Το περισσότερο σημαντικό τελικό ενδιάμεσο προϊόν της καύσης βιομάζας σε FB είναι το CO. Ο ρύπος αυτός προέρχεται κυρίως από ατελή καύση, η οποία είναι το αποτέλεσμα χαμηλής θερμοκρασίας καύσης, μη αρκετής ανάμειξης του καυσίμου με αέρα καύσης και πολύ βραχέων χρόνων παραμονής των καυσίμων αερίων στη ζώνη καύσης. Οι μεγάλης κλίμακας εφαρμογές καύσης βιομάζας προσφέρουν συνήθως καλύτερες ευκαιρίες για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας της καύσης, από ότι οι μικρής κλίμακας εφαρμογές καύσης βιομάζας. Έτσι, τα επίπεδα εκπομπών CO, είναι συνήθως χαμηλότερα σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές καύσης βιομάζας [16].

Οι εκπομπές NO_x από εφαρμογές καύσης είναι κατά κύριο λόγο αποτέλεσμα της πλήρους οξείδωσης του αζώτου του καυσίμου, τόσο από καύση στην αέρια φάση, όσο και από καύση του εξανθρακώματος. Το κύριο εκπεμπόμενο νιτρικό οξείδιο είναι το NO, το οποίο μετατρέπεται σε NO₂ στην ατμόσφαιρα. Οι εκπομπές καυσίμου NO_x αυξάνουν όσο αυξάνει η περιεκτικότητα του καυσίμου σε άζωτο, η αναλογία περίσσειας αέρα και η θερμοκρασία καύσης [1]. Τα οξείδια του αζώτου είναι αέρια ιδιαίτερα δραστικά και παίρνουν μέρος στις αντιδράσεις οι οποίες προκαλούν τη φωτοχημική ρύπανση. Με προσθήκη του ύδατος της βροχής μετατρέπονται σε νιτρώδες και νιτρικό οξύ, συμμετέχοντας έτσι στο φαινόμενο της όξινης βροχής [50]. Τόσο το μονοξείδιο, όσο και το διοξείδιο του αζώτου είναι τοξικά αέρια.

Κατά τη διάρκεια της καύσης, τα σχηματιζόμενα NO_x (95% NO, 5% NO₂) δημιουργούνται μέσω τριών διαφορετικών διεργασιών και αντίστοιχα ονομάζονται ως "θερμικά", "άμεσα" και "καυσίμου" NO_x. Τα "θερμικά" NO_x σχηματίζονται όταν το άζωτο

αντιδρά με το οξυγόνο στην αέρια φάση σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 1300 °C. Ο σχηματισμός των θερμικών NOx είναι ανάλογος με τη θερμοκρασία. Τα "άμεσα" NOx σχηματίζονται σε φλόγες πλούσιες σε υδρογονάνθρακες από διάσπαση ελευθέρων ριζών που περιέχουν άζωτο στο μόριό τους και πρακτικά δεν εξαρτώνται από τη θερμοκρασία καύσης. Παράλληλα, τα "καυσίμου" NOx σχηματίζονται μέσω φυσικοχημικών μετασχηματισμών του αζώτου κατά τη διάρκεια της καύσης. Η παραγωγή τους είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας σε κανονικές συνθήκες καύσης [28, 29, 51].

Σε μονάδες ρευστοποιημένης κλίνης FB, η ικανότητα των σωματιδίων της κλίνης να απορροφούν τη θερμότητα υπερτερεί της ταχύτητας απελευθέρωσής της από την καύση και από ενεργειακή σκοπιά μπορούμε να θεωρήσουμε το αδρανές υλικό σαν μια μονάδα που έχει σταθερή θερμοκρασία [52], διατηρώντας με αυτό τον τρόπο χαμηλές της θερμοκρασίες της κλίνης. Καθώς, λοιπόν, η βιομάζα καίγεται ικανοποιητικά στις παραπάνω χαμηλές θερμοκρασίες, οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NOx) εμφανίζονται σημαντικά μειωμένες, λόγω του σημαντικού περιορισμού σχηματισμού θερμικών NOx. Ο σχηματισμός NO από την οξείδωση του αζώτου του καυσίμου είναι ο πιο σημαντικός μηχανισμός στις μονάδες αυτές. Επιπρόσθετα, είναι δυνατό να επιτευχθούν χαμηλά επίπεδα εκπομπών οξειδίων του αζώτου (NOx) λόγω σταδιακής παροχής αέρα, καλής ανάμιξης και χαμηλές απαιτήσεις για περίσσεια αέρα. Επιπλέον, η χρησιμοποίηση πρόσθετων υλικών (όπως π.χ. ουρίας για μείωση των NOx) λειτουργεί επιτυχώς, λόγω των καλών χαρακτηριστικών ανάμιξης. Οι χαμηλές ποσότητες περίσσειας αέρα οι οποίες είναι αναγκαίες, αυξάνουν την αποδοτικότητα της καύσης και μειώνουν τον όγκο ροής του απαερίου [13, 21].

Τα οξείδια του θείου είναι αποτέλεσμα της πλήρους οξείδωσης του θείου του καυσίμου, σχηματίζοντας κατά 95% SO₂ και κατά 5% SO₃. Τα οξείδια του θείου αποτίθενται στο έδαφος προσροφημένα σε αιωρούμενα σωματίδια ή προσροφώνται απευθείας από το έδαφος και τα φυτά. Η υγρή απόθεση μπορεί να συμβεί ίσως και χιλιόμετρα μακριά από την πηγή εκπομπής των οξειδίων του θείου. Η όξινη βροχή, η οποία σχηματίζεται κατά αυτό τον τρόπο, είναι μια μεγάλη απειλή για την ανθρώπινη υγεία και για τα χερσαία και υδάτινα οικοσυστήματα [50, 54].

Σε έναν καυστήρα ρευστοποιημένης κλίνης, η αποδόμηση (οξείδωση) του CO επιτυγχάνεται συνήθως διαμέσου των ομογενών αντιδράσεων με τις ρίζες O, OH και HO₂, ενώ οι συγκεντρώσεις NO ελαττώνονται μέσω της αναγωγής τους από CO και πτητικούς H/C, πάνω στις επιφάνειες των σωματιδίων εξανθρακώματος και με τη καταλυτική συμμετοχή πολλές φορές διαφόρων οξειδίων που υπάρχουν στις παραγόμενες τέφρες [36, 37, 49, 55].

Ένα μέρος της περιεκτικότητας του καυσίμου σε χλώριο θα εκλυθεί υπό μορφή HCl. Η κύρια ποσότητα κατακρατείται υπό μορφή αλάτων (KCl, NaCl), ενώ ίχνη εκπέμπονται ως διοξίνες και οργανικές ενώσεις του χλωρίου [56]. Οι εκπομπές HCl δύνανται να αποτελέσουν μέρος του προβλήματος των αερίων του θερμοκηπίου.

Όλα τα καύσιμα παρθένας βιομάζας περιέχουν βαρέα μέταλλα σε κάποιο βαθμό σε επίπεδο ιχνοστοιχείων (Hg, Sb, As, Cd, Cr, Co, Pb, Ni, Cu, Se). Αυτά θα παραμείνουν στην τέφρα ή θα εξατμισθούν και θα επικολληθούν στην επιφάνεια των εκπεμπόμενων σωματιδίων ή θα περιέχονται σε σωματίδια ιπτάμενης τέφρας. Τα ρυπασμένα καύσιμα βιομάζας, όπως το εμποτισμένο ή βαμμένο ξύλο, δύνανται να περιέχουν σημαντικά υψηλότερα επίπεδα βαρέων μετάλλων, όπως Cr και As. Η τοξικότητα του As και του Pb στα θηλαστικά και τα μοιραία αποτελέσματα των οργανικών ενώσεων του Pb είναι γνωστά. Το Cd και το Se είναι γνωστό ότι αποτελούν δηλητήρια για τα φυτά [57].

Όσον αφορά τους υδρογονάνθρακες, το μεθάνιο ανήκει στα αέρια του θερμοκηπίου. Οι υδρογονάνθρακες είναι ενδιάμεσες μορφές του σχηματισμού του CO, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι τα επίπεδα εκπομπών τους είναι χαμηλότερα. Οι εκπομπές μεθανίου, πτητικών οργανικών συστατικών και πολυ-αρωματικών υδρογονανθράκων είναι το αποτέλεσμα ιδιαίτερα χαμηλών θερμοκρασιών καύσης, πολύ μικρών χρόνων παραμονής ή έλλειψης διαθέσιμου οξυγόνου [1]. Οι περισσότεροι από τους εκπεμπόμενους υδρογονάνθρακες παρουσιάζουν αρνητικές επιπτώσεις από βιολογικής και παθολογικής πλευράς, καθώς οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν ικανότητα μετάλλαξης και είναι καρκινογόνοι και λόγω της κινητικότητάς τους μπορούν να μεταφερθούν άμεσα σε ποταμούς και λίμνες, απειλώντας φυτά και ζώα. Επίσης, πολλές χημικές ουσίες της πίσσας μπορούν να προκαλέσουν αναπνευστικές και μεταβολικές ασθένειες στα θηλαστικά [7].

Οι διοξίνες και τα φουράνια είναι μια ομάδα πολύ τοξικών συστατικών, η οποία μπορεί να σχηματιστεί σε πολύ μικρές ποσότητες από όλα τα καύσιμα βιομάζας τα οποία περιέχουν χλώριο. Οι εκπομπές εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες υπό τις οποίες λαμβάνει χώρα η καύση και η ψύξη των αερίων. Τα επίπεδα εκπομπών τους από εφαρμογές καύσης βιομάζας, οι οποίες χρησιμοποιούν για καύσιμο παρθένο ξύλο, είναι πολύ χαμηλότερα από τα επίπεδα κινδύνου για τη δημόσια υγεία [50, 58].

Τέλος, οι εκπομπές σωματιδίων είναι αποτέλεσμα ατελούς καύσης, λόγω πολύ χαμηλών θερμοκρασιών ή πολύ βραχέων χρόνων παραμονής ή έλλειψης διαθέσιμου οξυγόνου. Λαμβάνουν τη μορφή αιθάλης, εξανθρακώματος ή συμπυκνωμένων βαρέων υδρογονανθράκων (πίσσες) [1]. Ανάμεσα στις σωματιδιακές εκπομπές περιλαμβάνεται και

η υπτάμενη τέφρα, η οποία είναι αποτέλεσμα συμπαράσυρσης των σωματιδίων τέφρας και αλάτων (KCl, NaCl, K₂SO₄) στα απαέρια [59].

2.6 ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ ΑΠΟ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΚΑΥΣΗΣ ΣΤΕΡΕΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Η υπάρχουσα νομοθεσία, Ευρωπαϊκή και Ελληνική, όσον αφορά τις εκπομπές των αέριων ρύπων, βασίζεται σε γενικές αρχές μιας κοινής στρατηγικής για την εκτίμηση και την διαχείριση της ποιότητας του αέρα και έχει σκοπό:

- τον προσδιορισμό και καθορισμό των στόχων για την ποιότητα του αέρα του περιβάλλοντος, ώστε να αποφεύγονται, να προλαμβάνονται ή να μειώνονται οι επιβλαβείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και στο σύνολο του περιβάλλοντος
- την, βάσει κοινών μεθόδων και κριτηρίων, εκτίμηση της ποιότητας του αέρα του περιβάλλοντος
- τη συγκέντρωση κατάλληλων πληροφοριών για την ποιότητα του αέρα του περιβάλλοντος και την ενημέρωση του κοινού, κυρίως μέσω της ενημέρωσης για τα όρια συναγερμού
- τη διατήρηση της ποιότητας του αέρα του περιβάλλοντος, όταν αυτή είναι καλή και τη βελτίωση της στις άλλες περιπτώσεις [38]

Το Νοέμβριο του 2011 δόθηκε σε δημόσια διαβούλευση από το Υπουργείο Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής (ΥΠΕΚΑ) το σχέδιο Κοινής Υπουργικής Απόφασης για την άρση των περιορισμών στη χρήση σύσσωματωμάτων βιομάζας, των γνωστών pellets, για τις εγκαταστάσεις κεντρικής θέρμανσης στις περιοχές Αθήνας και Θεσσαλονίκης. Η υπουργική απόφαση «ρύθμιση θεμάτων σχετικών με τη λειτουργία των σταθερών εστιών καύσης για τη θέρμανση κτιρίων και νερού» αντικαθιστά την αντίστοιχη υπουργική απόφαση που ίσχυε από το 1993 (10315/22.03.1993 – ΦΕΚ Β'369) και άρει την απαγόρευση χρήσης βιομάζας για θέρμανση στο Λεκανοπέδιο Αττικής και στο Νομό Θεσσαλονίκης. Ταυτόχρονα, με την απόφαση αυτή καθορίζονται και τα όρια ρύπων για τα αέρια και στερεά καύσιμα. Επίσης, γίνεται σαφής αναφορά για την υποχρέωση ύπαρξης του φύλλου συντήρησης σε όλες τις εγκαταστάσεις θέρμανσης. Η υπουργική απόφαση αποτελείται από εννέα άρθρα και δύο παραρτήματα όπου, περιληπτικά περιλαμβάνουν:

Άρθρο 1 – πεδίο εφαρμογής.

Γίνεται σαφής αναφορά ότι η απόφαση αφορά τις εγκαταστάσεις κεντρικής θέρμανσης, θέρμανσης νερού ή παραγωγής ατμού, εξαιρουμένων των τοπικών θερμάνσεων.

Άρθρο 2 – επιτρεπόμενα καύσιμα.

Αναφέρεται ότι «τα μόνα επιτρεπόμενα καύσιμα είναι το πετρέλαιο θέρμανσης ή κίνησης, όπως κατά περίπτωση ορίζεται στην ισχύουσα νομοθεσία, τα αέρια καύσιμα των εκάστοτε νόμιμων τύπων προδιαγραφών, καθώς και τα καύσιμα στερεής βιομάζας (pellets, πυρηνόξυλο, woodchips κι άλλα) όπως ορίζονται στο Πρότυπο ΕΛΟΤ EN 14961 – 1.

Άρθρο 3 – ορισμοί.

Εκτός από τους ορισμούς για τύπους λεβήτων και καυστήρων, βαθμό απόδοσης και απώλεια θερμότητας καυσαερίων, καθορίζεται και το καύσιμο στερεής βιομάζας, ως το στερεό καύσιμο το οποίο παράγεται από τις κατηγορίες βιομάζας που καλύπτονται από το Πρότυπο ΕΛΟΤ EN 14961 – 1.

Άρθρο 4 – λειτουργικές απαιτήσεις.

Στο άρθρο αυτό ορίζονται οι οριακές τιμές παραμέτρων καυσαερίου λεβήτων πετρελαίου και αερίων καυσίμων, καθώς και τα ελάχιστα όρια απόδοσης και τα ανώτατα όρια εκπομπών ρύπων του προτύπου ΕΛΟΤ EN 303.05, (σύμφωνα με την κλάση 3 για τις εγκαταστάσεις θέρμανσης οι οποίες χρησιμοποιούν καύσιμα στερεής βιομάζας)

Άρθρο 5 – συντήρηση και ρύθμιση εγκαταστάσεων.

Στο άρθρο αυτό καθορίζεται η περιοδικότητα της συντήρησης και ρύθμισης των εγκαταστάσεων, από ποιους εκτελούνται αυτές οι εργασίες και γίνεται εκτενής αναφορά σε θέματα που αφορούν το φύλλο συντήρησης.

Άρθρο 7 – έλεγχος εφαρμογής.

Αναφέρεται ότι ο έλεγχος για την τήρηση των όρων και μέτρων αυτής της απόφασης γίνεται σύμφωνα με τις ισχύουσες διατάξεις από τις αρμόδιες υπηρεσίες του ΥΠΕΚΑ και των κατά τόπους Περιφερειακών Αυτοδιοικήσεων.

Άρθρο 8 – κυρώσεις.

Αναφέρεται ότι οι παραβάτες των διατάξεων της απόφασης υπόκεινται στις κυρώσεις των άρθρων 28, 29 και 30 του Ν. 1650, όπως αυτά τροποποιήθηκαν με τα άρθρα 98 παρ. 12 του Ν. 1892/1990, άρθρο 4 του Ν. 3010/2002 και άρθρο 21 του Ν. 4014/2011.

Στο τελευταίο άρθρο 9, αναφέρεται ότι από την έναρξη ισχύος αυτής της απόφασης καταργείται η 10315/22.03.1993 που δημοσιεύθηκε στο ΦΕΚ Β΄ 369.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Στην παρούσα εργασία, εξετάστηκε η καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη ξυλώδους βιομάζας. Τα καύσιμα που επιλέχθηκαν είναι τα κλαδευτικά υπολείμματα κληματίδων.

Η επιλογή του καυσίμου είχε ως στόχο την πιθανή αξιοποίηση των υπολειμμάτων κατεργασίας αμπέλων για παραγωγή ενέργειας. Το είδος της καλλιέργειας που επιλέχθηκε, το κλήμα, ανήκει στην κατηγορία των αμπελοειδών και αποτελεί χαρακτηριστικό αγροτικό προϊόν των Μεσογειακών χωρών και κατ' επέκταση της Κρήτης.

3.1.1 Προέλευση και Προετοιμασία

Η συλλογή της ξυλώδους βιομάζας πραγματοποιήθηκε σε έναν αμπελώνα του Δήμου Βάμου του Νομού Χανίων. Κατόπιν, τα δείγματα μεταφέρθηκαν και αποθηκεύτηκαν στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων του Πολυτεχνείου Κρήτης για να προετοιμαστούν για καύση.

Τα δείγματα αεροξηράνθηκαν εντός του εργαστηρίου, ακολούθησε άλεση στο 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 +850-2000 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 των δειγμάτων επιλέχθηκε με γνώμονα την ορθότερη συμπεριφορά τους κατά τη διεργασία της καύσης στη ρευστοποιημένη κλίνη.



Εικόνα 3.1.2: Μαχαιρόμυλος



Εικόνα 3.1.1: Δονούμενο σύστημα κοσκίνων

3.1.2 Ποιοτικές και Ποσοτικές Αναλύσεις Δειγμάτων

Για το χαρακτηρισμό των καυσίμων βιομάζας που μελετήθηκαν απαιτήθηκε η λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων από όλα τα υλικά, κοκκομετρίας $-425\mu\text{m}$. Κατά το χημικό χαρακτηρισμό που ακολούθησε έγινε προσεγγιστική ανάλυση σε προγραμματιζόμενους κλιβάνους υψηλών θερμοκρασιών (προσδιορισμός του ποσοστού υγρασίας, καύσιμης ύλης και τέφρας), στοιχειακή ανάλυση με αυτόματο στοιχειακό αναλυτή EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O του εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος (προσδιορισμός ποσοστών C, H, N, O, S), καθώς και υπολογισμός της θερμογόνου δύναμης με θερμιδόμετρο οβίδας τύπου AC – 350 της εταιρείας LECO.

Προσεγγιστική Ανάλυση

Ένας πιο τυπικός τρόπος κατηγοριοποίησης της οργανικής σύστασης της βιομάζας είναι η λεγόμενη προσεγγιστική ανάλυση: ο διαχωρισμός της σύστασης της βιομάζας σε πτητικά, εξανθράκωμα ή μόνιμο άνθρακα και τέφρα. Η προσεγγιστική ανάλυση δίνεται συνήθως επί ξηρού και πρέπει να μετράται σε εργαστήριο με χρήση των σχετικών Ευρωπαϊκών προτύπων (EN14774 για την υγρασία, EN 15148 για τα πτητικά, EN 14775 για την τέφρα).

➤ 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 ξηρά δείγματα καίγονται σε θερμοκρασία 560°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:

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

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, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, όπου και παρέμεινε για 10 λεπτά. Το ποσοστό των πτητικών συστατικών υπολογίστηκε για κάθε ξηρό δείγμα από την ακόλουθη σχέση:

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

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

Τα περισσότερα είδη βιομάζας έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε πτητικά εν συγκρίσει με τους άνθρακες. Σε εφαρμογές καύσης, μια μεγάλη περιεκτικότητα σε πτητικά σημαίνει ότι το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας του καυσίμου ελευθερώνεται γρήγορα στην αέρια φάση. Έτσι, ο θάλαμος καύσης πρέπει να σχετίζεται καταλλήλως, ώστε να εξασφαλίζει την πλήρη καύση των αερίων αυτών.

➤ Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα

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

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

Συνήθως, για την πραγματοποίηση της ανάλυσης χρησιμοποιούνται ελεγχόμενοι εργαστηριακοί φούρνοι ή εξειδικευμένος εξοπλισμός, όπως στοιχειακοί αναλυτές.

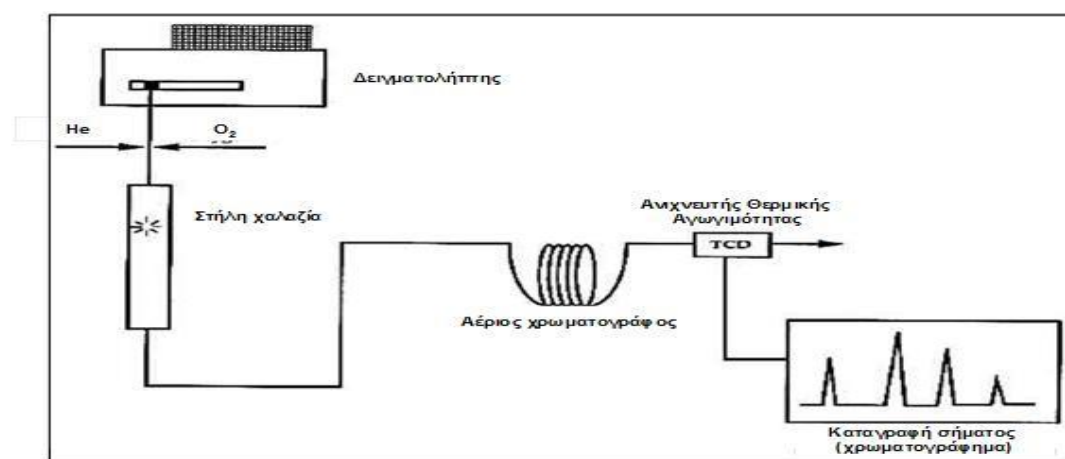
Στοιχειακή ανάλυση

Η στοιχειακή ή άμεση ανάλυση είναι ο δεύτερος τυπικός τρόπος μέτρησης των στοιχείων που αποτελούν την οργανική φάση των καυσίμων. Αντί της ομαδοποίησης συστατικών βάσει της χημικής τους δομής ή της συμπεριφοράς τους στην καύση, η στοιχειακή ανάλυση παρουσιάζει άμεσα τα κύρια στοιχεία που βρίσκονται στο οργανικό μέρος της βιομάζας. Η στοιχειακή ανάλυση αναφέρεται επίσης και ως ανάλυση CHNS από τα σύμβολα των συχνότερα μετρούμενων στοιχείων. Η διαδικασία της στοιχειακής ανάλυσης πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα EN15104 και EN15289.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων C, H, N, S, O πραγματοποιήθηκε με χρήση του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O του εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος. Ο

στοιχειακός αναλυτής έχει τη δυνατότητα προσδιορισμού των ανωτέρω στοιχείων σε στερεά και υγρά δείγματα. Στην περίπτωση μας η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε στερεά δείγματα.

Ο αναλυτής, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.1.1, αποτελείται από αναλυτικό ζυγό τύπου XP6 και αυτόματο δειγματολήπτη τύπου MAS 200R συνδεδεμένο με στήλη χαλαζία. Η στήλη χαλαζία βρίσκεται σε φούρνο θερμοκρασίας 900°C με σταθερή ροή ηλίου (He) και είναι συνδεδεμένη με αέριο χρωματογράφο. Τέλος ο χρωματογράφος, συνδέεται με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Ο αναλυτής λειτουργεί στα 220 V και 50 Hz.



Σχήμα 3.1.1 : Διάταξη λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή

Κάθε ένα από τα δείγματα απαλλαγμένο από υγρασία, ζυγίστηκε και αντιπροσωπευτική ποσότητα της τάξης περίπου των 10 mg τοποθετήθηκε σε κάψα κασσίτερου και εν συνεχεία στο δειγματολήπτη. Η αρχή λειτουργίας του αναλυτή βασίζεται στην αρχή της δυναμικής ανάφλεξης/καύσης του δείγματος με εισαγωγή οξυγόνου. Με την έναρξη της ανάλυσης, ξεκίνησε ροή οξυγόνου στη στήλη χαλαζία και μερικά δευτερόλεπτα μετά, η κάψα κασσίτερου έπεσε στη στήλη, όπου βρέθηκε σε ένα ισχυρά οξειδωτικό περιβάλλον, κατάλληλο για την πλήρη καύση του δείγματος. Η εξώθερμη αντίδραση του κασσίτερου με το οξυγόνο ανέβασε τη θερμοκρασία στους 1800°C, όπου σε αυτή την υψηλή θερμοκρασία το δείγμα κάηκε και όλα τα στοιχεία πέρασαν στην αέρια φάση. Το ήλιο ήταν το μέσο μεταφοράς των αερίων της καύσης από τη στήλη χαλαζία προς τον αέριο χρωματογράφο, περνώντας προηγουμένως από καταλυτική στήλη με σκοπό την αναγωγή των NO_x και SO₃ που τυχόν σχηματίστηκαν, σε N₂ και SO₂. Τα προκύπτοντα τέσσερα συστατικά της καύσης (N₂, CO₂, H₂O και SO₂) διαχωρίστηκαν στο χρωματογράφο και στη συνέχεια ανιχνεύτηκαν από τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Ο ανιχνευτής παρείχε ηλεκτρικά σήματα τα οποία δέχθηκαν επεξεργασία από κατάλληλο λογισμικό,

υπολογίζοντας τελικά τα ποσοστά επί τοις εκατό αζώτου, άνθρακα, υδρογόνου και θείου που περιέχονταν στα προς εξέταση δείγματα (ποσοστά επί ξηρού δείγματος).

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.

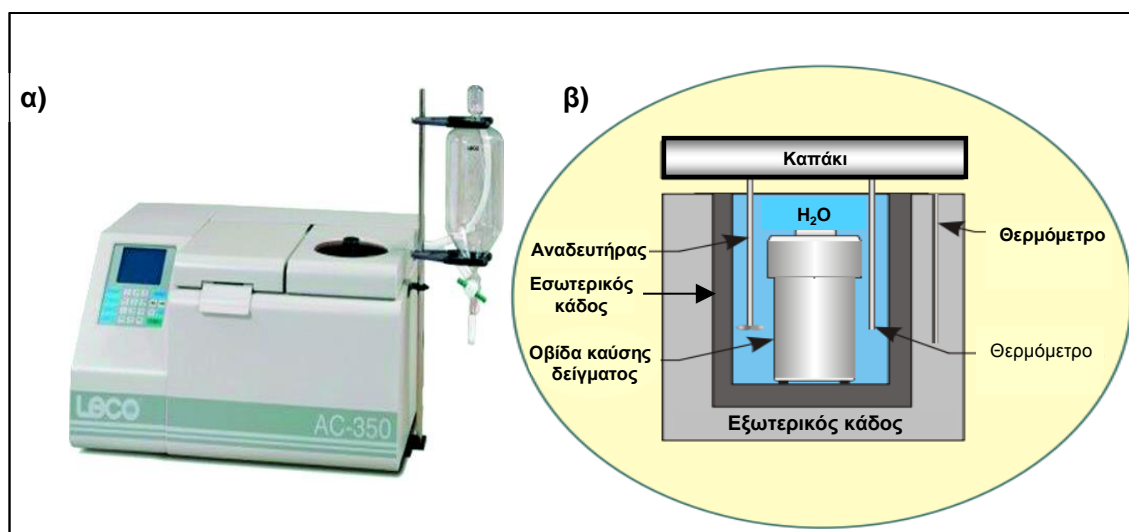
Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης

Η διαδικασία του προσδιορισμού της θερμογόνου δύναμης πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN14918. Σκοπός αυτού του προτύπου είναι να ορίσει μια μέθοδο για τον προσδιορισμό της θερμογόνου ικανότητας των στερεών βιοκαυσίμων υπό σταθερό όγκο και σε θερμοκρασία αναφοράς 25 °C σε θερμιδόμετρο βόμβας, βαθμονομημένο από την καύση πιστοποιημένου δείγματος βενζοϊκού οξέος.

Ο προσδιορισμός της θερμογόνου δύναμης σε όλα τα δείγματα έγινε με τη βοήθεια του αυτόματου θερμιδόμετρου τύπου AC-350, της εταιρίας Leco (Εικόνα 3.1.4.α), στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Το θερμιδόμετρο τύπου οβίδας αποτελείται πρωταρχικά από την οβίδα, που είναι κατασκευασμένη από χάλυβα υψηλής θερμικής αγωγιμότητας. Στο εσωτερικό της οβίδας λαμβάνει χώρα η καύση μέσα σε ένα μεταλλικό δοχείο, την κάψα, η οποία στηρίζεται σε μια μεταλλική στεφάνη. Για την έναυση χρησιμοποιείται πολύ λεπτό σύρμα βολφραμίου, του οποίου τα δυο άκρα συνδέονται με πηγή συνεχούς ρεύματος και το υπόλοιπο είναι βυθισμένο στο δείγμα. Η οβίδα ασφαλίζει με ένα καπάκι περικόχλιο, στο οποίο είναι προσαρμοσμένη μια αντεπίστροφη βαλβίδα. Εξωτερικά της οβίδας έχει προστεθεί απεσταγμένο νερό, με σκοπό τον περιορισμό στο ελάχιστο της ανταλλαγής θερμότητας με το περιβάλλον, εξαιτίας της μεγάλης θερμοχωρητικότητας του. Το νερό προστίθεται σε κάδο με χοντρά αδιαβατικά τοιχώματα. Εξωτερικά του κάδου τοποθετείται δεύτερος μεγαλύτερος κάδος με τοιχώματα όμοια του πρώτου, ώστε να καταστεί αδύνατη η ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον. Στη διάταξη μέτρησης χρησιμοποιείται αναδευτήρας που παίρνει κίνηση από έναν ηλεκτροκινητήρα εναλλασσόμενου ρεύματος, εκτελεί παλινδρομικές κινήσεις και έχει ως στόχο την ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας του νερού εξωτερικά της οβίδας. Για τη μέτρηση αυτής της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται

θερμόμετρο ακρίβειας δεύτερου δεκαδικού ψηφίου. Όλη η διάταξη μέτρησης κλείνει εξωτερικά με ένα καπάκι, στο οποίο είναι στερεωμένος τόσο ο αναδευτήρας, όσο και ο ηλεκτροκινητήρας. Τα διάφορα τμήματα του θερμιδόμετρου απεικονίζονται στην Εικόνα 3.1.4.β.



Εικόνα 3.1.4: α) Αυτόματο θερμιδόμετρο AC – 350, της εταιρίας Leco, β) Διάταξη λειτουργίας θερμιδόμετρου

Αφού πρώτα έγινε βαθμονόμηση του θερμιδόμετρου, αντιπροσωπευτική ποσότητα από κάθε δείγμα, της τάξης των 0.5 g, τοποθετήθηκε στην οβίδα, η οποία στη συνέχεια βυθίστηκε στο νερό, στο εσωτερικό του θερμιδόμετρου. Ακολούθησε καύση του δείγματος σε περιβάλλον καθαρού οξυγόνου και υψηλής πίεσης. Μετρήσεις της θερμοκρασίας του νερού που περιέβαλε την οβίδα πραγματοποιούνταν κάθε έξι λεπτά με το ηλεκτρικό θερμόμετρο, ενώ είχε προηγηθεί και μέτρηση αυτής πριν την έναρξη της καύσης. Η επίδραση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος υπολογίστηκε και τα αποτελέσματα διορθώθηκαν σύμφωνα με αυτή. Ακόμα, έγινε 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:

$$A.Θ.Δ.φυσ = A.Θ.Δξηρ * (1-Wφ) \quad (3.6)$$

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

Όπου $A' = [9Y + Wφ] * 2509 \text{ (kJ/kg)}$

$Y = \% \text{ κ.β. περιεκτικότητα του δείγματος σε υδρογόνο (στοιχ. ανάλυση)}$

2509: η θερμότητα εξαέρωσης του νερού σε ατμοσφαιρική πίεση.

Υπενθυμίζεται ότι η ανώτερη θερμογόνος δύναμη (ΑΘΔ) περιλαμβάνει την ανάκτηση της ενθαλπίας ατμοποίησης της υγρασίας στα καυσαέρια μέσω της ψύξης τους στους 25 °C, ενώ για την κατώτερη θερμογόνος δύναμη (ΚΘΔ) η υγρασία παραμένει στην αέρια φάση και η ενέργεια καυσίμου που λαμβάνεται είναι μικρότερη.

3.1.3 Το Αδρανές Υλικό

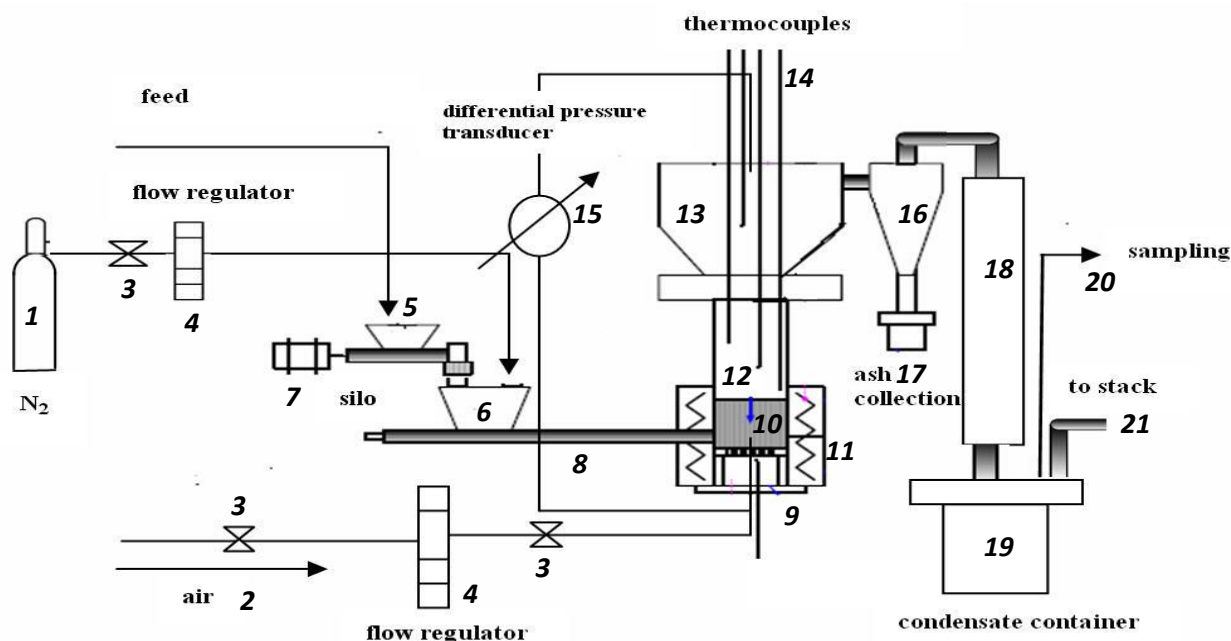
Χρησιμοποιήθηκε Na-ούχος άστριος, πυκνότητας $\rho_s = 2670 \text{ kg/m}^3$ και μέσης διαμέτρου κόκκων $d_s = 421 \mu\text{m}$, στον οποίο πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) και η σύσταση των ορυκτών από τα οποία αποτελείται είναι: $\text{SiO}_2 = 67.7\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20.3\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.05\%$, $\text{CaO} = 0.5\%$, $\text{MgO} = 0.05\%$, $\text{TiO}_2 = 0.05\%$, $\text{Na}_2\text{O} = 11.2\%$ και $\text{K}_2\text{O} = 0.15\%$. Για την επίτευξη της κατάλληλης κοκκομετρίας, χρησιμοποιήθηκε ένας σφαιρόμυλος για τη λειοτρίβηση του υλικού και κατόπιν μια συσκευή δονούμενων κόσκινων.

Με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης, προκύπτει ότι το αδρανές υλικό αποτελείται κατά κύριο λόγο από πυριτικά και αργιλικά άλατα, ενώ η περιεκτικότητά του σε ασβέστιο είναι αμελητέα, που σημαίνει ότι ο άστριος δεν επιτρέπει την πραγματοποίηση φυσικής αποθείωσης των καυσαερίων. Το γεγονός αυτό επιτρέπει την αναλλοίωτη διατήρησή του κατά τη διάρκεια της καύσης. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν περίπου 1000 g άστριου για την πλήρωση της κλίνης.

3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΥΣΗΣ

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

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από 5 μέρη (Σχήμα 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 το διασκορπιστή του αέρα ρευστοποίησης. Ο τροφοδοτικός κοχλίας περιστρέφεται πιο γρήγορα από το 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 κοχλία. 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 καυσασερίων.

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 cm και ύψους 150 cm, και ένα κωνικό τμήμα 50 cm στο επάνω μέρος. Σε ύψος 50 cm 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 6 θερμοστοιχεία Ni/Cr-Ni, τύπου K, εσωτερικά του πυρήνα του αντιδραστήρα και μέσω ενός ενσωματωμένου στις αντιστάσεις θερμοστοιχείου. Τα ύψη των θερμοστοιχείων, με απόσταση μετρούμενη από τον διασκορπιστή, είναι 3cm, 8cm, 15cm, 25cm, 45cm και τέλος το υψηλότερο θερμοστοιχείο ορίζεται σε ύψος 25cm κάτω από το ανώτατο όριο του μέσου κωνικού τμήματος του αντιδραστήρα.

Σύστημα Συλλογής Ιπτάμενης Τέφρας

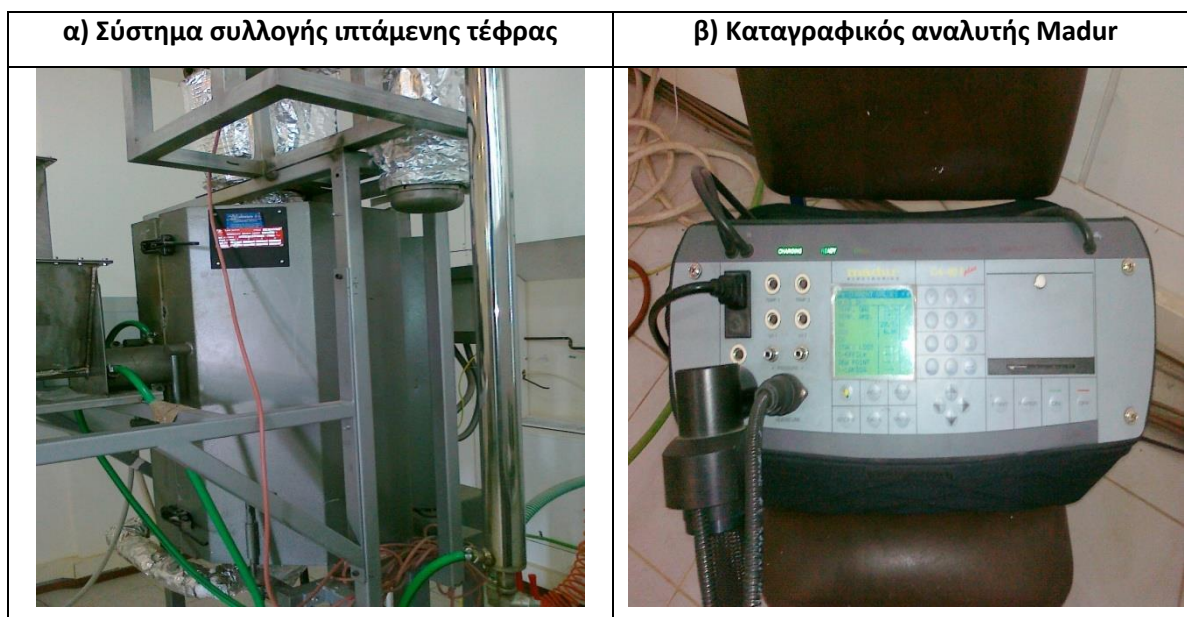
Το καυσαέριο από την κλίνη σωματιδίων οδηγείται μέσω σωληνώσεων σε έναν κυκλώνα, προκειμένου να απομακρυνθεί η ιπτάμενη τέφρα από την καύση, καθώς και άλλα σωματίδια (άκαυστα ή αδρανές). Η τέφρα που δεσμεύεται συλλέγεται σε δοχείο που έχει προσαρμοστεί στο κάτω μέρος του κυκλώνα.

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 βάνες 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 οξείδια 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

Τα θερμοστοιχεία τύπου K τα οποία έχουν εγκατασταθεί σε διάφορα σημεία της εγκατάστασης ρευστοποιημένης κλίνης, παρέχουν συνεχώς ενδείξεις θερμοκρασίας με ακρίβεια $\pm 5^{\circ}\text{C}$. 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 Καθορισμός Υδροδυναμικών Χαρακτηριστικών Ρευστοποίησης

Οι παράμετροι λειτουργίας της ρευστοποιημένης κλίνης αναφέρονται στις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα και στα χαρακτηριστικά του αδρανούς και του καυσίμου που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν.

Πιο συγκεκριμένα, οι παράμετροι λειτουργίας που θα αναλυθούν παρακάτω στο κεφάλαιο και αφορούν την παρούσα μελέτη είναι:

- I. Θερμοκρασία λειτουργίας
- II. Είδος, ποσότητα και κοκκομετρία αδρανούς

- III. Είδος, ποσότητα και κοκκομετρία καυσίμου
- IV. Ελάχιστο πορώδες της κλίνης του αδρανούς
- V. Ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης
- VI. Υπολογισμός του στοιχειομετρικού για την καύση αέρα

Από τις παραμέτρους λειτουργίας η θερμοκρασία λειτουργίας, η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης και ο υπολογισμός του στοιχειομετρικού για την καύση αέρα αφορούν στη λειτουργία του αντιδραστήρα.

I. 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.

II. Είδος, ποσότητα και κοκκομετρία αδρανούς

Οι τρεις αυτές παράμετροι του αδρανούς υλικού της κλίνης προσδιορίστηκαν πειραματικά. Η ποσότητα και η κοκκομετρία του νατρίου 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 την καύση τέφρας. Έτσι χρησιμοποιήθηκαν 1000 g άστριου κοκκομετρίας 355μm – 500μm.

III. Είδος, ποσότητα και κοκκομετρία καυσίμου

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο υποκεφάλαιο, το καύσιμο που μελετήθηκαν στην εργασία ήταν κλαδοδέματα κληματίδων. Η τροφοδοσία ορίστηκε σε 10-12 g/min. 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.

IV. 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 1000 g, οπότε:

$$V_{\text{στερεών}} = \frac{m_{\text{στερεών}}}{\rho_{\text{στερεών}}} = \frac{1 \text{ kg}}{2670 \text{ kg/m}^3} = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \quad (3.9)$$

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 20 cm. Εφόσον, η διάμετρος βάσης του κυλίνδρου του αντιδραστήρα είναι 7cm, ο όγκος, τον οποίο καταλαμβάνει στον αντιδραστήρα το αδρανές υλικό υπολογίζεται ως εξής:

$$V_{\text{ολικό}} = \pi * \frac{d^2}{4} * h = 3,14 * \frac{0,07^2 \text{ m}^2}{4} * 0,2 \text{ m} = 9,8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \quad (3.10)$$



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 $\epsilon = 0,62$ ή 62%.

V. 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

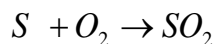
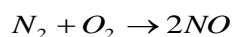
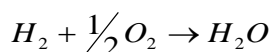
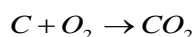
(m/s), η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης προσδιορίζεται ως η ταχύτητα στην οποία συμβαίνει αλλαγή κλίσης της ευθείας του διαγράμματος.

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.

Η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης που προκύπτει πειραματικά αντιστοιχεί σε $u_{\min}=0,164$ m/s.

VI. Υπολογισμός του στοιχειομετρικά απαιτούμενου για την καύση αέρα

Ο υπολογισμός του απαιτούμενου αέρα για την 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 χημική ένωση περιέχεται σε αναλογία μάζας $\gamma_i = \text{kg}_{\text{ισοστατικού}} / \text{kg}_{\text{καυσίμου}}$, δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις [39]:

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

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

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

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	
	μ_{O_2} (kg/kg)	ν_{O_2} (m_n^3/kg)	μ_{LoT} (kg/kg)	ν_{LoT} (m_n^3/kg)
C	$2.6642 \cdot \gamma_c$	$1.864 \cdot \gamma_c$	$11.4807 \cdot \gamma_c$	$8.8766 \cdot \gamma_c$
H ₂	$7.9365 \cdot \gamma_{H_2}$	$5.5531 \cdot \gamma_{H_2}$	$34.2002 \cdot \gamma_{H_2}$	$26.4433 \cdot \gamma_{H_2}$
O ₂	$-\gamma_{O_2}$	$-0.6997 \cdot \gamma_{O_2}$	$-4.3092 \cdot \gamma_{O_2}$	$-3.3319 \cdot \gamma_{O_2}$
N	$1.1422 \cdot \gamma_N$	$0.7991 \cdot \gamma_N$	$4.920 \cdot \gamma_N$	$3.8052 \cdot \gamma_N$
S	$0.9979 \cdot \gamma_S$	$0.6982 \cdot \gamma_S$	$4.3002 \cdot \gamma_S$	$3.3248 \cdot \gamma_S$

Σημείωση: Ο δείκτης 'L' υποδηλώνει τον αέρα, ο δείκτης 'ο' 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 η απαιτούμενη ογκομετρική παροχή του αέρα (χωρίς υγρασία) για την καύση ενός κιλού καυσίμου είναι $4.41 m^3/h$.

3.3.2 Καθορισμός Απωλειών Θερμότητας και Απόδοση Καύσης

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 υπτάμενης τέφρας, L_{FA} (%), και της τέφρας πυθμένα, L_{BA} (%), αντίστοιχα.

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:

$$L_{CO} = \frac{CO}{CO_2 + CO} (\%) \quad (3.15)$$

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 Πειραματική Διαδικασία

Κατά την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας, πραγματοποιείται το άδειασμα του αντιδραστήρα και των σιλό, η αφαίρεση και ο καθαρισμός του διασκορπιστή, καθώς και ο καθαρισμός του δοχείου της τέφρας, προκειμένου να διασφαλιστεί η καθαρότητα των παραγόμενων τεφρών.

Αφαιρείται η συνολική ποσότητα του αδρανούς υλικού της κλίνης από προηγούμενα πειράματα. Κατόπιν, αφού ληφθεί δείγμα για ανάλυση, το υλικό κοσκινίζεται για να αφαιρεθούν τα άκαυστα υλικά, να ανακτηθεί η ποσότητα σύμφωνα με την επιθυμητή κοκκομετρία και συμπληρώνεται ποσότητα αδρανούς υλικού της ίδιας κοκκομετρίας, μέχρις ότου συμπληρωθεί η ποσότητα των 1000g.

Εν συνεχεία γίνεται προσεκτικός καθαρισμός του αντιδραστήρα με πεπιεσμένο αέρα που διοχετεύεται από το πάνω μέρος του κωνικού τμήματος και από τη μέση του κυλινδρικού τμήματος του αντιδραστήρα. Κατόπιν, ελέγχονται τα θερμοστοιχεία ώστε να βρίσκονται στις προκαθορισμένες θέσεις και γίνεται το κλείσιμο και η συναρμολόγηση του αντιδραστήρα.

Το δείγμα ξηραίνεται στους 80°C για 24 ώρες προτού εισέλθει στον καυστήρα. Τέλος, γίνεται βαθμονόμηση παροχής υλικού τροφοδοσίας στο πρώτο σιλό και επικάλυψη των σωληνώσεων με κεραμοβάμβακα για την ελαχιστοποίηση των απωλειών θερμότητας.

Οι παραπάνω ενέργειες πραγματοποιούνται για την εξασφάλιση της ακρίβειας των πειραμάτων.

Μεθοδολογία Διεξαγωγής Πειραμάτων

Για την πραγματοποίηση του πειράματος επιλέχθηκαν δύο ανεξάρτητες μεταβλητές:

- Η παροχή καυσίμου τροφοδοσίας
- Ο λόγος περίσσειας αέρα.

Η παροχή καυσίμου ρυθμιζόταν σε 10 ή 12 g/min ενώ ο λόγος λ της περίσσειας αέρα κυμαινόταν μεταξύ των τιμών 1,3 και 1,7.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ρευστοποίησης είναι η εξής: 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 κοχλίου. 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.

Μετά τη συμπλήρωση 15 λεπτών από την έναρξη του πειράματος, η λειτουργία του καυστήρα θεωρείται ότι 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.

Με τη συμπλήρωση της προβλεπόμενης διάρκειας πειράματος, 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.

Η συνεχής καταγραφή των εκπομπών πραγματοποιείται μέσω του συστήματος καταγραφής στο σύνολο της διάρκειας του πειράματος. Με το πέρας του πειράματος τα δεδομένα αποθηκεύονται σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή με τη μορφή αρχείων excel.

3.4 ΠΟΙΟΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΤΕΦΡΩΝ

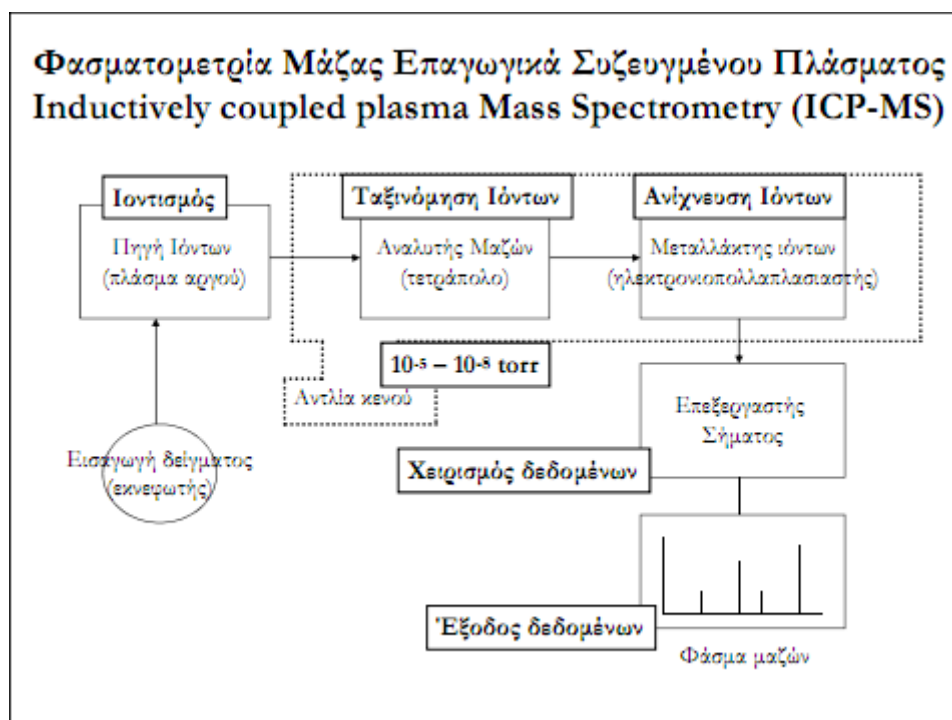
Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP – MS)

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, της Σχολής 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 HNO₃ 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 δε 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)
Na	40.95
Mg	63.68
Al	0.01
K	17.17
Ca	1.63
Fe	0.03

Στοιχείο	Όριο ανίχνευσης (ppb)
Mn	0.41
Cu	41.85
Zn	6.37
As	1.18
Se	56.48
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.

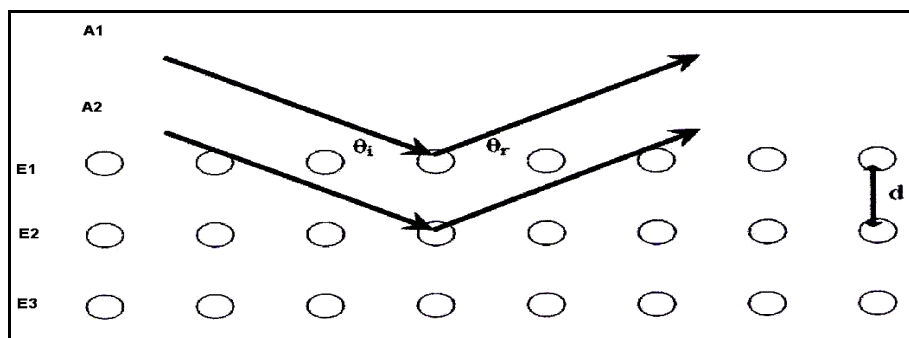
Ορυκτολογική Ανάλυση

Η ορυκτολογική ανάλυση των τεφρών πραγματοποιήθηκε με χρήση του συστήματος αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD), τύπου D-8 Advance, της εταιρίας Bruker (Εικόνα 3.4.1), στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.



Εικόνα 3.4.1: Περιθλασίμετρο D – 8 Advance, της εταιρίας Bruker

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X, είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος προσδιορισμού των κρυσταλλικών φάσεων των ορυκτών του δείγματος. Με τον προσδιορισμό αυτό εξετάστηκε η συμβολή της θερμοκρασίας στο σχηματισμό των κρυσταλλικών αυτών φάσεων. Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων -X βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους. Το φαινόμενο αυτό ερμήνευσε ο Bragg, σύμφωνα με τον οποίο περίθλαση είναι η ανάκλαση των ακτίνων -X, οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία στα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου. Έστω ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων, τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση, d (Σχήμα 3.4.2).



Σχήμα 3.4.2: Ανάκλαση ακτίνων-X (A1, A2) στα πλεγματικά επίπεδα (E1, E2, E3) ενός κρυστάλλου, τα οποία απέχουν μεταξύ τους απόσταση d [60].

Σύμφωνα με τον Bragg ισχύει ότι:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta\mu\theta \quad (3.17)$$

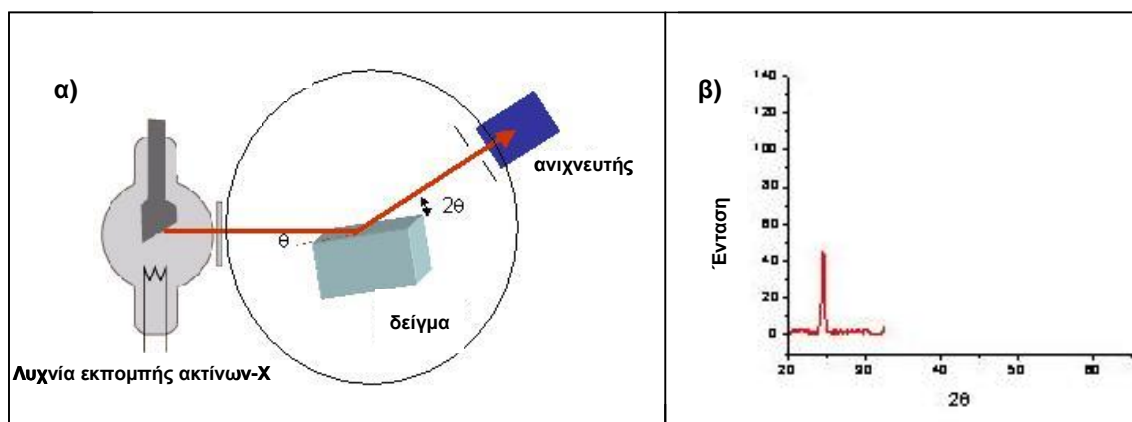
όπου n ακέραιος αριθμός για τον οποίο η περίθλαση των ακτίνων είναι συμφασική, λ το μήκος κύματος των ακτίνων και θ η γωνία πρόσπτωσης ή ανάκλασης των ακτίνων X σε σχέση με τα κρυσταλλικά επίπεδα [60]. Η γωνία μεταξύ αρχικής και περιθλασμένης δέσμης (2θ) για την οποία η περίθλαση των ακτίνων είναι συμφασική, δίνει την ανάκλαση με τη μέγιστη ένταση και αποκαλείται γωνία Bragg.

Με τη μέθοδο του περιθλασιμέτρου ακτίνων - X ., η οποία τυγχάνει ευρείας εφαρμογής, καθίσταται δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών, όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων - X που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Οι βασικές μονάδες του περιθλασίμετρου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4.2.α, είναι η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, η λυχνία χαλκού εκπομπής ακτίνων X , το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής ακτίνων X με φίλτρο Ni της εταιρίας Lynxeye και η μονάδα μικροϋπολογιστή για την καθοδήγηση του συστήματος και αξιολόγηση των καταγραφών. Το όργανο λειτούργησε με τάση 35 kV, ένταση 35 mA και ταχύτητα γωνιομέτρου $0,1^\circ / \text{sec}$. Η προτετοιμασία των δειγμάτων περιέλαβε τη λειοτρίβηση κάθε τέφρας σε αχάτη και τοποθέτηση της σκόνης του δείγματος 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 βρισκόταν σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διέγραφε ο απαριθμητής ακτίνων X και μάλιστα έτσι ώστε το επίπεδο της επιφάνειας του δείγματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου. Ο απαριθμητής περιστρεφόταν με σταθερή γωνιακή ταχύτητα $2\theta/\text{min}$ και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα θ/min , ούτως ώστε, με τη σύγχρονη αυτή μετατόπιση, ο απαριθμητής σχημάτιζε την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος, όπως και το σημείο εξόδου των ακτίνων X . Δέσμη ακτίνων X κατευθύνθηκε στο δείγμα, όπου οι ακτίνες υπέστησαν περίθλαση. Κατά την περιστροφή του δείγματος ως προς τη δέσμη των ακτίνων, μόνο σε ορισμένες γωνίες (2θ) προέκυψε συμφασική ανάκλαση των ακτίνων από την επιφάνειά του και για κάθε τέτοια γωνία ο απαριθμητής κατέγραψε την ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας (Σχήμα 3.4.2.β).

Με εφαρμογή της εξίσωσης του Bragg για σταθερό μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (μονοχρωματική ακτινοβολία) και μετρούμενη γωνία θ , προσδιορίστηκαν οι αποστάσεις d που χαρακτήριζαν τα πλεγματικά επίπεδα στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι ανακλάσεις. Με τη βοήθεια βιβλιογραφικών πινάκων αναφοράς και

χρήση του λογισμικού EVA programme, έγινε αντιστοίχιση των d στα κατάλληλα ορυκτά κι έτσι προσδιορίστηκαν τα ορυκτά που αποτελούσαν τις κρυσταλλικές φάσεις σε κάθε τέφρα.



Σχήμα 3.4.2: α) Διάταξη λειτουργίας περιθλασίμετρου, β) Καταγραφή έντασης ακτίνας - Χ από τον ανιχνευτή [61]

Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης

Με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του πυριτίου (Si) 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 Σχολής 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) 1ppm, 10ppm,

50ppm, 100ppm και 150ppm. 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 τη 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, 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 τη 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.

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 Σχολής 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 τη 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 .

Κοκκομετρικός Αναλυτής Laser

Ο αναλυτής Mastersizer S της Malvern (εικόνα 2.4), σε συνδυασμό με υδροκυκλώνα, χρησιμοποιήθηκε για να μετρηθούν τα προϊόντα της ταξινόμησης των υλικών.

Ο Mastersizer S αναλυτής είναι ένα σύστημα με 2mW ισχύς He/Ne laser που χρησιμοποιείται για να υπολογίζει την κατανομή κατά μέγεθος του προς ανάλυση υλικού. Η αρχή λειτουργίας του οργάνου βασίζεται στην εκτροπή των ακτίνων laser, όταν αυτές προσπίπτουν σε κόκκους. Η γωνία εκτροπής εξαρτάται από το μέγεθος του κόκκου και συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερο το μέγεθος, τόσο μικρότερη η γωνία και αντίστροφα. Οι βασικές μονάδες από τις οποίες αποτελείται ο αναλυτής είναι :

I. Οπτική μονάδα μέτρησης (optical measurement unit)

Η Mastersizer οπτική μονάδα μέτρησης περιλαμβάνει τα ακόλουθα μέρη:

- Πομπό (transmitter), που περιλαμβάνει τη μονάδα του laser
- Δέκτη (receiver), που περιλαμβάνει τη μονάδα του ανιχνευτή
- Περιοχή κάλυψης του δείγματος (sample area cover), που περιλαμβάνει το κελί μέτρησης
- Φακό (range lens). Ο φακός που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο 300 RF που αναλύει κόκκους με μέγεθος από 0.05-880 μm .

II. Μονάδα αιώρησης του δείγματος (sample suspension unit)

Η μονάδα αυτή διασπείρει το υλικό και είναι κατάλληλη για τη μέτρηση της πλειοψηφίας των υλικών. Το σύστημα χρησιμοποιεί 1 lt νερό μέσα στο οποίο το υπό μέτρηση υλικό είναι διασπαρμένο.

Περιλαμβάνει, επίσης, ένα σύστημα υπερήχων και ανάδευσης για τη διασπορά των συνεκτικών υλικών και για την αποφυγή της κροκίδωσης των κόκκων.

Κατά την διαδικασία της μέτρησης ο πολφός με τη βοήθεια μιας αντλίας κυκλοφορεί συνεχώς μεταξύ του κελιού μέτρησης και της δεξαμενής (sample suspension unit).

III. Σύστημα υπολογιστή

Ο αναλυτής Laser περιλαμβάνει, ένα σύστημα υπολογιστή (DTK computer) ο οποίος είναι συμβατός με το λειτουργικό πρόγραμμα της Malvern, και έναν εκτυπωτή HP Deskjet 600 ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για την εκτύπωση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης.



Εικόνα 2.4 : Ο κοκκομετρικός αναλυτής Mastersizer S της Malvern.

IV. Λειτουργικό πρόγραμμα της Malvern

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 ΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

4.1.1 Προσεγγιστική ανάλυση

Για το χημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων λαμβάνονται αντιπροσωπευτικά δείγματα. Ο χημικός χαρακτηρισμός περιλαμβάνει προσεγγιστική ανάλυση, στοιχειακή ανάλυση, χημική ανάλυση τέφρας, υπολογισμό δεικτών επικαθίσεων και επισκωριώσεων. Παρακάτω αναφέρονται τα αποτελέσματα των ανωτέρω αναλύσεων.

Πίνακας 4.1.1: Προσεγγιστική ανάλυση (% επί ξηρού) κληματίδων βιομάζας

Δείγμα	Πτητικά	Μόνιμος Άνθρακας	Τέφρα
Κληματίδες	80,95	16,06	3,00

Το χαμηλό ποσοστό τέφρας σε συνδυασμό με την υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά καθιστούν τις κληματίδες ως ένα καύσιμο καλής ποιότητας καύσιμο. Η υψηλή περιεκτικότητα των πτητικά που διαθέτει το καύσιμο συνεισφέρει θετικά στη διεργασία της καύσης, καθώς και στη θερμογόνο δύναμη. Το χρησιμοποιούμενο υλικό, έχοντας υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά, έχει ως καύσιμο υψηλή αντιδραστικότητα.

Πίνακας 4.1.2: Στοιχειακή ανάλυση (% επί ξηρού) κληματίδων βιομάζας

Δείγμα	C	H	N	O ¹	S	Τέφρα	Α.Θ.Δ. (MJ/kg)
Κληματίδες	46,64	6,31	0,95	43,04	0,07	3,00	18,70
¹ %O = 100 – [%C + %H + %N + %S + %Τέφρα]							

Η ανώτερη θερμογόνο δύναμη των κληματίδων είναι 18.7 MJ/kg. Το είδος αυτού του καυσίμου, παρατηρούμε ότι περιέχει σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο. Συνεπώς για τις κληματίδες οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου κατά την καύση αναμένονται ελαφρώς αυξημένες. Αντίθετα, οι αναμενόμενες εκπομπές θείου είναι πολύ χαμηλές, διότι το δείγμα μας χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο (0,07%). Τα πορίσματα αυτά συμφωνούν με την μελέτη [62].

4.1.2 Χημική Ανάλυση Τέφρας – Δείκτες Επικαθίσεων Και Επισκωριώσεων

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 τη 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.

Χημική Ανάλυση Τέφρας

Πίνακας 4.1.3: Χημική ανάλυση τέφρας 550°C (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	Α.Π.
Κληματίδες	1,94	1,79	0,25	17,45	13,30	3,86	3,55	25,55	0,02	0,20	8,77	23,32

Από τον Πίνακα 4.1.3, παρατηρείται ότι η τέφρα των κληματίδων περιέχει περισσότερο Ca, K και Mg, τα οποία αποτελούν θρεπτικά συστατικά για τα φυτά [63]. 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 [62]. Η τέφρα του καυσίμου 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 [46].

Δείκτες Επικαθίσεων – Επισκωριώσεων

Με βάση την ανάλυση των τεφρών υπολογίστηκαν οι δείκτες επικαθίσεων - επισκωριώσεων, 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:

$$\alpha) \text{Al} = \frac{\text{kg}(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})}{\text{GJ}} \quad (4.1)$$

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 [65].

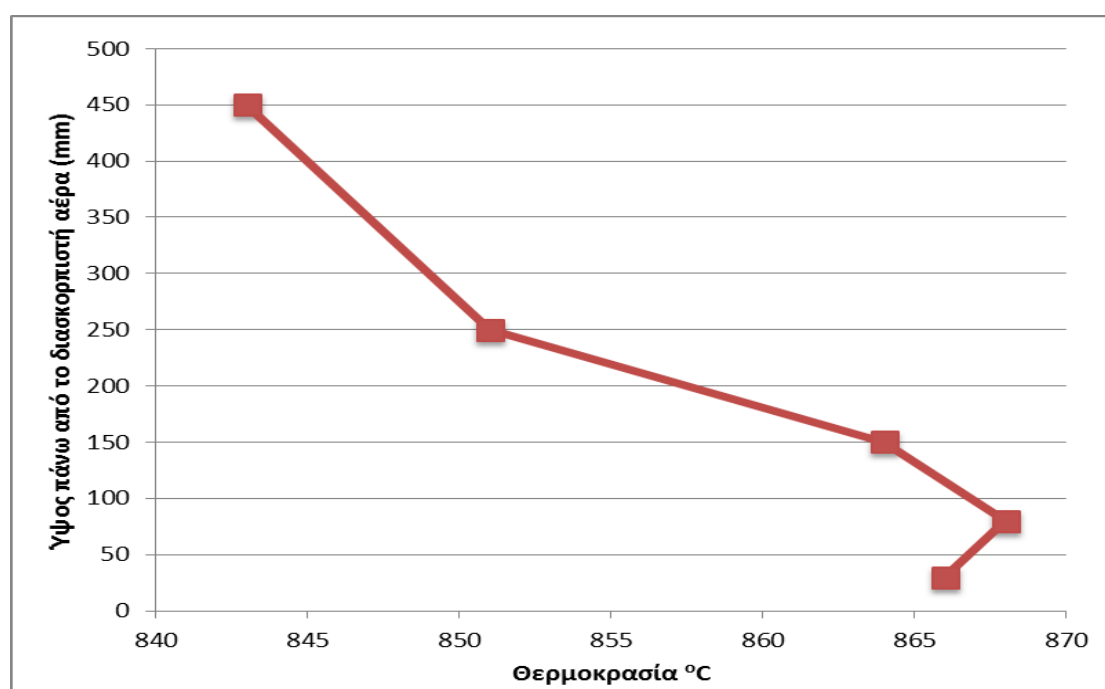
Στον Πίνακα 4.1.4 παρουσιάζονται οι δείκτες επικαθίσεων και επισκωριώσεων του καυσίμου. Οι τέφρες των κληματίδων παρουσιάζουν υψηλή τάση επικαθίσεων.

Πίνακας 4.1.4: Δείκτες επικαθίσεων και επισκωριώσεων

	Rb/a	A.I.	Πιθανότητα δημιουργίας επικαθίσεων/επισκωριώσεων
Κληματίδες	16,93	1,80	Βέβαιη

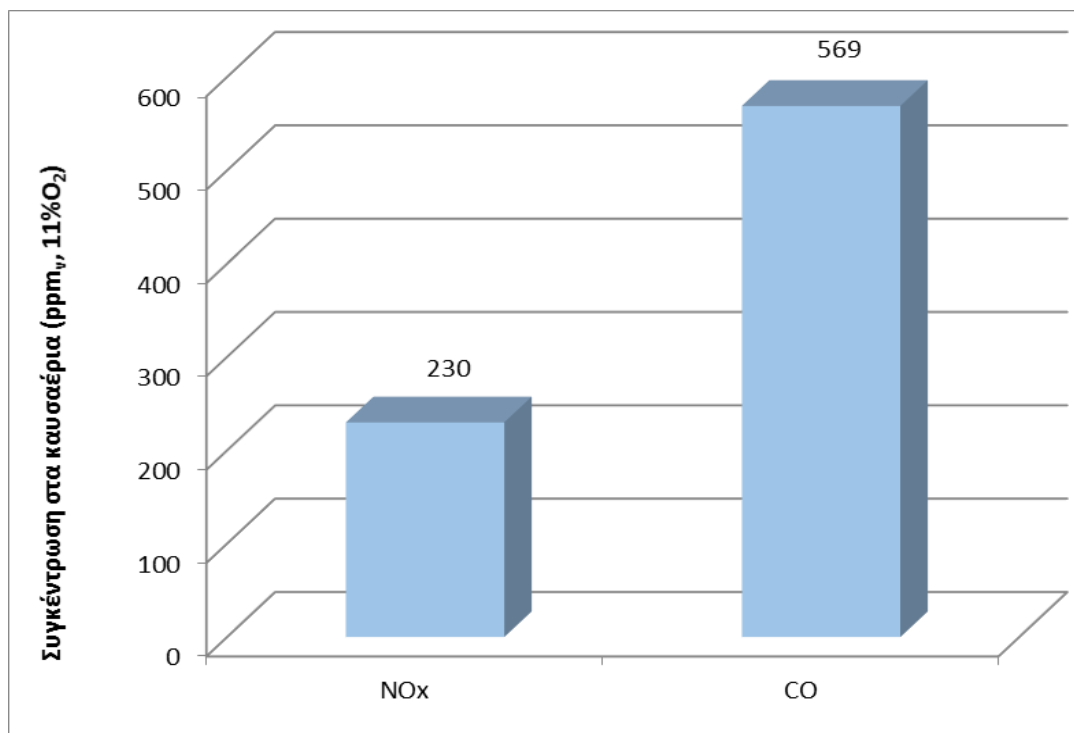
4.2 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ ΣΕ ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΚΛΙΝΗ ΓΙΑ ΣΤΑΘΕΡΗ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΚΑΙ ΠΕΡΙΣΣΕΙΑ ΑΕΡΑ

Στο Διάγραμμα 4.2.1 δίνεται το προφίλ θερμοκρασιών κατά μήκος του καυστήρα για τροφοδοσία $F=14\text{g/min}$ και λόγο περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$. Σύμφωνα με το διάγραμμα, παρατηρείται ότι το καύσιμο καίγεται κυρίως κοντά στη ζώνη ανάμιξης, όπου η μέγιστη θερμοκρασία καύσης επιτεύχθηκε στα 80mm πάνω από το διασκορπιστή αέρα και στη συνέχεια βαίνει διαρκώς μειούμενη μέχρι το κωνικό τμήμα του καυστήρα. Λόγω της ύπαρξης μεγάλου ποσοστού πτητικών στο καύσιμο, οι θερμοκρασίες των απαερίων στο ελεύθερο όριο παραμένουν υψηλές ($>800^{\circ}\text{C}$), εξαιτίας της καύσης των πτητικών που συνεχίζεται σε όλο το μήκος της ζώνης αυτής.



Διάγραμμα 4.2.1: Προφίλ θερμοκρασιών κατά μήκος του καυστήρα για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$

Στο Διάγραμμα 4.2.2 παρουσιάζεται ο μέσος όρος εκπομπών CO και NO_x από την καύση βιομάζας σε FBC για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$. Στα πειραματικά αποτελέσματα, ο μέσος όρος εκπομπών CO ανέρχεται σε 569.4 ppm_v και των NO_x σε 229.8 ppm_v. Σε όλα τα πειράματα, οι συγκεντρώσεις του CO ήταν κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια που θέτει η ελληνική νομοθεσία (ΥΑ οικ. 189533/2011, ΦΕΚ 2654B/9/11/2011), ενώ αυτές των NO_x λίγο υψηλότερες ($\sim 460\text{mg/m}^3$).



Διάγραμμα 4.2.2: Μέσος όρος εκπομπών CO και NO_x για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$

Οι εκπομπές διοξειδίου του θείου (SO₂) ήταν μικρές για όλα τα πειράματα καύσης, που οφείλεται στην αμελητέα ή και καθόλου περιεκτικότητα σε θείο (S) στο υπό εξέταση καύσιμο βιομάζας.

Τα επιτρεπόμενα όρια σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία [73]

Μέθοδος τροφοδοσίας	Ονομαστική Ισχύς	Οριακές τιμές εκπομπών ρύπων		
		(εκφρασμένες σε mg/m ³ και ανηγμένες σε 10% O ₂)		
		[τιμές εκφρασμένες σε ppm και ανηγμένες σε 10% O ₂]		
	(kW)	CO	NOx (εκφρασμένα ως NO ₂)	
Χειροκίνητη	< 50	5000 [4000]	340 [166]	ΥΑ οικ. 189533 07.11.2011 (ΦΕΚ 2654 Β/9-11-2011)
	50 – 150	2500 [2000]		
	150 - 300	1200 [960]		
Αυτόματα	< 50	3000 [2400]		
	50 – 150	2500 [2000]		
	150 - 300	1200 [960]		

Στον Πίνακα 4.2.1 αναφέρονται οι τιμές των θερμοκρασιών, εκπομπών ρύπων, απωλειών θερμοκρασίας και απόδοσης καύσης για κληματίδες σε συνθήκες καύσης $F=14\text{g/min}$ και $\lambda=1,4$

Πίνακας 4.2.1: Προφίλ θερμοκρασίας, εκπομπές ρύπων, απώλειες θερμότητας και απόδοση από κληματίδες σε καυστήρα ρευστοποιημένης κλίνης (FBC) για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$

Είδος καυσίμου	Θερμοκρασία (°C)					Εκπομπές NO _x (ppm _v)	Εκπομπές CO (ppm _v)	Εκπομπές SO ₂ (ppm _v)	LFA	LBA	Lco	Απόδοση
	Απόσταση από διασκορπιστή αέρα (mm)								(%)	(%)	(%)	(%)
	30	80	150	250	450							
Κληματίδες	866	868	864	851	843	230	569	0	0,35	0,03	0,43	99,19

Στον Πίνακα 4.2.2, παρατίθενται τα αποτελέσματα της ανάλυσης των ορυκτολογικών φάσεων (XRD) στην ιπτάμενη τέφρα των κληματίδων για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσεια αέρα $\lambda=1,4$, ενώ στο Διάγραμμα 4.2.3 παρουσιάζεται η χημική ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσεια αέρα $\lambda=1,4$.

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

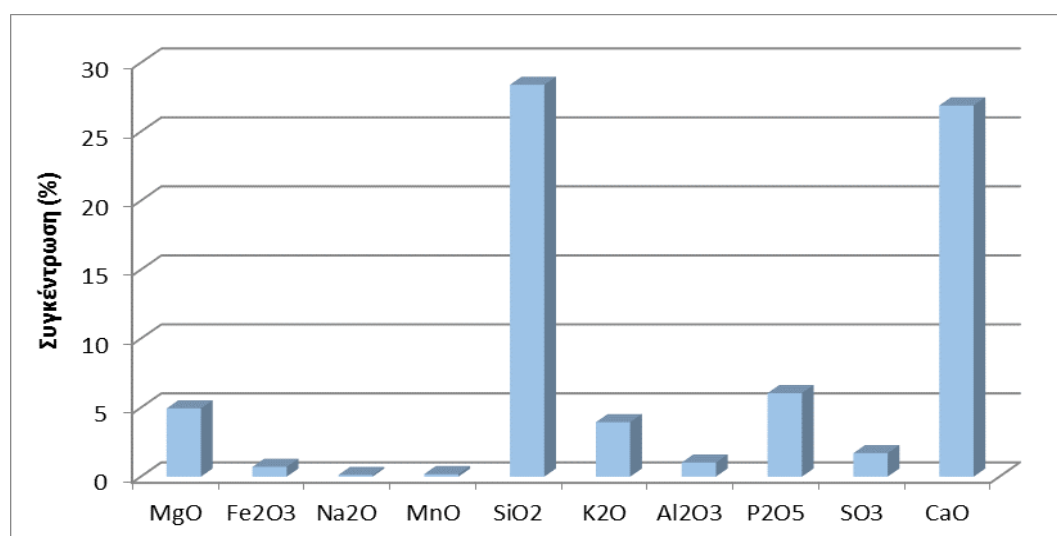
Πίνακας 4.2.2: Ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων στις τέφρες για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$

ΟΡΥΚΤΟ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΑΡΧΙΚΟ ΥΛΙΚΟ ΚΛΙΝΗΣ	ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ
Calcite	CaCO_3		+++
Fairchildite	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$		++
Fluorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{.94}\text{Cl}$		+
Periclase	MgO		+
Arcanite	K_2SO_4		+
Albite, calcian	$(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$	+++	+++
Magnesio - arfvedsonite	$(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$		+
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$		+
Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	+	
Quartz	SiO_2	+	

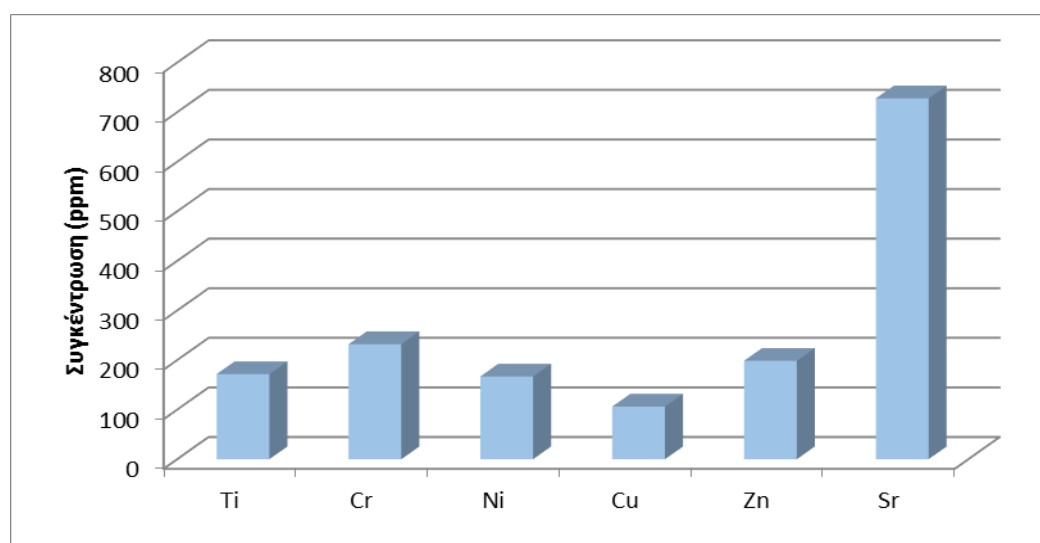
(+) Περιεκτικότητα τέφρας σε ορυκτό: + χαμηλή, ++ μέτρια, +++ υψηλή

περιεκτικότητα σε Ca δικαιολογείται από την παρουσία των ορυκτών ασβεστίτη, δολομίτη, φθοροαπατίτη και φερχιδίτη. Επιπλέον, η σημαντική περιεκτικότητα σε Si που παρατηρείται στα ακτινογραφήματα προέρχεται από τα ορυκτά αλβίτη, μοσχοβίτη, χαλαζία και αμφίβολο (μαγνησιοαρφεντρονίτης). Η παρουσία αλβίτη στις υπτάμενες τέφρες οφείλεται σε παράσυρση αστρίου, που χρησιμοποιήθηκε ως αδρανές υλικό. Επίσης παρατηρείται χαμηλής περιεκτικότητας περικόλαστο, αρκανίτης και δολομίτης.

Τέλος, η παρουσία φθοροαπατίτη στις τέφρες, σχετίζεται πιθανότατα με τη χρήση των λιπασμάτων στη γεωργία και δικαιολογεί την εμφάνιση P. Οι φάσεις των παρόντων ορυκτών δειγμάτων βιομάζας έχουν επίσης εντοπιστεί σε ξυλώδης ύλες από άλλες μελέτες [52, 63 66-72]



Διάγραμμα 4.2.3: Χημική ανάλυση υπτάμενης τέφρας (%) σε βασικά οξείδια για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$

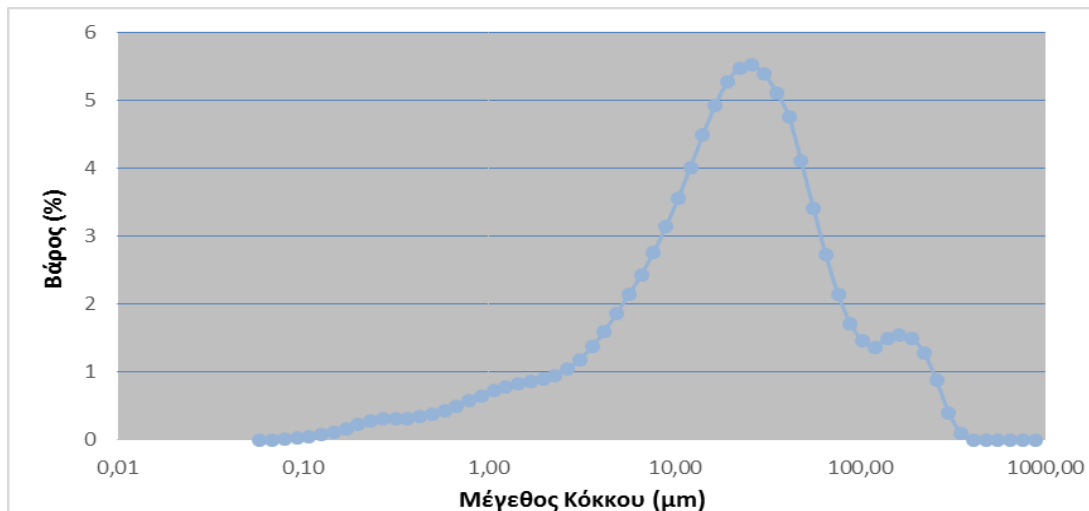


Διάγραμμα 4.2.4: Χημική ανάλυση ιχνοστοιχείων υπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$

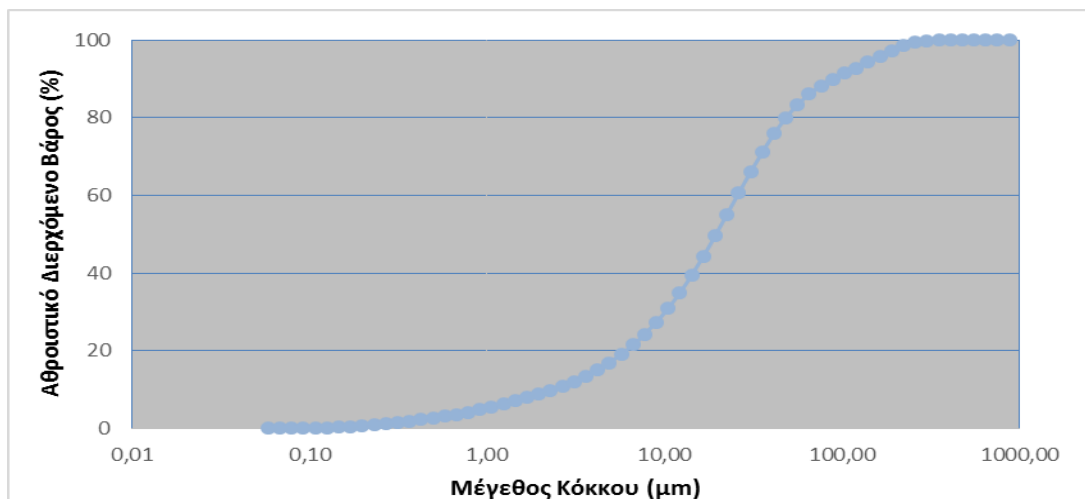
Στο Διάγραμμα 4.2.3 η ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει αυξημένη συγκέντρωση σε Ca και Si. Οι υπόλοιπες συγκεντρώσεις φαίνεται ότι κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα, με εξαίρεση τα Mg, K και P, των οποίων οι συγκεντρώσεις αναφέρονται περίπου στο 5%.

Η σύσταση της ιπτάμενης τέφρας του καυσίμου που μελετήθηκε 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 [62, 63, 67, 73]. Η υψηλή περιεκτικότητα του σε SiO₂ είναι χαρακτηριστικό των ποζολανικών υλικών. Ωστόσο, υψηλές συγκεντρώσεις του Si, K και Na μπορεί να σχηματίζουν αλκαλικές ενώσεις, που να προκαλούν επικαθίσεις / επισκωριώσεις στις κλίνες [62, 73]. Το K και το P όμως, αποτελούν καθοριστικά συστατικά για τη χρήση της τέφρας σε αγροτικές εφαρμογές, γεγονός που πιθανόν να καθιστά την τέφρα της βιομάζας κατάλληλη για χρήση ως βελτιωτικό εδαφών.

Στη συνέχεια, από το Διάγραμμα 4.2.4 μπορούμε να μελετήσουμε τη χημική ανάλυση των ιχνοστοιχείων της ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσί καυσίμου F=14g/min και λόγο περίσσειας αέρα λ=1,4. Παρατηρείται ότι οι τέφρες είναι εμπλουτισμένες σε Sr, γεγονός που επιβεβαιώνεται με τα αποτελέσματα της μελέτης [46]. Η αυξημένη ποσότητα Sr, πιθανώς να οφείλεται λόγω της μόλυνσης αυτών των υλικών από το έδαφος. Από τα αποτελέσματα μπορούμε να παρατηρήσουμε μια συσχέτιση μεταξύ του Sr και του Ca. Φαίνεται να υπάρχει μερική αντικατάσταση του Ca από το Sr, καθώς τα στοιχεία αυτά έχουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες. Τέλος, από τα διαγράμματα έχουν παραληφθεί τα τοξικά στοιχεία As (1ppm), Cd (<0.08ppm), Hg (<0.19ppm), Co (2ppm) και Pb (<0.43ppm), λόγω των χαμηλών τους συγκεντρώσεων. Τα επίπεδα των βαρέων μετάλλων, συμπεριλαμβανομένων και εκείνων με μεγάλη περιβαλλοντική σημασία, όπως As, Hg και Pb, ήταν παρόμοια ή ακόμη χαμηλότερα από τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τέφρες βιομάζας. Σύμφωνα με τις οδηγίες της ΕΕ, οι τιμές των βαρέων μετάλλων που μετρήθηκαν στην ιπτάμενη τέφρα των υπολειμμάτων αμπέλου είναι κάτω από το ανώτατο όριο για τη διάθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής και επίσης πολύ χαμηλότερες για υλικά που χρησιμοποιούνται στις κατασκευές [74].



Διάγραμμα 4.2.5: Πυκνότητα κατανομής ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$



Διάγραμμα 4.2.6: Αθροιστική κατανομή βάρους (%) ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$

Στο Διάγραμμα 4.2.5 δίνεται η πυκνότητα κατανομής της ιπτάμενης τέφρας ύστερα από συνθήκες καύσης, τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$, ενώ στο Διάγραμμα 4.2.6 δίνεται η αθροιστική κατανομή βάρους (%) της ιπτάμενης τέφρας για ίδιες συνθήκες καύσης. Όπως μπορούμε να διακρίνουμε, το δείγμα είναι λεπτόκοκκο, καθώς πάνω από το 80% είναι κάτω από $100\mu\text{m}$ και διπληθυσμιακό. Ο πρώτος και κύριος πληθυσμός έχει μέγεθος $30,53\mu\text{m}$ και ο δευτερεύον πληθυσμός έχει μέγεθος $163,77\mu\text{m}$. Η τιμή d_{90} , που αντιπροσωπεύει τη διάμετρο των κόκκων σε ποσοστό διερχομένων 90%, υπολογίζεται σε $89,03\mu\text{m}$. Ενδεικτικά αναφέρονται οι τιμές d_{10} και d_{50} , που αντιπροσωπεύουν τη διάμετρο των κόκκων σε ποσοστά διερχομένων 10% και 50%, οι οποίες είναι $2,34\mu\text{m}$ και $19,51\mu\text{m}$, αντίστοιχα.

4.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΣΣΕΙΑΣ ΤΟΥ ΑΕΡΑ ΣΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΥΣΗΣ

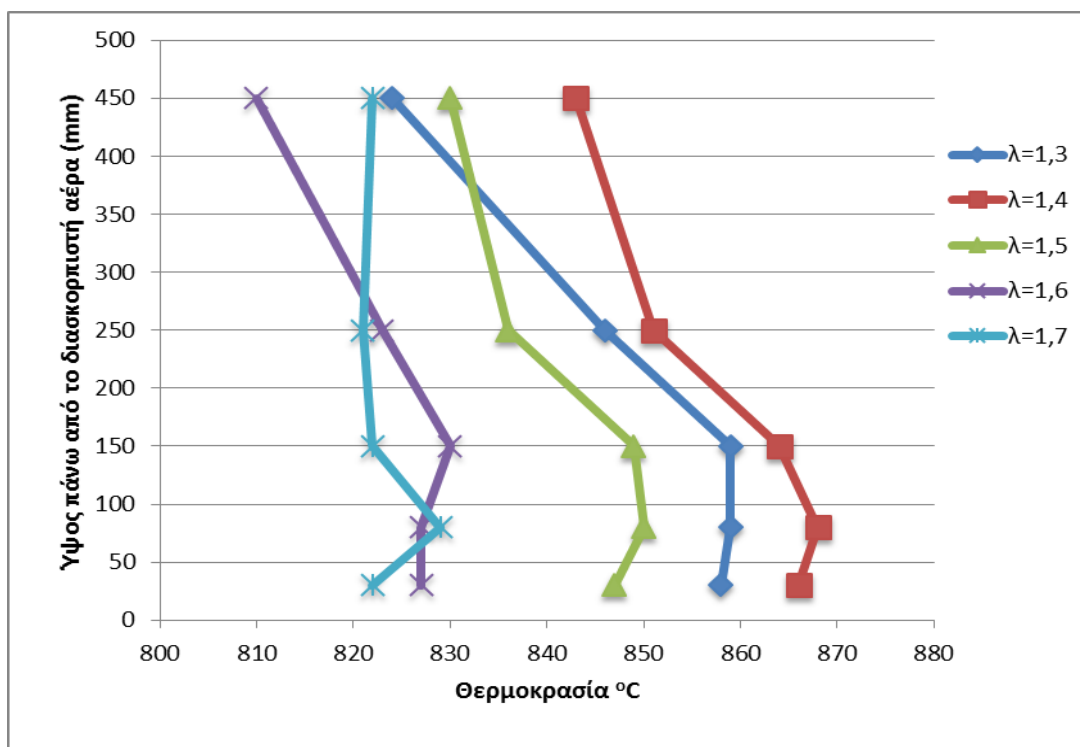
Το εύρος της θερμοκρασίας λειτουργίας των FBC καθορίζεται από την εκάστοτε εφαρμογή και τα χαρακτηριστικά του καυσίμου. Η ελάχιστη θερμοκρασία καθορίζεται από την ανάγκη να διατηρηθεί σε σταθερή κατάσταση η θερμική διεργασία, ενώ η λειτουργία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από την επιτρεπόμενη προκαλεί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

Σε όλα τα πειράματα καύσης, οι θερμοκρασίες της κλίνης κυμάνθηκαν μεταξύ 810 και 868°C, ενώ οι θερμοκρασίες των καυσαερίων στο κωνικό τμήμα του καυστήρα βρίσκονταν μεταξύ 434 και 498°C (Πίνακας 4.3.1).

Πίνακας 4.3.1: Προφίλ θερμοκρασίας, εκπομπές ρύπων, απώλειες θερμότητας και απόδοση από κληματίδες σε καυστήρα ρευστοποιημένης κλίνης (FBC) για τροφοδοσία $F=14\text{g/min}$ συναρτήσει της περίσσειας του αέρα

Είδος καυσίμου	Θερμοκρασία (°C)					Εκπομπές NO _x (ppm _v)	Εκπομπές CO (ppm _v)	Εκπομπές SO ₂ (ppm _v)	LBA	LFA	Lco	Απόδοση
	Απόσταση από διασκορπιστή αέρα (mm)											
Κληματίδες	30	80	150	250	450				(%)	(%)	(%)	(%)
λ=1,3	858	859	859	846	824	194	558	0	0,03	0,33	0,52	99,12
λ=1,4	866	868	864	851	843	230	569	0	0,03	0,35	0,43	99,19
λ=1,5	847	850	849	836	830	250	649	0	0,02	0,20	0,50	99,28
λ=1,6	827	827	830	823	810	264	664	2	0,02	0,20	0,55	99,23
λ=1,7	822	829	822	821	822	430	1151	0	0,03	0,28	1,04	98,65

Η αναλογία αέρα προς τη βιομάζα είναι μια 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 4.3.1, σαν αποτέλεσμα τη ψύξη της κλίνης. Εξαίρεση αποτελεί η περίπτωση κατά την οποία η περίσσεια αέρα ισούται με 1.4. Σε αυτή την περίπτωση παρατηρούμε ότι οι θερμοκρασίες κατά μήκος του καυστήρα παρουσιάζουν τις μέγιστες τιμές τους.

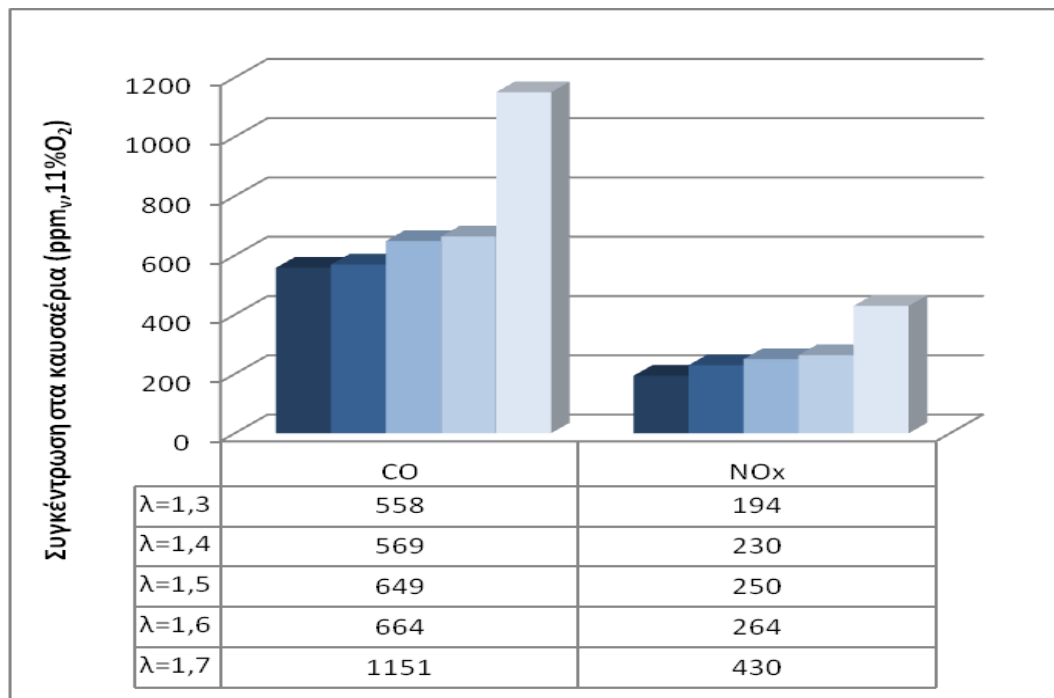


Διάγραμμα 4.3.1: Προφίλ θερμοκρασιών κατά μήκος του καυστήρα για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ συναρτήσει του λόγου περίσσειας αέρα λ

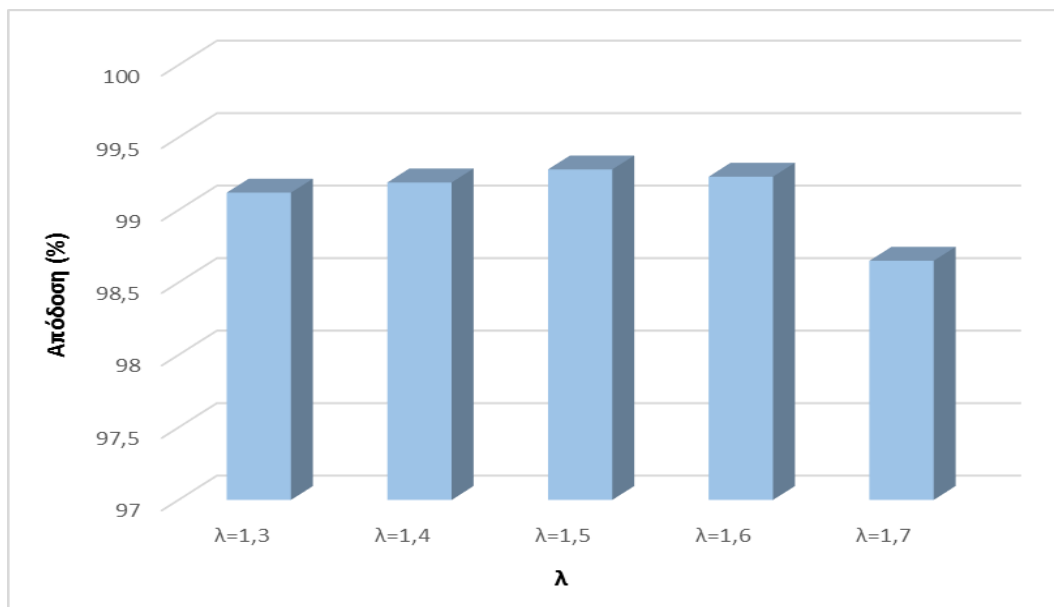
Με αύξηση της περίσσειας αέρα κατά την καύση και με τροφοδοσία καυσίμου 14g/min παρατηρήθηκε αύξηση στις συγκεντρώσεις εκπεμπόμενου CO λόγω πτώσης της θερμοκρασίας στον κλίβανο (Διάγραμμα 4.3.2).

Ο σχηματισμός οξειδίων του αζώτου (κυρίως NO), δεν επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την περίσσεια αέρα. Ωστόσο, διαπιστώνεται μια μικρή αύξηση των εκπομπών NO_x συναρτήσει της περίσσειας αέρα. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στη ζώνη καύσης, με άμεσο αποτέλεσμα την οξείδωση μεγαλύτερου μέρους του αζώτου του καυσίμου. Σημαντικό είναι να παρατηρήσουμε ότι για περίσσεια αέρα $\lambda=1.7$, οι τιμές των εκπεμπόμενων CO και NO_x σχεδόν διπλασιάζονται.

Στο Διάγραμμα 4.3.3 παρουσιάζεται η απόδοση καύσης για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ για όλους τους λόγους περίσσειας αέρα ($\lambda=1.3$, $\lambda=1.4$, $\lambda=1.5$, $\lambda=1.6$ και $\lambda=1.7$). μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η απόδοση καύσης για όλες τις περιπτώσεις αέρα είναι υψηλή (>98.5%). Καθώς αυξάνεται η εισροή του αέρα στην κλίνη, προκαλείται μείωση της θερμοκρασίας καύσης με αύξηση των παραγόμενων εκπομπών CO. Ειδικότερα, οι εκπομπές του CO παρουσιάζουν μέγιστη τιμή για το μεγαλύτερο λόγο περίσσειας αέρα ($\lambda=1.7$), έχοντας σαν αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης.



Διάγραμμα 4.3.2: Μέσος όρος εκπομπών CO και NO_x για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ συναρτήσει του λόγου περίσσειας αέρα λ



Διάγραμμα 4.3.3: Απόδοση καύσης για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ συναρτήσει του λόγου περίσσειας αέρα λ

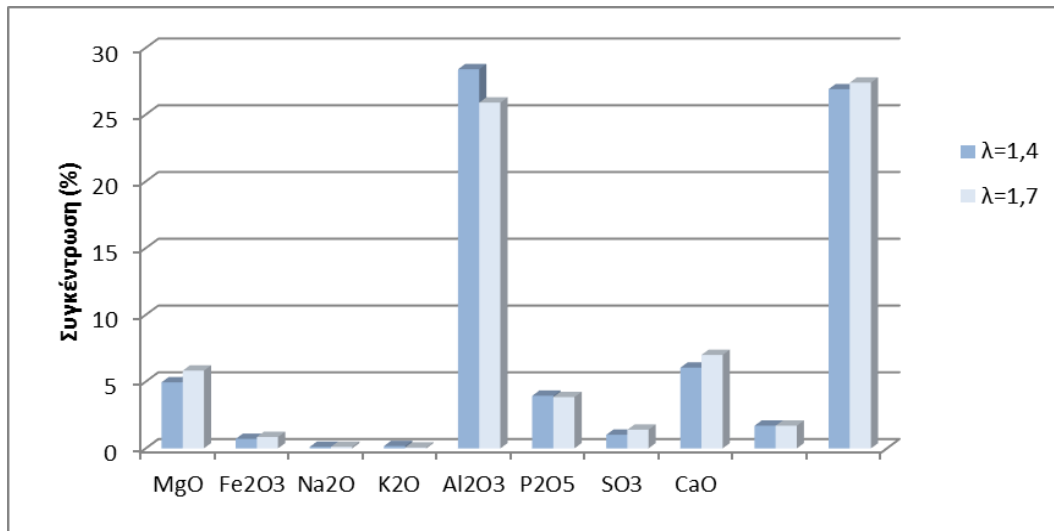
Στον Πίνακα 4.3.2, παρατίθενται τα αποτελέσματα της ανάλυσης των ορυκτολογικών φάσεων (XRD) στην υπτάμενη τέφρα των κληματίδων για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ συναρτήσει της περίσσειας αέρα. Σύμφωνα με τα ανωτέρω αποτελέσματα, η παρουσία και η περιεκτικότητα των ορυκτών δε φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από τη διαφορά παροχής αέρα. Σημαντικό είναι να σημειωθεί ότι το ορυκτό αλίτης, το οποίο είναι πτητικό στις συνθήκες της καύσης απουσιάζει από τις τέφρες του πυθμένα.

Πίνακας 4.3.2: Ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων στις τέφρες για τροφοδοσία $F=14\text{g/min}$ συναρτήσει της περίσσειας του αέρα

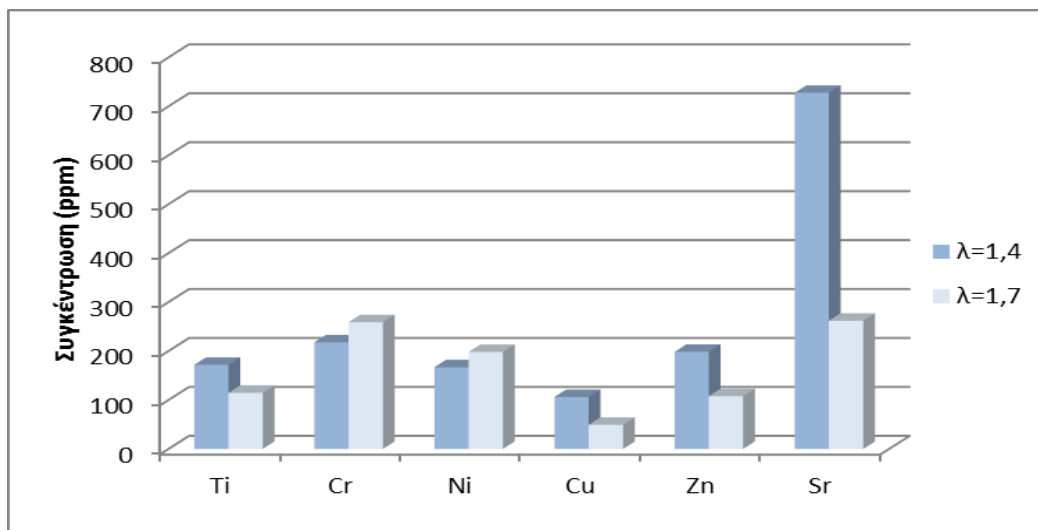
ΟΡΥΚΤΟ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΑΡΧΙΚΟ ΥΛΙΚΟ ΚΛΙΝΗΣ	ΥΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ					ΤΕΦΡΑ ΠΥΘΜΕΝΑ
			$\lambda=1.3$	$\lambda=1.4$	$\lambda=1.5$	$\lambda=1.6$	$\lambda=1.7$	
Calcite	CaCO_3		++	+++	++	++	++	+
Fairchildite	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$		++	++	++	++	++	+
Fluorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{.94}\text{Cl}$		+	+	+	+	+	+
Periclase	MgO		+	+	+	+	+	+
Arcanite	K_2SO_4		+	+	+	+	+	+
Albite, calcian	$(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$	+++	+	+	+	+	+	+++
Halite, potassian	$\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{Cl}$					+	+	
Magnesianarfvedsonite	$(\text{Na}, \text{K})_3(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{F}, \text{OH})_2$		+		+	+	+	
Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	+			+		+	+
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$			+				
Quartz	SiO_2	+					+	+
Microcline	KAlSi_3O_8							+

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

Στο Διάγραμμα 4.3.4 παρουσιάζει η χημική ανάλυση της υπτάμενης τέφρας σε βασικά οξείδια για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ για τους δύο λόγους της περίσσειας αέρα, $\lambda=1.4$ και $\lambda=1.7$. όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρουσιάζουν το CaO και SiO_2 και για τους δύο λόγους περίσσειας αέρα. Γενικότερα, η μεγαλύτερη περίσσεια αέρα αύξησε ελάχιστα τα ποσοστά των οξειδίων, με εξαίρεση τη συγκέντρωση του SiO_2 που παρουσιάζει μείωση της συγκέντρωσης σε μεγαλύτερη περίσσεια αέρα. Η αυξημένη συγκέντρωση των στοιχείων K, P, Ca και Mg στην τέφρα, που



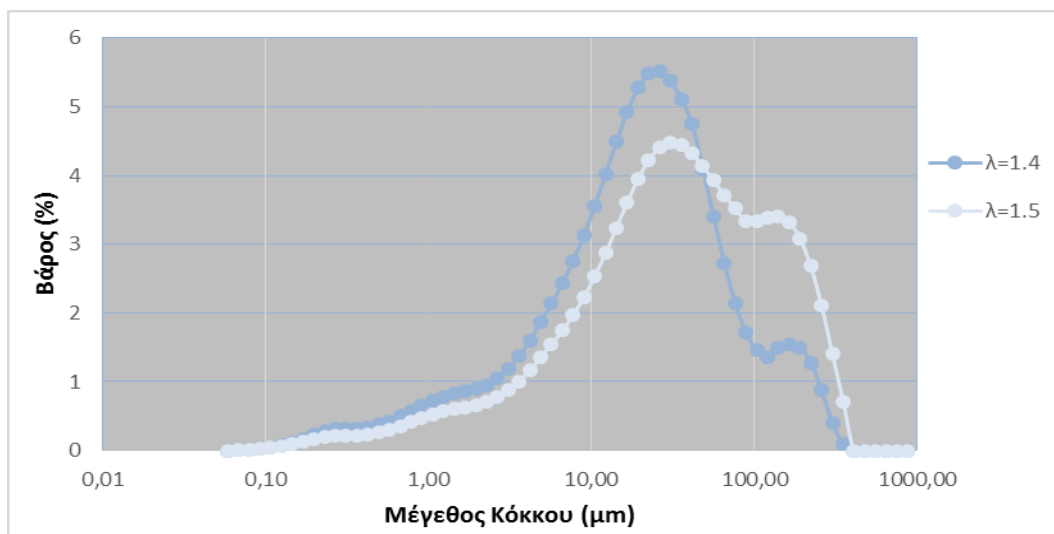
Διάγραμμα 4.3.4: Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας (%) σε βασικά οξείδια για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ συναρτήσει του λόγου περίσσειας αέρα λ



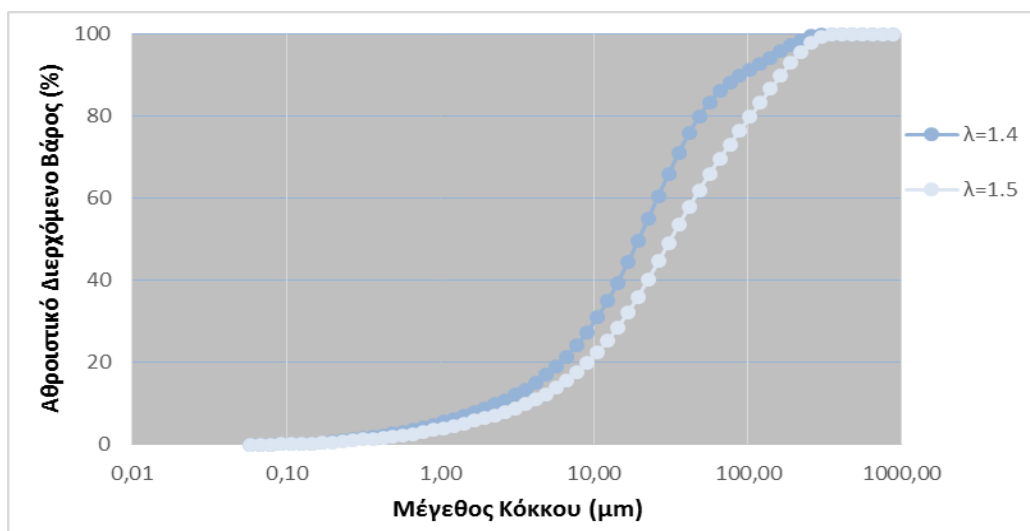
Διάγραμμα 4.3.5: Χημική ανάλυση ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ συναρτήσει του λόγου περίσσειας αέρα λ

είναι γνωστό ότι αυξάνουν την απόδοση πολλών γεωργικών καλλιεργειών, θα μπορούσε να καταστήσει αυτή την τέφρα κατάλληλη για εναπόθεση στο έδαφος.

Στο Διάγραμμα 4.3.5 δίνεται η χημική ανάλυση των ιχνοστοιχείων της ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ για τους δύο λόγους της περίσσειας αέρα, $\lambda=1.4$ και $\lambda=1.7$. σύμφωνα με το διάγραμμα, μπορούμε να πούμε ότι οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων δεν παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις στις τιμές τους με εξαίρεση το Sr, το οποίο σε μικρότερη περίσσεια αέρα παρουσιάζει πολύ μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης του.



Διάγραμμα 4.3.6: Πυκνότητα κατανομής ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$ και $\lambda=1,5$



Διάγραμμα 4.3.7: Αθροιστική κατανομή βάρους (%) ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ και περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$ και $\lambda=1,5$

Στο Διάγραμμα 4.3.6 δίνεται η πυκνότητα κατανομής της ιπτάμενης τέφρας ύστερα από καύση με τροφοδοσία καυσίμου $F=14\text{g/min}$ για περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$ και $\lambda=1,5$, ενώ στο Διάγραμμα 4.3.7 δίνεται η αθροιστική κατανομή βάρους (%) της ιπτάμενης τέφρας για ίδιες συνθήκες καύσης. Τα δείγματα και για τις δύο τιμές περίσσειας αέρα χαρακτηρίζονται ως λεπτόκοκκα και διπληθυσμιακά. Για $\lambda=1,5$, ο πρώτος και κύριος πληθυσμός έχει μέγεθος $35,56\mu\text{m}$ και ο δευτερεύον πληθυσμός έχει μέγεθος $140,58\mu\text{m}$, ενώ για $\lambda=1,4$, ο πρώτος και κύριος πληθυσμός έχει μέγεθος $30,53\mu\text{m}$ και ο δευτερεύον πληθυσμός έχει μέγεθος

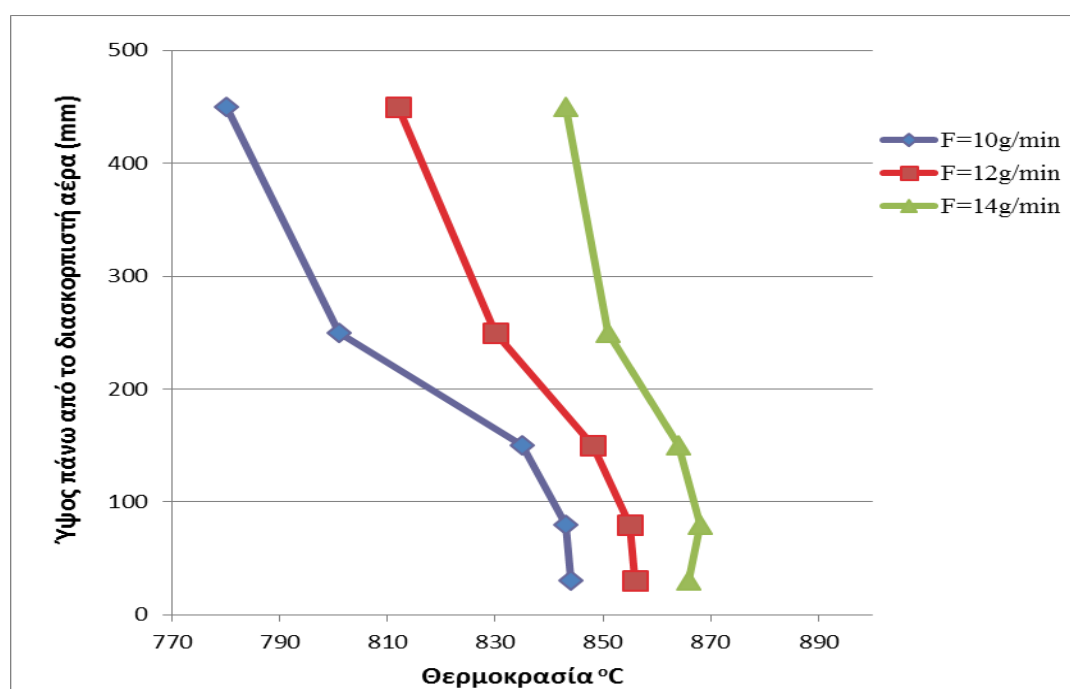
163.77 μ m. Η τιμή d_{90} , αντιπροσωπεύει τη διάμετρο των κόκκων σε ποσοστό διερχομένων 90%, για $\lambda=1.5$ υπολογίζεται σε 163.7 μ m, ενώ για $\lambda=1.4$ υπολογίζεται σε 89.03 μ m,. Ενδεικτικά αναφέρονται οι τιμές d_{10} και d_{50} , που αντιπροσωπεύουν τη διάμετρο των κόκκων σε ποσοστά διερχομένων 10% και 50%, οι οποίες για $\lambda=1.5$ είναι 3.70 μ m και 31.47 μ m, αντίστοιχα, ενώ για $\lambda=1.4$ οι τιμές είναι 2.34 μ m και 19.51 μ m, αντίστοιχα.

4.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΤΟΥ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Από τον Πίνακα 4.4.1 παρατηρούμε ότι με την αύξηση της τροφοδοσίας καυσίμου αυξάνονται και οι τιμές των θερμοκρασιών. Οι αποδόσεις είναι άνω του 99% και οι θερμοκρασίες της κλίνης κυμαίνονται μεταξύ 780-868°C και του κωνικού τμήματος μεταξύ 435-484°C.

Πίνακας 4.4.1: Προφίλ θερμοκρασίας, εκπομπές ρύπων, απώλειες θερμότητας και απόδοση από κληματίδες σε καυστήρα ρευστοποιημένης κλίνης (FBC) για περίσσεια αέρα $\lambda=1,4$ συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου

Είδος καυσίμου	Θερμοκρασία (°C)					Εκπομπές NO _x (ppm _v)	Εκπομπές CO (ppm _v)	Εκπομπές SO ₂ (ppm _v)	LBA	LFA	Lco	Απόδοση	
Κληματίδες	Απόσταση από διασκορπιστή αέρα (mm)												Κωνικό Τμήμα
F (g/min)	30	80	150	250	450								
10	844	843	835	801	780	435	198	407	38	0,01	0,45	0,30	99,24
12	856	855	848	830	812	478	207	661	1	0,02	0,38	0,40	99,20
14	866	868	864	851	843	484	230	569	0	0,03	0,35	0,43	99,19

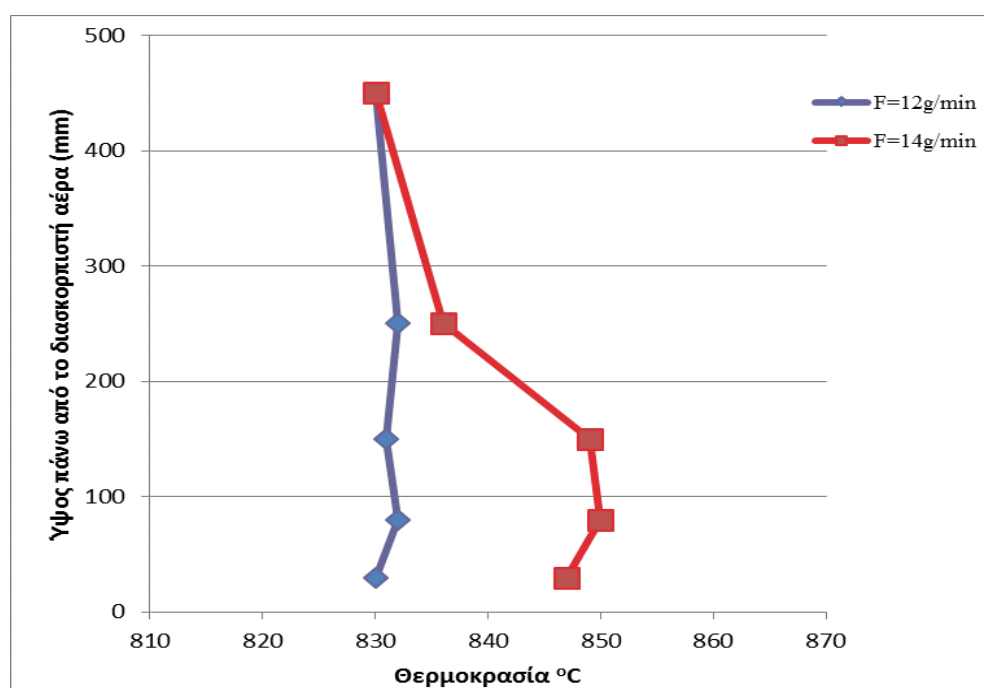


Διάγραμμα 4.4.1: Προφίλ θερμοκρασιών κατά μήκος του καυστήρα για περίσσεια αέρα $\lambda=1,4$ συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου

Στο Διάγραμμα 4.4.1 παρατίθεται το προφίλ των θερμοκρασιών κατά μήκος του καυστήρα για περίσσεια αέρα $\lambda=1,4$ για τρεις διαφορετικές τροφοδοσίες καυσίμου

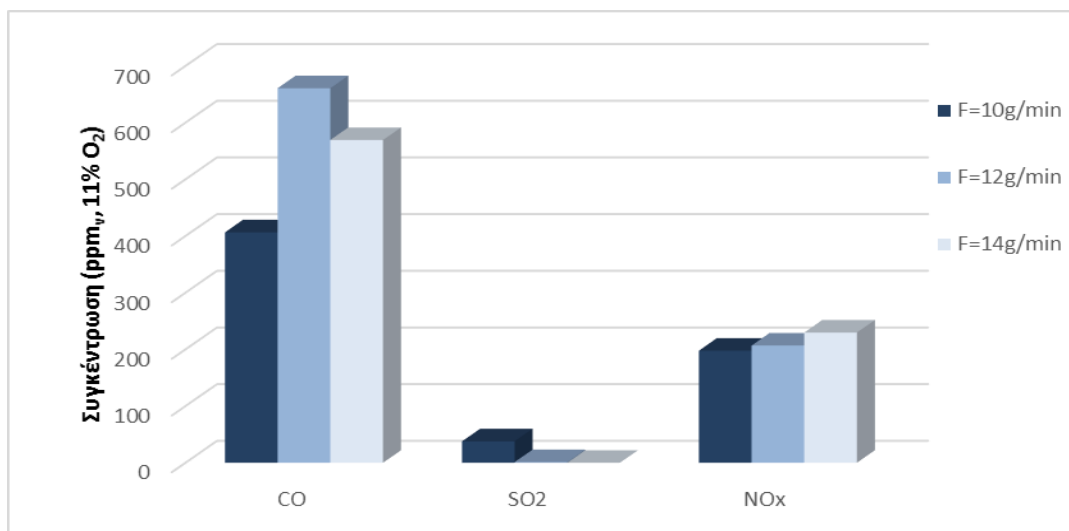
($F=10\text{g/min}$, $F=12\text{g/min}$ και $F=14\text{g/min}$). Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνουμε την τροφοδοσία του καυσίμου υπάρχει και ανάλογη αύξηση των θερμοκρασιών.

Αντίστοιχα στο Διάγραμμα 4.4.2 δίνεται το προφίλ των θερμοκρασιών κατά μήκος του καυστήρα για τρεις διαφορετικές τροφοδοσίες καυσίμου ($F=10\text{g/min}$, $F=12\text{g/min}$ και $F=14\text{g/min}$) και για περίσσεια αέρα $\lambda=1.5$. Για μεγαλύτερη τροφοδοσία καυσίμου οι θερμοκρασίες παρουσιάζουν αντίστοιχη αύξηση, αλλά όσο αυξάνεται το ύψος πάνω από τον διασκορπιστή οι τιμές των θερμοκρασιών τείνουν να συγκλίνουν μέχρι που στο τέλος παρουσιάζουν τις ίδιες τιμές.



Διάγραμμα 4.4.2: Προφίλ θερμοκρασιών κατά μήκος του καυστήρα για περίσσεια αέρα $\lambda=1,5$ συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου

Στο Διάγραμμα 4.4.3 παρατίθενται οι μέσοι όροι των εκπομπών CO , NO_x και SO_2 για κληματίδες με περίσσεια αέρα $\lambda=1,4$ για τρεις διαφορετικές τροφοδοσίες καυσίμου ($F=10\text{g/min}$, $F=12\text{g/min}$ και $F=14\text{g/min}$). Οι τιμές του NO_x παρουσιάζουν αντίστοιχη αύξηση των τιμών τους με την αύξηση της τροφοδοσίας, δηλώνοντας τον σχηματισμό NO_x λόγω του αζώτου του καυσίμου. Οι τιμές του SO_2 είναι πολύ μικρές, σχεδόν μηδενικές, με μόνο μία μικρή αύξηση για την τροφοδοσία $F=10\text{g/min}$. Όσον αφορά τη συγκέντρωση του CO στις τροφοδοσίες καυσίμου $F=10\text{g/min}$ και $F=14\text{g/min}$ παρουσιάζει αντίστοιχη αύξηση της τιμής του με την αύξηση του ρυθμού τροφοδοσίας. Στην τροφοδοσία $F=12\text{g/min}$ εμφανίζει τη μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης του, γεγονός που οφείλεται σε παραγόμενες ποσότητες πτητικών συστατικών που δεν πρόλαβαν να καούν πλήρως.



Διάγραμμα 4.4.3: Μέσος όρος εκπομπών CO, NO_x και SO₂ για περίσσεια αέρα λ=1,4 συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου

Πίνακας 4.4.2: Απόδοση καύσης για λ=1,4 συναρτήσει της τροφοδοσίας καυσίμου

Είδος καυσίμου	LBA	LFA	Lco	Απόδοση
Κληματίδες				
F (g/min)	(%)	(%)	(%)	(%)
10	0,01	0,45	0,30	99,24
12	0,02	0,38	0,40	99,20
14	0,03	0,35	0,43	99,19

Όπως συμπεραίνουμε και από τον Πίνακα 4.4.2, η απόδοση καύσης είναι υψηλή (>99.19) για όλες τις τροφοδοσίες καυσίμου και για περίσσεια αέρα λ=1.4. Η μεγαλύτερη απόδοσης καύσης εμφανίζεται για τροφοδοσία καυσίμου ίση με 10g/min. Παρατηρούμε ότι η απόδοση καύσης μειώνεται με αύξηση της τροφοδοσίας καυσίμου.

Στον Πίνακα 4.4.3 παρατίθενται τα αποτελέσματα από την ανάλυση των ορυκτολογικών φάσεων (XRD) στις τέφρες των καυσίμων για περίσσεια αέρα λ=1.4 συναρτήσει της τροφοδοσία καυσίμου, όπου παρατηρείται υψηλότερη περιεκτικότητα σε αλβίτη, λόγω παράσυρσης υλικού στον κυκλώνα. Επίσης παρατηρείται παρουσία ασβεσίτη, χαλαζία, μοσχοβίτη και φερχιδίτη σε χαμηλή περιεκτικότητα, αλλά για κάθε τροφοδοσία καυσίμου. Σημαντικό είναι να σημειωθεί ότι πολλά από τα ορυκτά που παρουσιάζονται στην ιπτάμενη τέφρα, απουσιάζουν από την τέφρα πυθμένα για τροφοδοσία καυσίμου F=10g/min. Η παρουσία αρκανίτη και αλίτη συνδέεται με την πτητικότητα αυτών των ενώσεων στις συνθήκες καύσης.

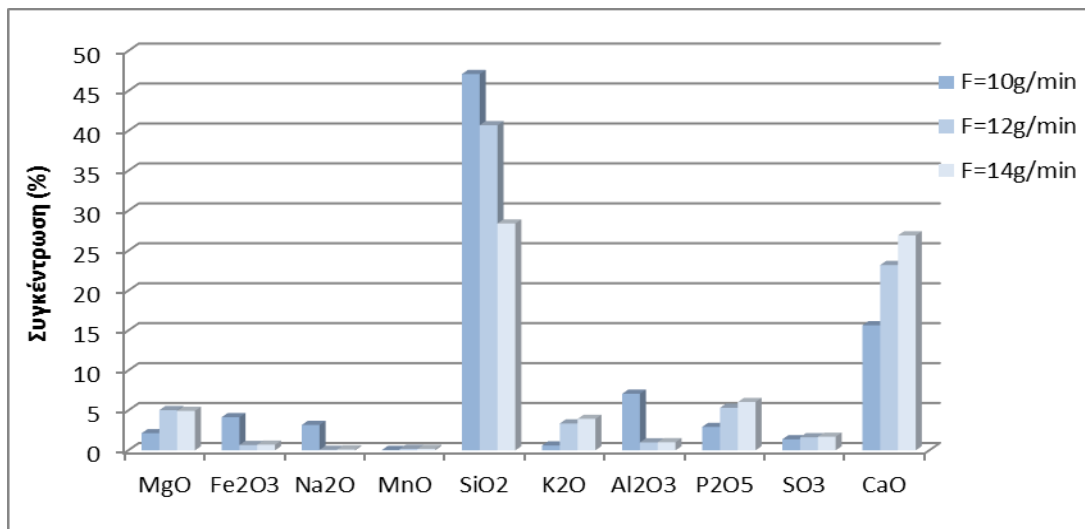
Πίνακας 4.4.3: Ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων στις τέφρες για περίσσεια αέρα $\lambda=1,4$ συναρτήσει της τροφοδοσίας καυσίμου

ΟΡΥΚΤΟ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΑΡΧΙΚΟ ΥΛΙΚΟ ΚΛΙΝΗΣ	ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ		ΤΕΦΡΑ ΠΥΘΜΕΝΑ	
			F= 10g/min	F=12g/min	F= 10g/min	F=12g/min
Calcite	CaCO_3		++	+++	++	++
Fairchildite	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$		+	+		+
Fluorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{.94}\text{Cl}$		+	+		+
Periclase	MgO		+	+		+
Arcanite	K_2SO_4		+	+		
Albite, calcian	$(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$	+++	+++	++	+++	+++
Halite, potassian	$\text{K}_{0,4}\text{Na}_{0,6}\text{Cl}$		+	+		+
Quartz	SiO_2	+	+		+	+
Magnesioarfvedsonite	$(\text{Na}, \text{K})_3(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{F}, \text{OH})_2$		+	+		
Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	+	+	+	+	+

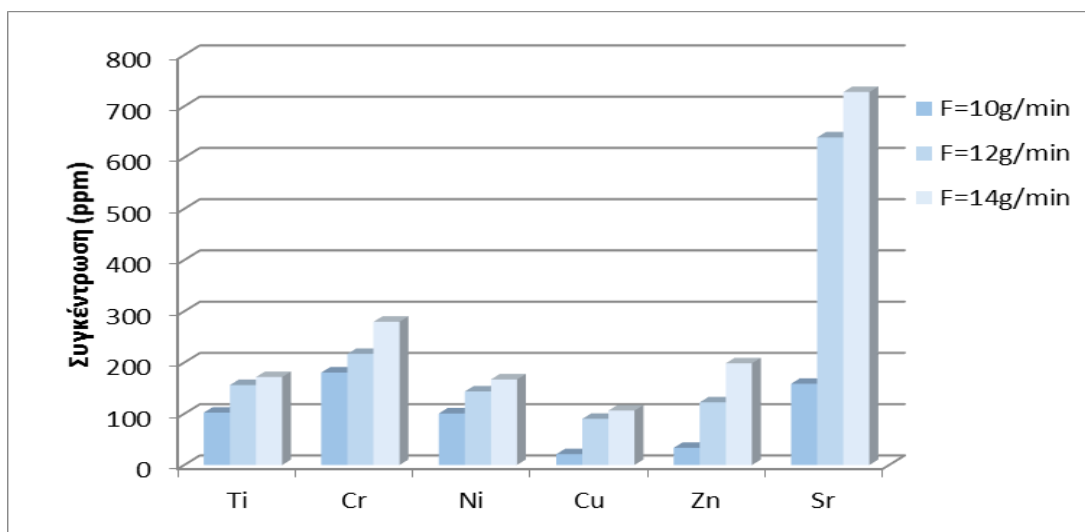
(+) Περιεκτικότητα τέφρας σε ορυκτό: + χαμηλή, ++ μέτρια, +++ υψηλή

Στο Διάγραμμα 4.4.4 παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται ο ρυθμός τροφοδοσίας οι συγκεντρώσεις σε κύρια οξείδια από την καύση κληματίδων είναι μεγαλύτερες. Εξαιρέση αποτελεί το Si, Fe, Na και το Al τα οποία στο μικρότερο ρυθμό τροφοδοσίας παρουσιάζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση. Γενικά, για τα κύρια στοιχεία συμπεραίνουμε ότι όταν αυξάνεται η τροφοδοσία σε βιομάζα, παρατηρείται αντίστοιχη αύξηση στα K, P, Ca, Mg, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας αυτών στη βιομάζα. Η θετική συσχέτιση των Sr με Ca είναι σαφής.

Στο Διάγραμμα 4.4.5 αναφέρονται οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων της ιπτάμενης τέφρας σε περίσσεια αέρα $\lambda=1.4$ και για τρεις τροφοδοσίες καυσίμου ($F=10\text{g/min}$, $F=12\text{g/min}$ και $F=14\text{g/min}$). Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε όσο αυξάνεται η τροφοδοσία αυξάνονται και οι συγκεντρώσεις. Οι συγκεντρώσεις των τοξικών μετάλλων As, Pb, Cd, Co και Hg ήταν τόσο χαμηλή ($<0.08\text{-}2\text{ppm}$), που μια σύγκριση σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας της ρευστοποιημένης κλίνης δεν ήταν δυνατή.

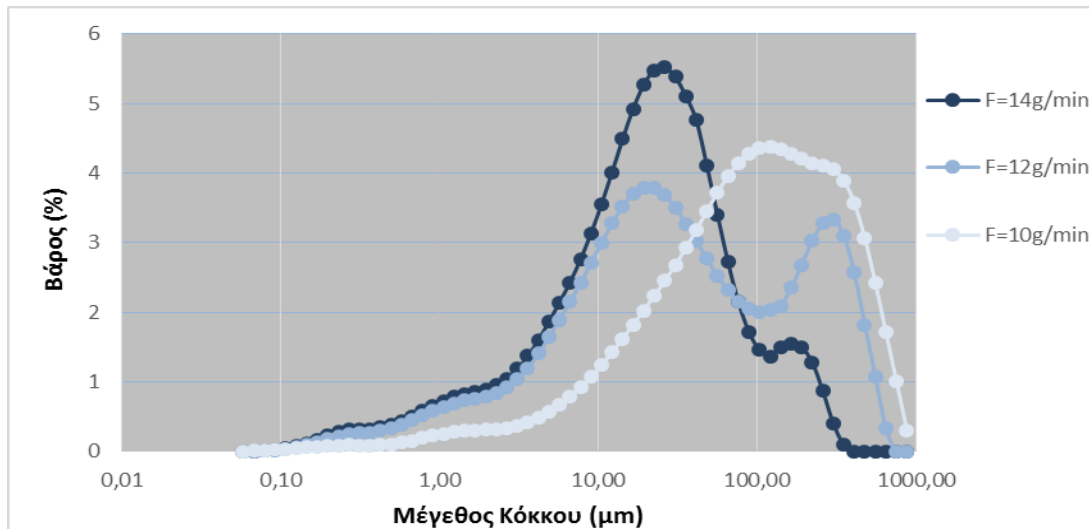


Διάγραμμα 4.4.4: Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας (%) σε βασικά οξείδια για περίσσεια αέρα $\lambda=1,4$ συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου

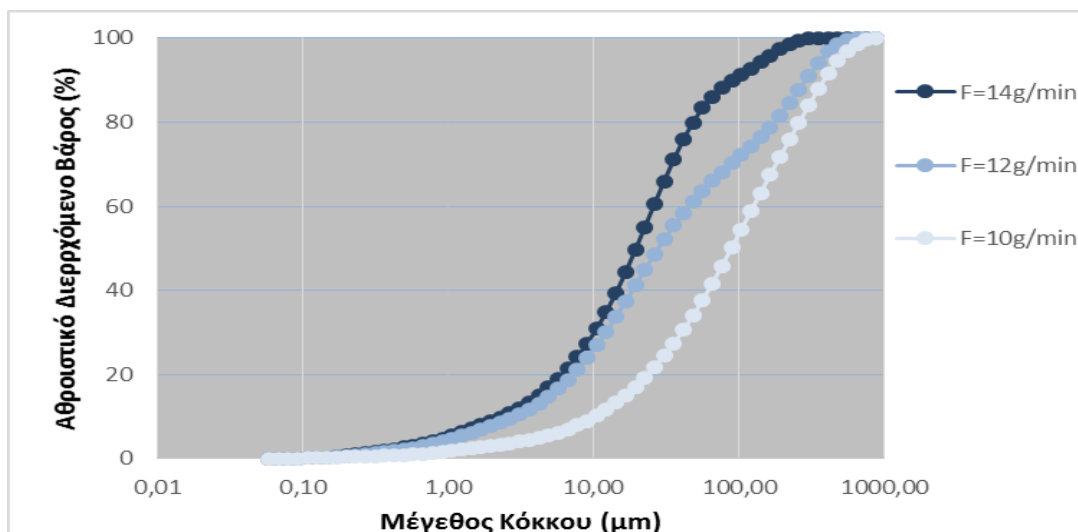


Διάγραμμα 4.4.5: Χημική ανάλυση ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας για περίσσεια αέρα $\lambda=1,4$ συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου

Στο Διάγραμμα 4.4.6 δίνεται η πυκνότητα κατανομής της ιπτάμενης τέφρας ύστερα από καύση για περίσσειας αέρα $\lambda=1,4$ συναρτήσει της τροφοδοσίας καυσίμου, ενώ στο Διάγραμμα 4.4.7 δίνεται η αθροιστική κατανομής βάρους (%) της ιπτάμενης τέφρας για ίδιες συνθήκες καύσης. Αρχικά για τροφοδοσία καυσίμου $F=10\text{g/min}$, το δείγμα χαρακτηρίζεται ως ενδιάμεσο σε μέγεθος, καθώς το 80% του δείγματος αναλογεί σε μέγεθος κόκκων ως 250 μm . Επιπρόσθετα, μπορούμε να το καλέσουμε ως μονοπληθυσμιακό με μέγεθος πληθυσμού ίσο με 120.67 μm . Η τιμή d_{90} , που αντιπροσωπεύει τη διάμετρο των κόκκων σε ποσοστό διερχομένων 90%, υπολογίζεται σε



Διάγραμμα 4.4.6: Πυκνότητα κατανομής ιπτάμενης τέφρας για περίσσεια αέρα $\lambda=1,4$ συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου



Διάγραμμα 4.4.7: Αθροιστική κατανομή βάρους (%) ιπτάμενης τέφρας για περίσσεια αέρα $\lambda=1,4$ συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου

383.53 μm . Ενδεικτικά αναφέρονται οι τιμές d_{10} και d_{50} , που αντιπροσωπεύουν τη διάμετρο των κόκκων σε ποσοστά διερρηχόμενων 10% και 50%, των οποίων οι τιμές είναι 10.26 μm και 88.52 μm , αντίστοιχα.

Όσον αφορά το δείγμα για τη τροφοδοσία καυσίμου $F=12\text{g/min}$, μπορεί να θεωρηθεί ως ενδιάμεσο σε μέγεθος, καθώς το 80% του δείγματος αναλογεί σε μέγεθος κόκκων ως 250 μm . Επιπλέον, το δείγμα είναι διπληθυσμιακό, με μέγεθος πρώτου και κύριου πληθυσμού ίσο με 19.31 μm και μέγεθος του δευτερεύοντος πληθυσμού ίσο με 301.68 μm . Η τιμή d_{90} , που αντιπροσωπεύει τη διάμετρο των κόκκων σε ποσοστό διερρηχόμενων 90%,

υπολογίζεται σε 286.79 μm . Ενδεικτικά αναφέρονται οι τιμές d_{10} και d_{50} , που αντιπροσωπεύουν τη διάμετρο των κόκκων σε ποσοστά διερχομένων 10% και 50%, των οποίων οι τιμές είναι 2.89 μm και 27.75 μm , αντίστοιχα.

Όπως μπορούμε να διακρίνουμε, το δείγμα για $F=14\text{g/min}$ είναι λεπτόκοκκο, καθώς πάνω από το 80% είναι κάτω από 100 μm και διπληθυσμιακό. Ο πρώτος και κύριος πληθυσμός έχει μέγεθος 30.53 μm και ο δευτερεύον πληθυσμός έχει μέγεθος 163.77 μm . Η τιμή d_{90} , αντιπροσωπεύει τη διάμετρο των κόκκων σε ποσοστό διερχομένων 90%, υπολογίζεται σε 89.03 μm . Ενδεικτικά αναφέρονται οι τιμές d_{10} και d_{50} , που αντιπροσωπεύουν τη διάμετρο των κόκκων σε ποσοστά διερχομένων 10% και 50%, οι οποίες είναι 2.34 μm και 19.51 μm , αντίστοιχα.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Συμπεράσματα

Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων των πειραμάτων καύσης συμπεραίνουμε τα εξής:

- ❖ Το καύσιμο έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε άζωτο και σε θείο. Επίσης, έχει υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά και χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα, γεγονός που το καθιστά καλής ποιότητας.
- ❖ Κάτω από συνθήκες ρευστοποίησης, για ρυθμό τροφοδοσίας από 10g/min έως 14g/min και περίσσεια αέρα μεταξύ 1.3 και 1.7, η θερμοκρασία της κλίνης κατά την καύση διατηρήθηκε στο εύρος των 821-868°C. Η καύση πραγματοποιήθηκε εντός της κλίνης.
- ❖ Οι εκπομπές CO ήταν χαμηλότερες από τα επιτρεπόμενα όρια, ενώ οι εκπομπές SO₂ ήταν αμελητέες. Οι εκπομπές NO_x σε ορισμένες περιπτώσεις ήταν υψηλότερες από τα επιτρεπόμενα όρια.
- ❖ Η υψηλότερη απόδοση καύσης παρατηρήθηκε κατά την καύση βιομάζας για τροφοδοσία καυσίμου 10g/min και λόγο περίσσειας αέρα λ=1.3.
- ❖ Οι ιπτάμενες τέφρες των κληματίδων έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε στοιχεία θρεπτικά για τα φυτά, όπως Ca, Si, P, K και Mg. Τα δείγματα παρουσιάζονται εμπλουτισμένα σε Sr και σε μικρότερο βαθμό σε Cr. Η περιεκτικότητα όλων των τεφρών σε τοξικά βαρέα μέταλλα (As, Cd, Hg, Pb) είναι χαμηλή. Σύμφωνα με την πυκνότητα κατανομής, οι ιπτάμενες τέφρες χαρακτηρίζονται ως λεπτόκοκκες και διπληθυσμιακές.
- ❖ Σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση, τα κύρια ορυκτά που εντοπίστηκαν στις ιπτάμενες τέφρες είναι ο ασβεστίτης και ο φερριχιδίτης. Επιπρόσθετα, εντοπίστηκαν ορυκτά όπως, ο αμφίβολος, ο φθοροαπατίτης, ο αρκανίτης, ο δολομίτης, ο χαλαζίας και το περίκλαστο.
- ❖ Η αύξηση της περίσσειας αέρα, προκάλεσε την πτώση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κλίνης σε όλα τα τμήματα του κυλινδρικού καυστήρα, μειώνοντας τη συνολική απόδοση της καύσης και αυξάνοντας της εκπομπές των αερίων. Η σύσταση των τεφρών δε μεταβλήθηκε αισθητά με την αύξηση της περίσσειας αέρα.
- ❖ Η αύξηση της τροφοδοσίας του καυσίμου για περίσσεια αέρα λ=1.4 προκάλεσε αύξηση της θερμοκρασίας καύσης και των εκπομπών CO, NO_x. Επίσης παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης των κυρίων οξειδίων K, P, Ca στις ιπτάμενες τέφρες λόγω της υψηλής περιεκτικότητας αυτών στη βιομάζα, καθώς και αύξηση της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων σε αυτές.

Προτάσεις

Χρήσιμη 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 σε υψηλότερες θερμοκρασίες καύσης. 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”, Εκδόσεις Τζιόλα, Αθήνα
2. BP Statistical Review of World Energy (2011)
<http://www.bp.com/sectionbodycopy.do?categoryId=7500&contentId=7068481>
3. http://eprints.teikoz.gr/125/1/D31_2009.pdf, “Οι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας στην Ελλάδα”, (2009)
4. www.greenpeace.org
5. www.eng.auth.gr
6. <http://telstar.ote.cmu.edu/envIRON/m3/s3/10use.shtml>, “Energy Use, Efficiency and the Future.
7. Steenderghenands, T., Lopez, E., Overcoming barriers to the implementation of alternative fuels for road transport in Europe, J. off Cleaner Production 16 (5) (2008), p. 557
8. Biomass Research and Development Board, NREL. Fostering the bioeconomic revolution in biobased product and bioenergy. Report NREL/MP 28950; 2001
9. Msnistid, K., Giu, G., Riesgo, J., “The European Commission perspective in biomass and waste thermochemical conversion. In: A.V. Bridgwater, Editor, Pyrolysis and gasification of biomass and waste, Strasbourg (2002), p.1.
10. Βάμβουκα, Δ., (2005). “Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας. Η περίπτωση της Κρήτης”, Πρακτικά Ημερίδας “Συσσωματώματα βιομάζας. Προοπτικές ανάπτυξης της Ελληνικής αγοράς”, Χανιά.
11. Βάμβουκα, Δ., (2002). “Καθαρή χρήση γαιανθράκων – Τεχνολογίες χαμηλής τάξης”, Εκδόσεις Ιων.
12. Ενεργειακές καλλιέργειες για την παραγωγή υγρών και στερεών βιοκαυσίμων στην Ελλάδα, ΚΑΠΕ (2006)
13. E. Alakangas, BHillring and L.S. Nikolaisen. Trade of solid biofuels and fuel prices in Europe. VTT Processes. Swedish Univ. of Agricultural Sciences, Centre for Biomass Technology Danish Technological Institute; 2002
14. EUBIONET IIb. Bioenergy and renewable energy in Europe: country basis information for EU – 25. www.eubionet ; 2005.
15. A.V. Bringwater, Fast pyrolysis of biomass: a handbook vol 3, CPL Press, UK (2005), p. 105
16. K. Veijonen, P. Vainikka, T.Jarvinen and E. Alakangas. Biomass co-firing-an efficient way to reduce greenhouse gas emissions. Eubionet, Finland; 2003
17. E. Rensfelt and B. Gobel, Strategies for development: implementation of biomass gasification. In: A.V. Bringwater, Editor, Pyrolysis and gasification of biomass and waste, Stranbourg (2002), p.681

18. R. Brand, Networks in renewable energy policies in Germany and France, Proceedings of Berlin Conference on the Human Dimension of Global Environmental Change – Greening of Policies, Policy Integration and Interlinkages, Berlin (2004), p.E2.
19. Biofuels Barometer. Systemes Solaires – Le journal des Energies Renouvelables; 2007
20. L. Pelkmans, K.Govaerts, E. ekiaris, E. Portouli and G. Georgopoulos, European biofuels strategy, Int. J. of Environmental Studies 64(3) (2007), p.325
21. <http://waitbutwhy.com/2015/06/how-tesla-will-change-your-life.html#3>
22. Αποστολάκης, Μ., Κυρίτσης, Σ., Σούτερ, Χ., (1987). «Το ενεργειακό δυναμικό της βιομάζας γεωργικών και δασικών υποπροϊόντων», Ελληνικό κέντρο παραγωγικότητας (ΕΛ.ΚΕ.ΠΑ), Αθήνα.
23. Αγερίδης, Γ., (2006). Διημερίδα: «Τα βιοκαύσιμα και ο αναπτυξιακός τους ρόλος για τη βιομηχανία και τον αγροτικό τομέα», Θεσσαλονίκη.
24. Ο κύκλος του άνθρακα:
http://www.nasa.gov/centers/langley/news/researchernews/rn_carboncycle.html
25. <http://www.physics4u.gr/energy/biofuels.html>, (2007). «Είναι τα βιοκαύσιμα ενεργειακή λύση για το πρόβλημα της ενέργειας;»
26. <http://www.in.gr/news/article.asp?lngEntityID=790980>, (2007). «Σπάει μήνες σιωπής ο Κάστρο και επιτίθεται στις ΗΠΑ για τα βιοκαύσιμα».
27. <http://www.dosenergy.gr>
28. Μαρινάκης, Ι., (2008), Βιομάζα, <http://imarinakiss.webs.com/energy.biomass.pdf>
29. Σιούλας, Κ., (2009), Βιοαέριο στην Ελλάδα, Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας
30. T.van Herwijnen and L. Kuiper, Innovative ideas and market opportunities identified by the biomass upstream consortium, Proceedings of the 14th European Biomass Conference, Paris (2005), p.492
31. http://users.auth.gr/darakas/Industrial_Wastewater_Treatment_2006.pdf
32. Lyrantzis, G., (1995), “The use of wood for energy”, PACTE (Programme d’ Action des Collectivites Territoriales) Wood – Energy Project meeting in Chania
33. Αποστόλου, Α., (2011), “Διερεύνηση των βοστρύχων της αμπέλου ως πλούσια πηγής βιοδραστικών πολυφαινόλων και μελέτη της βιολογικής δράσης των εκχυλισμάτων τους, Αθήνα.
34. Λιαντινιώτη, Κ., (2011), “Διερεύνηση δυνατοτήτων παραγωγής και αξιοποίησης βιοαερίου στην περιοχή του Μετσόβου”, Αθήνα
35. <http://www.minagric.gr>
36. 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.

37. Van de Velden, M., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B., Dewil, R., (2010), "Fundamentals kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction", *Renewable Energy*, Volume 35, Issue 1, p. 232-242.
38. 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.
39. Smolders, K., Baeyens, J., (2003), In: Bridgwater AV, editor. "Operating parameters for the CFB processing of biomass".
40. 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.
41. Khan, A.A., Aho, M., De Jong, W., Vainikka, P., Janssens, 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.
42. 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.
43. 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.
44. 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.
45. 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.
46. Avidan, A.A, King, D.F., Knowlton, T.M., Pell, M., (2000). «Fluidization», *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc.
47. 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.
48. Obernberger, I., (1998). "Decentralized biomass combustion: State of the art and future development", *Biomass and Bioenergy*, Volume 14, Issue 1, p. 33-56.
49. Quaak, P., Knoef H. and H. Stassen, (1999). "Energy from biomass: A review of combustion and gasification technologies.", *World Bank technical paper*.
50. Demirbas M.F., 2007, Emissions of polychlorinated dibenzo – p – dioxins and dibenzofurans from biomass combustion and solid waste incineration, *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, vol. 29, p. 1041 – 1047.

51. Vamvuka, D., Sdrolas, T., Christou, M., Tsoutsos, T., (2000), CHP systems in Crete using biomass residues. Proceedings of the 1st World.
52. Vamvuka, D., Tsoutsos, T., (2002), Energy exploitation of agricultural residues in Crete.
53. <http://www.in.gr/news/article.asp?lngEntityID=790980>, (2007). «Σπάει μήνες σιωπής ο Κάστρο και επιτίθεται στις ΗΠΑ για τα βιοκαύσιμα».
54. Βάμβουκα, Δ., (2002). «Καθαρή χρήση γαιανθράκων – Τεχνολογίες γαιανθράκων χαμηλής τάξης», Εκδόσεις Ιων.
55. BIOXYM A.E. Βιομηχανία Χυμών Χανιά Κρήτης
56. Lobert J.M., 1999, Global chlorine emissions from biomass burning: reactive chlorine emissions inventory, Journal of Geophysical Research, vol. 104, p. 8373.
57. Gupta D.C., 1999, Environmental aspects of selected trace elements associated with coal; natural waters of Pench Valley coalfield of India and their impact on human health, International Journal of Coal Geology, vol. 40, p. 133 – 149.
58. Gullett B., Touati A., 2003, PCDD/F emissions from burning wheat and rice field residue, Atmospheric Environment, vol. 37, p. 4893 – 4899.
59. Nussbaumer T., 2003, Combustion and co – combustion of biomass: fundamentals, technologies and primary measures for emission reduction, Energy and Fuels, vol. 17, p. 1510 – 1521.
60. Κωστάκης Γ., 1999, Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
61. www.asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Bullen_XRD/XRDModule_Theory_Instrument_Design_3.htm
62. 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.
63. 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.
64. www.ncagr.gov
65. Carpenter, A.M., (1998), Switching to cheaper coals for power generation, IEA Coal Research, London.
66. 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.
67. Steenari, B.M., Lindqvist, O., (1998), “High – temperature reactions of straw ash and the anti-sintering additives kaolin and dolomite”, Biomass and Bioenergy, Volume 14, Issue 1, p. 67-76.
68. Koukoulas, 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.

69. 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.

70. 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.

71. 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.

72. 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.

73. ΥΑ οικ. 189533/2011, ΦΕΚ 2654Β/9/11/2011

74. Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος, (2005), “Εναλλακτικοί Τρόποι Διαχείρισης των Παραπροϊόντων από Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων”, Αθήνα.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ