

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΞΕΥΓΕΝΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

“ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ
ΔΗΜΟΤΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ, ΣΕ ΜΗΝΙΑΙΑ ΒΑΣΗ, ΜΕ ΣΤΟΧΟ ΤΗΝ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΤΟΥΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ.”



ΚΟΣΜΑΔΑΚΗ ΜΑΡΙΑ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

κα. Βάμβουκα-Καλουμένου Δέσποινα, Καθηγήτρια (Επιβλέπουσα)

κ. Γιδαράκος Ευάγγελος, Καθηγητής

κ. Διαμαντόπουλος Ευάγγελος, Καθηγητής

Χανιά 2016

Η έγκριση της Διπλωματικής Εργασίας από την τριμελή εξεταστική επιτροπή δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα. Η Διπλωματική Εργασία βαθμολογείται.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Με τα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων να εξαντλούνται και τις ποσότητες των Αστικών Στερεών Απορριμμάτων (ΑΣΑ) να αυξάνονται δραματικά κάθε χρόνο, η εύρεση μίας εναλλακτικής λύσης είναι απαραίτητη. Τα ΑΣΑ θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ενεργειακά, συμβάλλοντας τόσο στη μείωση της χρήσης των συμβατικών καυσίμων, όσο και στην διαχείριση και μείωση του όγκου τους που εναποτίθεται στο περιβάλλον. Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να συμβάλει στην επίλυση του ενεργειακού αυτού προβλήματος, μελετώντας τη θερμική συμπεριφορά των ΑΣΑ σε υψηλές θερμοκρασίες και τη διακύμανση της σύστασής τους, μηνιαία, για ένα χρόνο. Οι πειραματικές διαδικασίες που πραγματοποιήθηκαν περιελάμβαναν την προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση των αρχικών δειγμάτων των ΑΣΑ, καθώς και τον υπολογισμό της θερμογόνου δύναμής τους. Στην συνέχεια, παρασκευάστηκαν τέφρες και πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση αυτών. Ειδικότερα, οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ICP-MS, μέθοδος χρωματομετρικού προσδιορισμού και φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS). Επίσης, πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση των τεφρών με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων-X (XRD). Τέλος, η θερμική συμπεριφορά των δειγμάτων μελετήθηκε μέσω πειραμάτων σε θερμοζυγό TG/DTG (διαφορική θερμοβαρυτομετρική ανάλυση).

Τα αποτελέσματα των πειραματικών διαδικασιών έδειξαν ότι τα δείγματα είναι πλούσια σε πτητικά συστατικά ($\approx 68\%$) και τέφρα ($\approx 29\%$), ενώ έχουν χαμηλή θερμογόνο δύναμη ($\approx 15 \text{ MJ/kg}$). Από την καύση των ΑΣΑ αναμένονται χαμηλές εκπομπές λόγω S και Cl, ενώ εκτιμάται ότι οι εκπομπές NO_x του αζώτου θα είναι αυξημένες. Οι τέφρες των ΑΣΑ είναι εμπλουτισμένες σε Ca, Si και λιγότερο σε P. Τα ιχνοστοιχεία που παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες είναι το Sr και ο Zn, ενώ σημαντικές είναι οι περιεκτικότητες και των Pb, Cr και As. Επιπλέον, τα ΑΣΑ παρουσιάζουν μεγάλη τάση για επικαθίσεις και επισκωριάσεις, λόγω της υψηλής τους περιεκτικότητας σε αλκάλια. Τέλος, από τα διαγράμματα DTG, τόσο της πυρόλυσης όσο και της καύσης, συμπεραίνεται ότι η θερμική συμπεριφορά των ΑΣΑ δεν παρουσιάζει μεγάλη διαφοροποίηση μεταξύ των μηνών. Αυτό αποτελεί θετικό χαρακτηριστικό για τη μελλοντική τους χρήση ως καύσιμη ύλη. Παρόλα αυτά, λόγω της χαμηλής θερμογόνου δύναμης, της υψηλής περιεκτικότητας σε τέφρα και των αυξημένων εκπομπών NO_x , τα ΑΣΑ προτείνονται ως δευτερεύον καύσιμο για συν-καύση.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο “Διακύμανση της σύστασης και της θερμικής συμπεριφοράς δημοτικών στερεών αποβλήτων, σε μηνιαία βάση, με στόχο τη ενεργειακή τους αξιοποίηση” έχει ως στόχο την μελέτη της συμπεριφοράς Αστικών Στερεών Αποβλήτων (ΑΣΑ) κατά την καύση τους σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς και την διακύμανση της χημικής σύστασης των τεφρών τους με σκοπό τη μελλοντική τους χρήση για παραγωγή ενέργειας.

Ολοκληρώνοντας την διπλωματική μου εργασία και κλείνοντας τον κύκλο των σπουδών μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την καθηγήτρια κυρία Δέσποινα Βάμβουκα-Καλούμενου, για τις πολυτιμες συμβουλές και την καθοδήγησή της, καθ’ όλη την διάρκεια της συνεργασίας μας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Στέλιο Σφακιωτάκη, υπεύθυνο του Εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, για την βοήθεια του κατά το πειραματικό μέρος της διπλωματικής, καθώς επίσης την κ. Χαμηλάκη Ελένη για την βοήθεια της στις αναλύσεις CHNS και στην θερμοβαρυτομετρική ανάλυση TG/DTG. Για την παραχώρηση των δειγμάτων των ΑΣΑ από τη ΔΕΔΙΣΑ Χανίων, ευχαριστίες αποδίδονται στον κ. Πατεράκη Κώστα, διευθυντή του εργοστασίου της ΔΕΔΙΣΑ.

Ευχαριστίες επίσης θέλω να αποδώσω στην κ. Πεντάρη Δεσποινα και στον κ. Αλεβίζο Γιώργο, καθώς επίσης στο εργαστηριακό προσωπικό των εργαστηρίων Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, Τεχνολογίες Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάσταση Εδαφών για την βοήθεια στις πειραματικές διαδικασίες και την παραχώρηση συσκευών και μηχανημάτων.

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Γιδάρako Ευάγγελο και κ. Διαμαντόπουλο Ευάγγελο για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου, που στάθηκαν δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια και με στήριξαν στις δύσκολες στιγμές.

Αφιερώνεται
στην οικογένεια μου και
στην Κατερίνα.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	v
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	vii
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	3
2.1. Η βιομάζα ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.....	3
2.2 Υπολειμματική Βιομάζα.....	5
2.2.1 Αγροτικά υπολείμματα.....	5
2.2.2 Δασικά υπολείμματα.....	7
2.2.3 Βιομηχανικά απόβλητα.....	7
2.2.4 Δημοτικά απόβλητα.....	8
2.3 Ενεργειακή αξιοποίηση υπολειμματικής βιομάζας.....	11
2.4 Καύση Βιομάζας.....	12
2.4.1 Βασικές αρχές.....	12
2.4.2 Επίδραση της σύνθεσης της τροφοδοσίας.....	14
2.5 Θερμική Ανάλυση.....	16
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	18
3.1 Συλλογή και προεργασία δειγμάτων.....	18
3.2 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση.....	19
3.2.1 Προσεγγιστική ανάλυση.....	19
3.2.2 Στοιχειακή ανάλυση.....	20
3.3 Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης.....	22
3.4 Αναλύσεις Τεφρών.....	24
3.4.1.Φασματογραφία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος(ICP –MS).....	24
3.4.2 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης.....	26

3.4.3 Χρωματομετρικός προσδιορισμός φωσφόρου	28
3.4.4 Περιθλασιμετρία ακτίνων –X	29
3.5 Θερμική ανάλυση.....	31
3.5.1 Περιγραφή εξοπλισμού	32
3.5.2 Πειραματική διαδικασία	32
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ	35
4.1 Χημικός χαρακτηρισμός αρχικών δειγμάτων	35
4.1.1 Προσεγγιστική ανάλυση	36
4.1.2 Στοιχειακή ανάλυση.....	38
4.2 Σύσταση Τέφρας	42
4.2.1 Χημική ανάλυση σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία	42
4.2.2 Εκτίμηση δημιουργίας επικαθίσεων και επισκωρώσεων.....	47
4.2.3 Ορυκτολογική ανάλυση	49
4.3 Θερμική συμπεριφορά μέσω θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης	50
4.3.1 Πυρόλυση.....	50
4.3.2 Καύση	59
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	67
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	70

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ως ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ), ορίζονται οι ενεργειακές πηγές οι οποίες υπάρχουν σε αφθονία στο περιβάλλον και θεωρούνται ανεξάντλητες. Σημαντικό χαρακτηριστικό τους αποτελεί το γεγονός ότι δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον και θεωρούνται μία “πράσινη μορφή ενέργειας”. Τέτοιες πηγές ενέργειας είναι: η αιολική, η υδροηλεκτρική, η γεωθερμική, η ηλιακή και η ενέργεια από βιομάζα.

Με τον όρο βιομάζα ορίζεται η ύλη η οποία έχει οργανική προέλευση. Πιο συγκεκριμένα, πρόκειται για το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων που προέρχονται από γεωργικές (φυτικές και ζωικές ουσίες), δασοκομικές και συναφείς βιομηχανικές δραστηριότητες, καθώς και βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών αποβλήτων, αστικών λυμάτων, απορριμμάτων, όπως ορίζεται από τη νομοθεσία. (Ν. 3468/2006, ΦΕΚ Α' 129/27.06.2006). Η βιομάζα μπορεί να ταξινομηθεί, είτε βάση του ενεργειακού της περιεχομένου (πρωτογενή και δευτερογενή), είτε βάση της προέλευσής της (από ενεργειακές καλλιέργειες ή από υπολειμματικές μορφές βιομάζας).

Τα αστικά στερεά απορρίμματα (ΑΣΑ) αποτελούν ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα της Ελλάδας, καθώς με την πάροδο των χρόνων αυξάνονται συνεχώς τα ποσοστά των απορριπτόμενων υλικών. Αυτό οφείλεται σε πολλούς παράγοντες, όπως την αύξηση του πληθυσμού και μεταβλητές όπως τον τουρισμό, καθώς και το γεγονός ότι πλέον τα περισσότερα αγαθά πωλούνται συσκευασμένα. Επίσης, στην Ελλάδα πάνω από το 80% των παραγόμενων αποβλήτων απορρίπτονται σε χώρους ανεξέλεγκτης διάθεσης απορριμμάτων (ΧΑΔΑ). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παραπομπή της χώρας στο Ευρωπαϊκό Δικαστήριο και την επιβολή προστίμων. (<http://europa.eu/>) Η μετατροπή των ΑΣΑ σε ενέργεια αποτελεί κλειδί και στην οικονομία. Εάν τα απόβλητα αυτά γίνουν πρώτες ύλες, μπορεί να δημιουργηθεί μία πραγματικότητα στην οποία τα απόβλητα εξαλείφονται και η οικονομία τώνωνεται.

Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να συμβάλλει στην καταπολέμηση της ενεργειακής κρίσης προτείνοντας μία εναλλακτική πηγή ενέργειας όπως τα ΑΣΑ. Επίσης να διερευνηθεί η διακύμανση της σύστασης και της θερμικής συμπεριφοράς τους, σε μηνιαία βάση, με στόχο την ενεργειακή τους αξιοποίηση. Η χρήση των ΑΣΑ ως καύσιμο, θα συμβάλλει στον έλεγχο και μείωση του όγκου των καθημερινά απορριπτόμενων υλικών, καθώς θα αξιοποιείται το οργανικό κλάσμα αυτών για την παραγωγή ενέργειας. Η μείωση αυτή του όγκου των ΑΣΑ στους Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ) μπορεί να είναι περίπου το 75% του αρχικού τους όγκου, καθώς θα εναποτίθεται μόνον η τέφρα.

Ειδικότερα, σε αυτή την εργασία, μελετήθηκε η διαφοροποίηση κάποιων χημικών ιδιοτήτων των ΑΣΑ της ΔΕΔΙΣΑ του δήμου Χανίων σε μηνιαία βάση, καθώς επίσης και η θερμική τους συμπεριφορά, προκειμένου τα υλικά αυτά να χρησιμοποιηθούν μελλοντικά ως καύσιμα για παραγωγή ενέργειας. Στην συνέχεια, μελετήθηκαν οι τέφρες των δειγμάτων και έγινε ανάλυση της χημικής σύστασής τους. Σκοπός ήταν να διερευνηθεί η τάση τους για επικαθίσεις στους καυστήρες καύσης και να μελετηθούν οι περιβαλλοντικές συνεπειες που μπορεί να αποφέρει η απόθεση τους στα ΧΥΤΑ.

Συγκεκριμένα, οι πειραματικές διαδικασίες που πραγματοποιήθηκαν περιελάμβαναν την προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση των αρχικών δειγμάτων και τον υπολογισμό της θερμογόνου δύναμής τους. Ακολούθησε παρασκευή τεφρών και χημική ανάλυση αυτών για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία με τις μεθόδους ICP-MS, χρωματομετρικού προσδιορισμού για τον προσδιορισμό του φωσφόρου και φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS) για τον προσδιορισμό του πυριτίου. Επίσης, πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση των τεφρών με περίθλαση ακτίνων-X (XRD). Τέλος, η θερμική συμπεριφορά των δειγμάτων μελετήθηκε μέσω πειραμάτων σε θερμοζυγό TG/DTG (διαφορική θερμοβαρυτομετρική ανάλυση).

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Η βιομάζα ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας

Με τον όρο βιομάζα χαρακτηρίζεται κάθε προϊόν, υποπροϊόν και υπόλειμμα το οποίο προέρχεται από οργανική ύλη. Πιο συγκεκριμένα, η βιομάζα περιλαμβάνει ζωικά απόβλητα (όπως για παράδειγμα κοπριά), φυτικά και δασικά υπολείμματα (ελαιοπυρήνες, κουκούτσια κ.α.), υποπροϊόντα της βιομηχανικής επεξεργασίας των παραπάνω, φυτικές ύλες που προέρχονται από ενεργειακές φυτείες ή φυσικά οικοσυστήματα, καθώς και το οργανικό μέρος των αστικών απορριμμάτων και λυμάτων.

Σύμφωνα με τον τρόπο κατά τον οποίο παράγεται, η βιομάζα κατατάσσεται σε δύο κατηγορίες: η βιομάζα η οποία παράγεται από ενεργειακές καλλιέργειες και οι υπολειμματικές μορφές (τα κάθε είδους φυτικά υπολείμματα, ζωικά απόβλητα και τα απορρίμματα) [1].

Μία άλλη κατηγοριοποίησή της είναι με βάση το ενεργειακό της περιεχόμενο, όπου κατατάσσεται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Η πρωτογενής αφορά φυτική βιομάζα και απορρίμματα, ενώ η δευτερογενής τα υπολείμματα επεξεργασίας της πρωτογενούς, όπως ζωικά υπολείμματα και υπολείμματα επεξεργασίας της φυτικής βιομάζας.

Οι κυριότερες εφαρμογές της βιομάζας είναι για:

- ❖ Θέρμανση θερμοκηπίων
- ❖ Θέρμανση κτιρίων με καύση βιομάζας σε ατομικούς/κεντρικούς λέβητες
- ❖ Παραγωγή ενέργειας σε γεωργικές βιομηχανίες
- ❖ Παραγωγή ενέργειας σε βιομηχανίες ξύλου
- ❖ Τηλεθέρμανση, που είναι η θέρμανση χώρων, καθώς και η προμήθεια θερμού νερού χρήσης σε ένα σύνολο κτιρίων, έναν οικισμό, ένα χωριό ή μια πόλη, από ένα κεντρικό σταθμό παραγωγής θερμότητας. Η θερμότητα μεταφέρεται σε προ-μονωμένο δίκτυο αγωγών από το σταθμό προς τα θερμαινόμενα κτίρια.
- ❖ Παραγωγή ενέργειας σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού και Χώρους Υγειονομικής ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ).
- ❖ Παραγωγή ενέργειας από υγρά βιοκαύσιμα και βιοαέριο. [<http://www.cres.gr>]

Η βιομάζα αποτελεί ανανεώσιμο υλικό και αυτό την καθιστά μια ανεξάντλητη πηγή ενέργειας, εν αντιθέσει με τα ορυκτά καύσιμα, των οποίων η αλόγιστη χρήση τα οδηγεί σε εξάντληση των αποθεμάτων τους. Άλλα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από την χρήση της βιομάζας για παραγωγή ενέργειας είναι:

- ❖ Δεν απελευθερώνονται περιττές ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) κατά την καύση της, αποτρέποντας έτσι το φαινόμενο του θερμοκηπίου.
- ❖ Η αποφυγή της επιβάρυνσης της ατμόσφαιρας με το διοξείδιο του θείου (SO_2) που παράγεται κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων και συντελεί στο φαινόμενο της “όξινης βροχής”. Η περιεκτικότητα της βιομάζας σε θείο είναι πρακτικά αμελητέα.
- ❖ Η μείωση των μετακινήσεων για τη μεταφορά των καυσίμων από το χώρο παραγωγής τους προς το χώρο διανομής τους. Η μείωση αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των εκπομπών ρύπων και την ελάττωση του κόστους μεταφοράς.
- ❖ Η 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.
- ❖ Η εξασφάλιση εργασίας και η συγκράτηση των αγροτικών πληθυσμών στις παραμεθόριες και τις άλλες γεωργικές περιοχές.

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 και η μεγάλη περιεκτικότητά της σε υγρασία, ανά μονάδα παραγόμενης ενέργειας.
- ❖ Η δυσκολία στη συλλογή, μεταποίηση, μεταφορά και αποθήκευσή της έναντι των ορυκτών καυσίμων.
- ❖ Οι δαπανηρότερες εγκαταστάσεις και εξοπλισμός που απαιτούνται για την αξιοποίηση της βιομάζας, σε σχέση με τις συμβατικές πηγές ενέργειας.
- ❖ Η μεγάλη διασπορά και η εποχιακή παραγωγή της [2].

2.2 Υπολειμματική Βιομάζα

Η υπολειμματική βιομάζα αποτελείται από υλικά τα οποία έχουν απορριφθεί, περιέχουν όμως ενέργεια και προέρχονται από παρθένα βιομάζα. Ανθρώπινες δραστηριότητες αλλά και φυσικά γεγονότα είναι τα αίτια της δημιουργίας της υπολειμματικής μορφής βιομάζας. Περιλαμβάνει :

(α) αγροτικά υπολείμματα, (β) δασικά υπολείμματα, (γ) βιομηχανικά απόβλητα και (δ) αστικά απόβλητα.

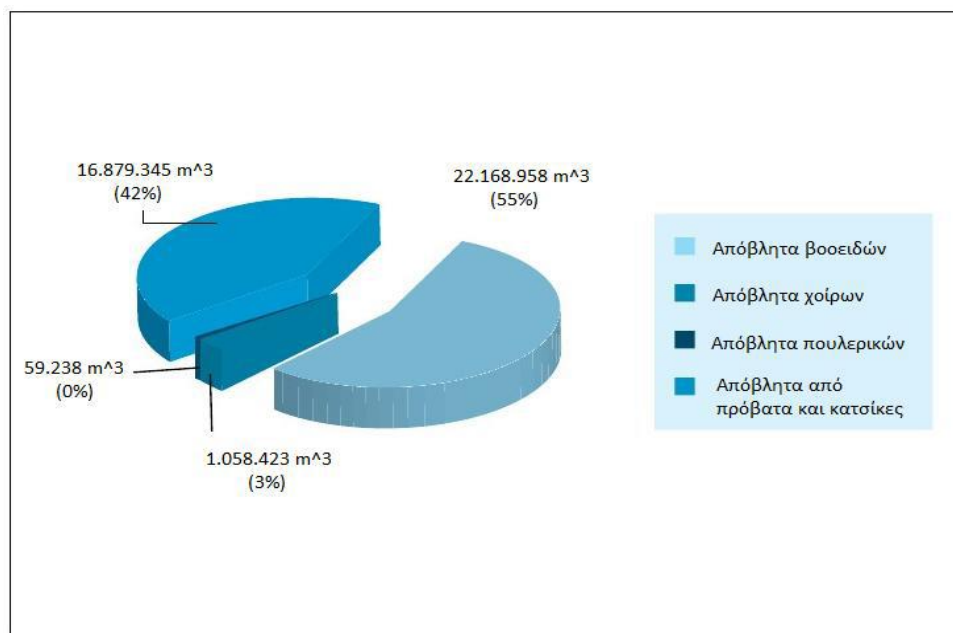
2.2.1 Αγροτικά υπολείμματα

Τα αγροτικά υπολείμματα αφορούν τα υπολείμματα που απομένουν στους αγρούς μετά τη συγκομιδή της σοδειάς και εκείνα που απορρίπτονται κατά την επεξεργασία της, καθώς και εκείνα τα οποία δημιουργούνται στις μονάδες συσκευασίας. Τα υπολείμματα αυτά έχουν συνήθως μεγάλο όγκο και αυτό καθιστά την απομάκρυνση τους από το χώρο παραγωγής δύσκολη. Επίσης, λόγω του περιορισμένου χρόνου κατά τον οποίο είναι διαθέσιμα, απαιτούν μεγάλες εγκαταστάσεις για την φύλαξη τους. 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.

Πηγές των αγροτικών υπολειμμάτων στην Ευρώπη αποτελούν κυρίως το άχυρο του κριθαριού, της σίκαλης, της βρώμης, του σίτου και του αραβόσιτου. Το άχυρο είναι το υπόλειμμα της σοδειάς που αποδίδει μεγαλύτερη ενέργεια και υποτίθεται ότι μπορεί να συλλεχθεί περίπου το 1/4 της συνολικής ποσότητας των υπολειμμάτων. Στην Ελλάδα τα ελαιόδεντρα, αμπέλια, εσπεριδοειδή, καθώς και υπολείμματα από ετήσιες καλλιέργειες (καλαμπόκι, δημητριακά κ.α.), αποτελούν τις βασικές κατηγορίες αγροτικών υπολειμμάτων. Εκτιμάται ότι περίπου 3,8 τόνοι υπολειμμάτων από υπολείμματα δασοκομίας και την συγκομιδή των αγρών είναι διαθέσιμα για παραγωγή ενέργειας [1].

Στα αγροτικά υπολείμματα κατατάσσονται και τα ζωικά απόβλητα, των οποίων κύριες πηγές αποτελούν η ζωική κοπριά και τα απόβλητα των σφαγείων. Παρουσιάζεται έντονο πρόβλημα στην διαχείριση τους, ειδικά όταν αναφερόμαστε σε περιορισμένους και συστεγασμένους χώρους μαζικής εκτροφής ζώων (όπως χοίροι, βοοειδή και πουλερικά). Έτσι, η χρήση της συγκεκριμένης μορφής βιομάζας, για παραγωγή ενέργειας, βοηθάει στη μείωση της ρύπανσης, καθώς επίσης ανοίγει νέους ορίζοντες για οικονομική ανάπτυξη. Στην Ελλάδα, η κτηνοτροφία είναι ιδιαίτερα αναπτυγμένη και έτσι παράγεται μια σημαντική ποσότητα αποβλήτων. Πιο συγκεκριμένα, ο όγκος των παραγόμενων αποβλήτων ημερήσια που

προκύπτουν από τα βοϋστάσια, τα χοιροτροφεία και τα ορνιθοτροφεία στην Ελλάδα είναι 22.168.958m³, 16.879.345m³ και 1.058.423m³, αντίστοιχα, και παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 2.1: Εκτίμηση παραγωγής ζωικών αποβλήτων στην Ελλάδα [3,4]

Επίσης, σύμφωνα με τις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, έχει απαγορευθεί η χρήση των ζωικών αποβλήτων στην διατροφική αλυσίδα των ζώων, εφόσον τα ζώα προορίζονται για κατανάλωση από τον άνθρωπο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τεράστιες ποσότητες αποβλήτων, οι οποίες πριν καταναλίσκονταν ως τροφή για ζώα, πλέον παραμένουν ανεκμετάλλευτες και το δυναμικό τους για τροφή θα μπορούσε να ληφθεί υπόψη [1].

Συνεπώς, η απόβλητη βιομάζα που προέρχεται από την κτηνοτροφία, όχι μόνο δεν είναι άχρηστη, αλλά μπορεί να επιφέρει πολλά σε περιβαλλοντικό και οικονομικό επίπεδο. Αρχικά, γιατί αποτελεί “πράσινη” πηγή ενέργειας, καθώς είναι φιλική ως προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Επιπλέον, μπορεί να επιφέρει έσοδα από την εμπορική εκμετάλλευση του υπολείμματος της κοπριάς, ως βιολογικό λίπασμα.

2.2.2 Δασικά υπολείμματα

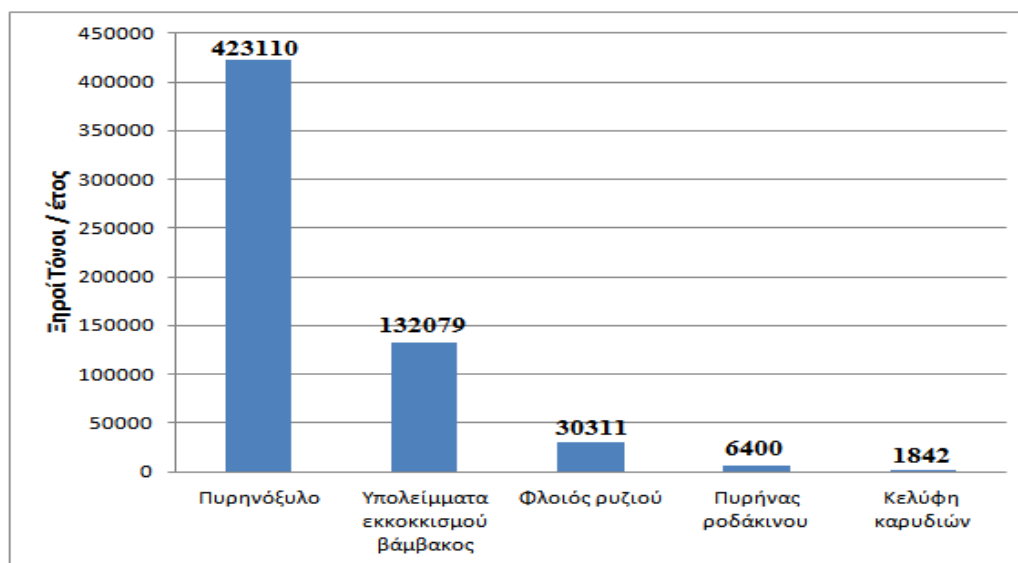
Τα δασικά υπολείμματα τα οποία παραγονται και συλλέγονται στην Ελλάδα και κυρίως στην Κρήτη, προέρχονται από την υλοτομία των δασών, από την κοπή των θάμνων που βρίσκονται κάτω από τα δέντρα και από τα υπολείμματα που προκύπτουν από τις βιομηχανίες επεξεργασίας ξύλου (πριονίδι ροκανίδι κ.α). Τα υπολείμματα ξυλείας αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοενέργειας, παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος και θέρμανση. Τα υπολείμματα ξυλείας δεν αναφέρονται στην αλόγιστη υλοτόμηση των δασών, αλλά στην συγκομιδή δασικών υπολειμμάτων, όπως χαμόκλαδα, κλαδιά και κορυφές, από διεργασίες αραίωσης και νόμιμης υλοτόμησης, τα οποία έχουν εγκαταλειφθεί στο έδαφος.

Στην Ελλάδα, η δυναμική συγκομιδής υπολειμμάτων διαφέρει ανάλογα την ηλικία και το είδος των δέντρων. Το δυναμικό τους εκτιμάται περίπου σε 1,7 εκ. τόνους, όμως μόνο ένα μέρος από αυτά θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί, μετά την εφαρμογή μιας σύγχρονης τεχνολογίας συγκομιδής. Ένα σημαντικό προτέρημα είναι ότι η ανάκτηση των κλαδεμάτων αυτών εξυπηρετεί τις προσπάθειες για μείωση των κινδύνων πυρκαγιάς στα δάση και συνδιάζεται με την διάνομιξη των αντιπυρικών ζωνών [1,5].

2.2.3 Βιομηχανικά απόβλητα

Στην Ελλάδα και σε άλλες ευρωπαϊκές χώρες, απόβλητα και παραπροϊόντα από βιομηχανίες διαφόρων ειδών απορρίπτονται καθημερινώς ως άχρηστα, καταλήγοντας να ρυπαίνουν και να επιβαρύνουν το περιβάλλον. Παρόλα αυτά, με την κατάλληλη επεξεργασία τα απορρίμματα αυτά μπορούν να αποτελέσουν μια πηγή ενέργειας για την ίδια την βιομηχανία, εξοικονομώντας με αυτό τον τρόπο το κόστος παραγωγής ανά μονάδα και κυρίως αποτελώντας πηγή εσόδων με την εμπορευματοποίηση της. Επιπρόσθετα, δημιουργούνται νέες θέσεις εργασίας, καθώς απαιτούνται κατάλληλες εγκαταστάσεις και εξοπλισμός.

Οι κύριοι τύποι απορριμμάτων από τη βιομηχανία παραγωγής αγροτικών τροφών στην Ελλάδα προέρχονται από τη βιομηχανία συσκευασίας φρούτων, τις μονάδες επεξεργασίας ρυζιού, τις μονάδες επεξεργασίας ελαιολάδου και ελαιοπυρήνα και τα εκκοκκιστήρια βάμβακος. Η ετήσια παραγωγή υπολειμμάτων κατεργασίας ξύλου ανέρχεται σε 290.000 τόνους ξηρής ύλης [1]. Συγκεκριμένα, στην Κρήτη τα ενεργειακά αξιοποιήσιμα υποπροϊόντα που παράγονται από τις γεωργικές εκμεταλλεύσεις προέρχονται κυρίως από: (α) τις ελαιοκαλλιέργειες-την επεξεργασία της ελιάς, (β) την κλάδευση των αμπελιών (κληματίδες), αλλά και τα στέμφυλα, από το πάτημα των σταφυλιών και την αφαίρεση του μούστου.



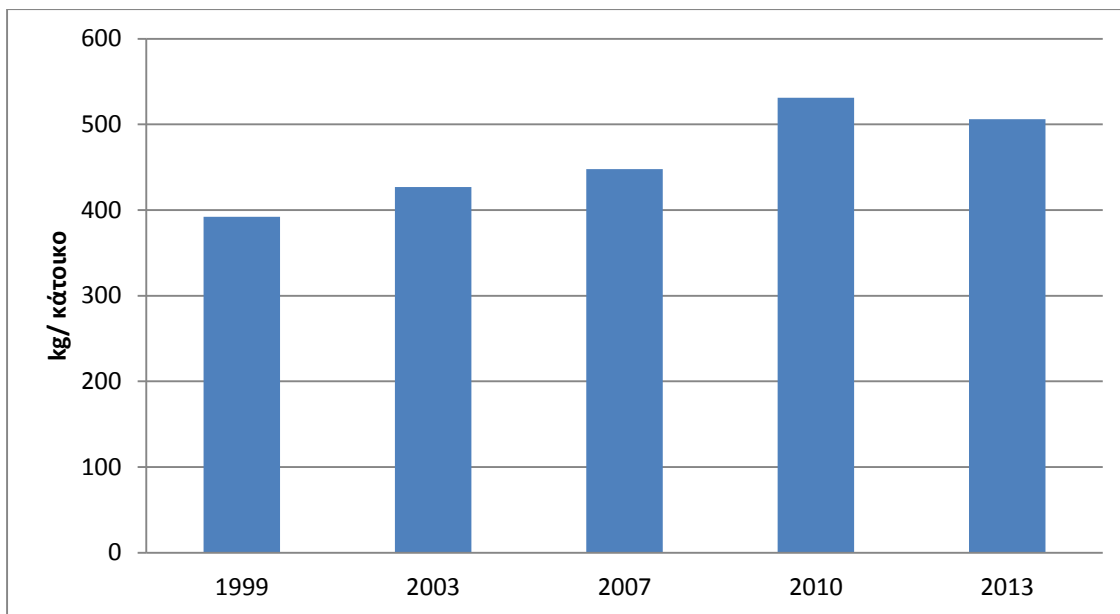
Σχήμα 2.2: Παραγωγή αγροτο – βιομηχανικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα [6].

2.2.4 Δημοτικά απόβλητα

Τα δημοτικά απορρίμματα διαχωρίζονται σε δύο κύριους τύπους, τα οποία συνδυάζουν την απόθεση τους, αλλά και την ανάκτηση ενέργειας: τα στερεά δημοτικά απόβλητα (π.χ. σκουπίδια) και τα βιο-στερεά (λύματα, λάσπες). Αυτά αποτελούν έναν τύπο ενεργειακής πηγής από βιομάζα με ξεχωριστά χαρακτηριστικά. Στα στερεά απόβλητα κατατάσσονται τα ιδιωτικά οικιακά απορρίμματα και τα απορρίμματα από βιομηχανικές περιοχές. Τα υγρά απόβλητα αποτελούνται κυρίως από λύματα που προέρχονται από οικιστικές και βιομηχανικές περιοχές. Οι ρύποι, οι οποίοι σχετίζονται με τις πηγές αυτές, περιλαμβάνουν ένα μεγάλο εύρος αιωρούμενων και διαλυμένων συστατικών και υλικών, τα οποία απαιτούν την παροχή οξυγόνου για την απομάκρυνσή τους από τα λύματα, μέσω αερόβιων μικροοργανισμών και πολλά από αυτά είναι τοξικά. Οι ιλύες, οι οποίες είναι ένας συνδυασμός στερεών και υγρών αποβλήτων, μπορεί να είναι λυματολάσπη από διεργασίες παραγωγής χάλυβα, οπότε περιλαμβάνουν μέταλλα ή ιλύες από μονάδες βιολογικού καθαρισμού λυμάτων, οπότε περιλαμβάνουν μικροοργανισμούς. Η συμμετοχή των αστικών αποβλήτων στην παραγωγή ενέργειας στην Ευρώπη είναι 13%, ενώ του βιοαερίου 4% [1]. Η συλλογή των στερεών αστικών απορριμμάτων αποτελεί δραστηριότητα των αστικών κοινοτήτων σε όλα τα προηγμένα κράτη, οπότε δεν υπάρχει αμφιβολία όσον αφορά τη φυσική τους διαθεσιμότητα.

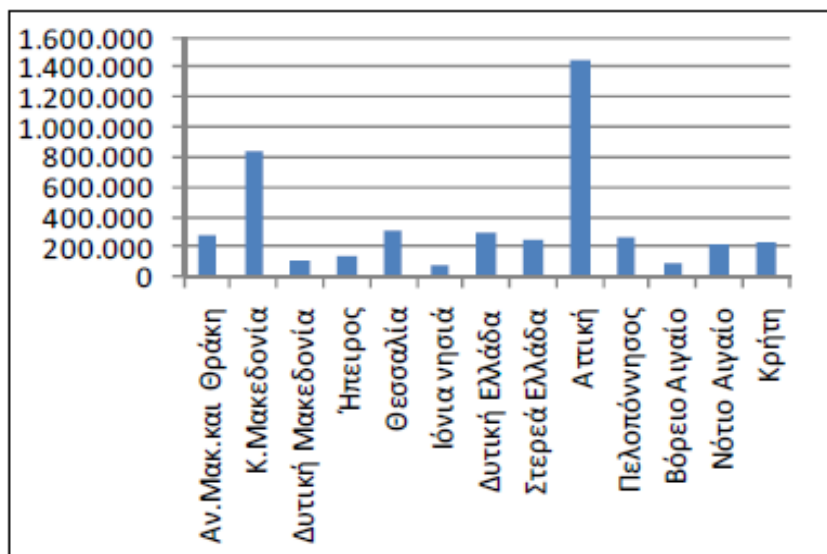
Στην Ελλάδα το 2012 παρήχθησαν περίπου 4,9 εκατομμύρια τόνοι αποβλήτων οικιακής προέλευσης. Το 1999, η μέση παραγωγή ανερχόταν σε 392 kg/κάτοικο ανά έτος, το 2010 εκτοξεύτηκε στα 531 Kg/κάτοικο ανά έτος και το 2013 σε 506 Kg/κάτοικο ανά έτος [<http://ec.europa.eu/eurostat>]. Η

ποσότητα αυτή αυξάνεται συνεχώς τα τελευταία χρόνια, σύμφωνα και με τις εκτιμήσεις των αρμόδιων φορέων που λειτουργούν τους ΧΥΤΑ.



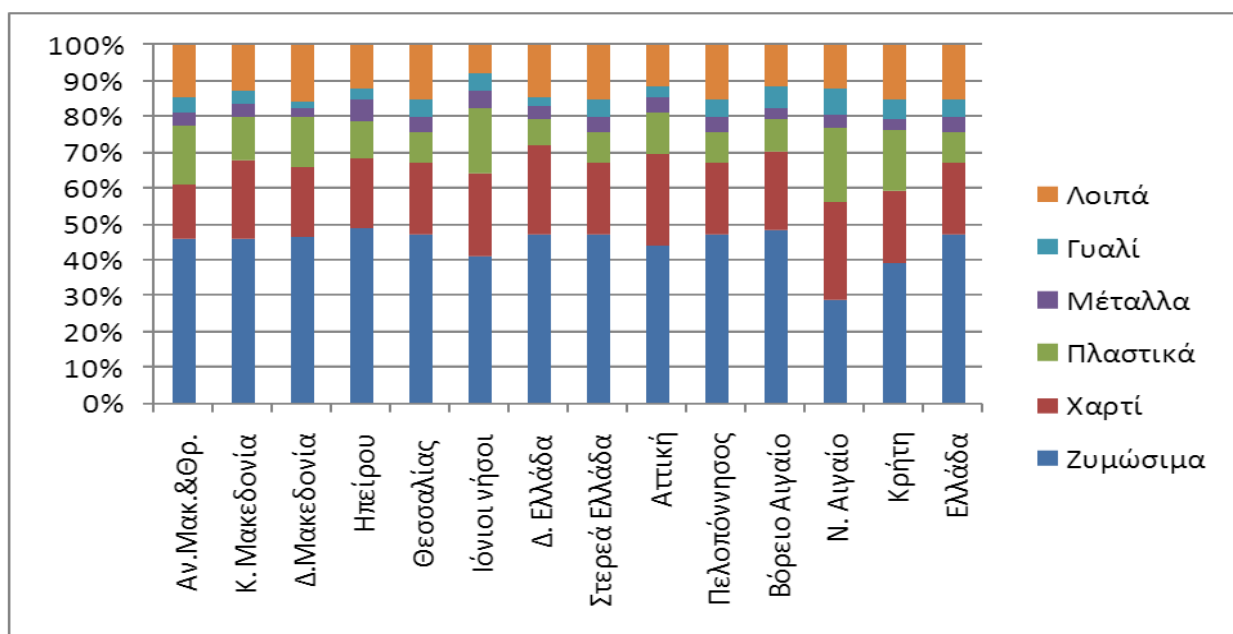
Σχήμα 2.3: Παραγωγή ΑΣΑ στην Ελλάδα, kg/κάτοικο ανά έτος [<http://ec.europa.eu/eurostat>]

Από το συνολικό ποσοστό των ΑΣΑ που παράγονται στην Ελλάδα, το 39% της ετήσιας ποσότητας παράγεται στην περιφέρεια Αττικής, ενώ σημαντική ποσότητα (16%) παράγεται και στην περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας. Εκτιμάται ότι καθημερινά στην Αττική παράγονται πάνω από 6.000 τόνους ΑΣΑ [7]. Γενικά, η ποσότητα των ΑΣΑ αυξάνεται όσο αυξάνεται ο πληθυσμός και οι οικονομικές δραστηριότητες σε ένα μέρος.

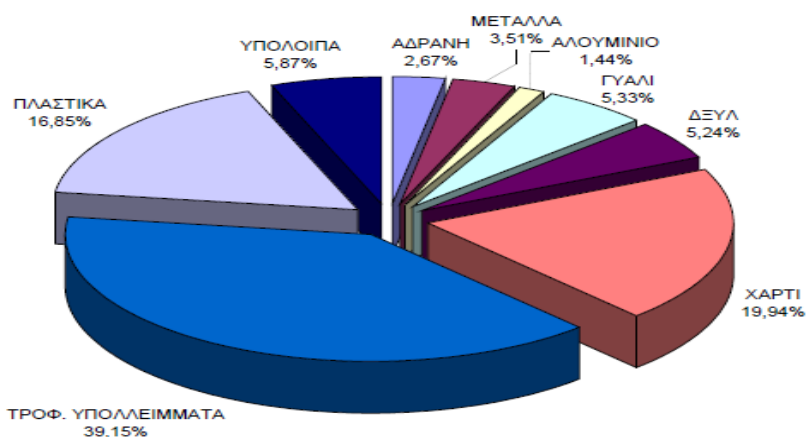


Σχήμα 2.4: Ετήσια συμμετοχή Περιφερειών στην παραγωγή ΑΣΑ [9]

Λόγω της μεγάλης ποικιλίας των υλικών που απορρίπτονται, η δειγματοληψία των ΑΣΑ αποτελεί μια δύσκολη διαδικασία. Παρόλα αυτά, είναι φανερό η ομοιότητα που παρουσιάζεται ανάμεσα στην σύνθεση των ΑΣΑ της ίδιας περιοχής, πόλης ή χώρας παραδείγματος χάριν. Αυτό οφείλεται σε πολλούς παράγοντες όπως: την εποχή, τις κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν, τις οικονομικές δραστηριότητες της περιοχής, το βιοτικό και μορφωτικό επίπεδο, την χρήση οικιακών σκουπιδοφάγων κ.α [8]. Στο Σχήμα 2.5 παρουσιάζεται η μέση ποσοτική ανάλυση των ΑΣΑ στις 13 περιφέρειες της Ελλάδας, ενώ στο Σχήμα 2.6 η μέση ποσοτική ανάλυση των ΑΣΑ για την περιοχή της Κρήτης.



Σχήμα 2.5: Μέση ποσοτική ανάλυση των ΑΣΑ στις 13 περιφέρειες της Ελλάδας[9]



Σχήμα 2.6: Μέση ποιοτική σύσταση οικιακών αποβλήτων στην Κρήτη [8]

2.3 Ενεργειακή αξιοποίηση υπολειμματικής βιομάζας

Με την αύξηση των τιμών των ορυκτών καυσίμων και σε συνδιασμό με τις περιβαλλοντικές δεσμεύσεις από την συνθήκη του Kyoto, αλλά και τις προσπάθειες των αναπτυγμένων και αναπτυσσόμενων χωρών για ενεργειακή αυτοδυναμία, η ανάγκη νέων τεχνολογιών αξιοποίησης βιομάζας έχει ενταθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια. Σε βιομηχανικό επίπεδο, για την παραγωγή ανταγωνιστικών προϊόντων, η υιοθέτηση παραγωγικών διαδικασιών χαμηλού κόστους και φιλικών ως προς το περιβάλλον φαίνεται αναπόφευκτη. Η δυνατότητα αντικατάστασης των ορυκτών καυσίμων που καταναλώνονται με ισοδύναμες ποσότητες στερεών αποβλήτων σε βιομηχανίες, στις οποίες παράγονται υποπροϊόντα κατάλληλα για ενεργειακή εκμετάλλευση, μπορεί να αποτελέσει ανταγωνιστικό πλεονέκτημα. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι η εφαρμογή της κατάλληλης τεχνολογίας ενεργειακής αξιοποίησης και ο κατάλληλος σχεδιασμός των διατάξεων για την επίτευξη αποδοτικής, ενεργειακά και περιβαλλοντικά, λειτουργίας. Οι κύριες εφαρμοζόμενες μεθόδους θερμικής επεξεργασίας και ενεργειακής αξιοποίησης αποβλήτων είναι η καύση και η συν-καύση, η αεριοποίηση, η πυρόλυση και η παραγωγή βιοαερίου[<http://www.easy2find.gr>].

❖ Καύση και συν-καύση βιομάζας.

Αποτελεί την πιο διαδεδομένη και τεχνολογικά ώριμη από τις εφαρμοζόμενες μεθόδους επεξεργασίας. Περισσότερο από το 95% της παραγόμενης ενέργειας από βιομάζα, προέρχεται από την άμεση καύση της [1]. Καύση είναι η θερμική διάσπαση της οργανικής ύλης παρουσία οξυγόνου σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Οι κύριοι παράγοντες που επιδρούν στην διαδικασία της καύσης αφορούν την τροφοδοσία και είναι η περιεκτικότητα της σε υγρασία, τέφρα και το μέγεθος των σωματιδίων της. Κατά την διαδικασία της καύσης παράγονται πολύ θερμά αέρια, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ατμού, θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας και για συμπαραγωγή. Οι κυριότερες διεργασίες καύσης που χρησιμοποιούνται είναι:

- Αμιγής καύση σε εστίες, σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης και σε καυστήρες κονιοποιημένου καυσίμου υπό αιώρηση.
- Μικτή καύση βιομάζας με γαιάνθρακα σε μονάδες καύσης συμβατικών καυσίμων [7].

❖ Αεριοποίηση

Αποτελεί την δεύτερη πιο διαδεδομένη τεχνολογία αξιοποίησης βιομάζας. Κατά τη διαδικασία αυτή, τα στερεά υφίστανται θερμική αποσύνθεση μέσα σε ένα μέσο αεριοποίησης, όπως το οξυγόνο ή ο ατμός και σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (800 °C -1100 °C), παράγοντας έτσι μίγματα αερίων με παρόμοια σύνθεση. Τα αέρια αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα θέρμανσης, παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας κα.

❖ Πυρόληση.

Η πυρόληση μπορεί να περιγραφεί ως η θερμική διάσπαση της βιομάζας σε μέτριες θερμοκρασίες, απουσία οξυγόνου, με αποτέλεσμα την παραγωγή στερεών (ξύλάνθρακας), υγρών (βιο-έλαιο) και αερίων προϊόντων. Το είδος των τελικών αυτών προϊόντων εξαρτάται από τις συνθήκες (πίεση, ρυθμό θέρμανσης, θερμοκρασία και χρόνο αντίδρασης), καθώς επίσης το είδος της βιομάζας.

❖ Παραγωγή βιοαερίου.

Το βιοαέριο παράγεται από μία βιοχημική διεργασία, κατά την οποία τα οργανικά στοιχεία αποσυντίθενται απουσία οξυγόνου από διάφορους τύπους μικροοργανισμών και στην πλειονηφία του είναι βιομεθάνιο. Το βιοαέριο αξιοποιείται κυρίως στην Ινδία και στην Κίνα ενώ οι μονάδες παραγωγής βιοαερίου έχουν αυξηθεί σημαντικά και στην Ελλάδα τα τρία τελευταία χρόνια.

2.4 Καύση Βιομάζας

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η καύση της βιομάζας αποτελεί την σημαντικότερη και πιο ανεπτυγμένη τεχνολογικά διαδικασία αξιοποίησης της βιομάζας. Πρόκειται για την αρχαιότερη διεργασία, καθώς ο άνθρωπος την χρησιμοποιούσε και χρησιμοποιεί μέχρι και σήμερα σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, όπως για θέρμανση, μαγείρεμα και παραγωγή ενέργειας. Πρόκειται για την οξείδωση, δηλαδή την ένωση των χημικών στοιχείων που εμπεριέχονται στα στερεά απόβλητα, με το οξυγόνο. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται είτε με την χρήση της απαραίτητης, στοιχειομετρικά, ποσότητας αέρα είτε με περίσσεια [8]. Η βιομάζα διαφέρει από το γαιάνθρακα ως προς τη σύσταση και τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά της και αυτό την κάνει να χρειάζεται ειδικές τεχνικές καύσης.

2.4.1 Βασικές Αρχές

Η πλήρης καύση της βιομάζας στηρίζεται στην χημική αντίδραση μεταξύ βιομάζας και οξυγόνου, στην απελευθέρωση ενέργειας και στον ταυτόχρονο σχηματισμό των τελικών προϊόντων. Τα τελικά προϊόντα αποτελούνται κυρίως από υδρατμούς και διοξείδιο του άνθρακα. Εάν το οξυγόνο το οποίο συμμετέχει στην διαδικασία της καύσης είναι λιγότερο από το απαιτούμενο τότε η καύση θεωρείται ελλιπής. Η αντίδραση της ατελούς καύσης είναι παντελώς ανεπιθύμητη, διότι απελευθερώνεται λιγότερη ενέργεια και παράγεται το τοξικό μονοξείδιο του άνθρακα. Γενικότερα, οι προϋποθέσεις που απαιτούνται για να επιτευχθεί μία πλήρης καύση είναι:

- ❖ Οι ποσότητες που θα χρησιμοποιηθούν από το οξειδωτικό μέσο, αλλά και από το καύσιμο υλικό, να είναι επαρκείς.
- ❖ Η θερμοκρασία ανάφλεξης να είναι η επιθυμητή.
- ❖ Η αναλογία μεταξύ του υλικού προς καύση και του οξειδωτικού μέσου να είναι σωστή.
- ❖ Απομάκρυνση των απαερίων που παράγονται κατά την καύση.
- ❖ Συνεχής απομάκρυνση των υπολειμμάτων της καύσης [8].

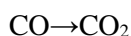
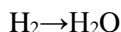
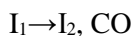
Ο μηχανισμός ο οποίος συμμετέχει στην καύση της στερεάς βιομάζας μπορεί να θεωρηθεί σαν μια διεργασία σε βήματα, όπου όλα τα βήματα διεξάγονται ταυτόχρονα στον θάλαμο της καύσης.

❖ Ξήρανση- αποπτητικοποίηση

Καθώς εισέρχεται η φρέσκια βιομάζα σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας ξηραίνεται και η υγρασία που περιέχει μετατρέπεται σε υδρατμούς. Σε θερμοκρασία της τάξεως των 150°C – 200°C ξεκινάει στην επιφάνειά της στερεάς φάσης της βιομάζας η θερμική αποσύνθεση και η απομάκρυνση των πτητικών. Στην περίπτωση που έχουμε πολύ μικρό χρόνο παραμονής των κύριων πτητικών στη στερεά μάζα και η θερμοκρασία είναι δεν είναι πολύ υψηλή, τότε πραγματοποιείται απελευθέρωση των κύριων πτητικών από την επιφάνεια της στερεάς βιομάζας. Αντίθετα, για μεγάλους χρόνους παραμονής όπου τα πτητικά δεσμεύονται μέσα στη στερεά μάζα και σε χαμηλή θερμοκρασία, τα πτητικά συμπυκνώνονται σε εξανθράκωμα.

❖ Καύση στην αέρια φάση

Περίπου το 80% της στερεάς βιομάζας, καίγεται σαν πτητική ύλη, η οποία έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε πίσσα. Κατά την καύση της βιομάζας η καύση των πτητικών αποτελεί το κυρίαρχο βήμα [10]. Ο μηχανισμός της καύσης χαρακτηρίζεται από τις παρακάτω εξισώσεις: [11]



όπου F το καύσιμο αέριο, το I₁ αντιπροσωπεύει τους ενδιάμεσους οξυγονωμένους υδρογονάνθρακες και το I₂ αντιπροσωπεύει τους ενδιάμεσους υδρογονάνθρακες. Η οξείδωση του CO σε CO₂ ελέγχει το μηχανισμό της καύσης. Σε υψηλές θερμοκρασίες και με επαρκή παροχή αέρα, οι τέσσερις πρώτες αντιδράσεις είναι ταχύτερες, με αποτέλεσμα η άκαυστη ύλη να περιέχει κυρίως μονοξείδιο του άνθρακα. Για να μειωθεί η περιεκτικότητα των απαερίων σε μονοξείδιο του άνθρακα σε λιγότερο από μερικές εκατοντάδες ppm, ο χρόνος παραμονής των αερίων πρέπει να είναι τουλάχιστον 0.1s [1]. Στις

πλούσιες σε καύσιμο ζώνες, αν η θερμοκρασία ξεπεράσει τους 800°C, λόγω χαμηλής παροχής αέρα, τα πτητικά αντιδρούν και σχηματίζουν πολυ-αρωματικούς υδρογονάνθρακες και αιθάλη. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να παραμείνουν άκαυστες σε μικρούς καυστήρες βιομάζας [12].

❖ Οξείδωση του εξανθρακώματος

Η οξείδωση του εξανθρακώματος είναι το τελευταίο στοιχείο της καύσης στερεής βιομάζας. Μετά την απομάκρυνση των πτητικών, το οξυγόνο διαχέεται στην επιφάνεια και μέσα στους πόρους ενός υπολειπόμενου εξανθρακώματος, σε θερμοκρασίες μεταξύ 400°C και 800°C και αντιδρά με το εξανθράκωμα, σχηματίζοντας μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα, τα οποία διοχετεύονται στο ελεύθερο ρεύμα. Αυτό το εύρος θερμοκρασιών οφείλεται στην απορρόφηση της θερμότητας που εκπέμπεται από τα θερμά προϊόντα της καύσης ή από τις επιφάνειες του θαλάμου καύσης. Όμως η καύση βιομάζας δεν φθάνει συνήθως θερμοκρασίες φλόγας άνω των 1500°C, λόγω της χαμηλότερης ενεργειακής πυκνότητας της βιομάζας και του μηχανισμού της καύσης [1].

2.4.2 Επίδραση της σύνθεσης της τροφοδοσίας

Οι κύριες παραμέτροι που επηρεάζουν το σχεδιασμό, τη λειτουργία και την απόδοση των συστημάτων καύσης της βιομάζας, που χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία, είναι η περιεκτικότητα της σε υγρασία, τέφρα και το μέγεθος των σωματιδίων της.

Η *υγρασία* μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τη διαδικασία της καύσης, αλλά και τις διαδικασίες πριν από αυτή, εάν βρίσκεται σε μεγάλο ποσοστό, το οποίο είναι σύνηθες στην φρέσκια βιομάζα. Απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες κατά την ξήρανση στους μύλους, επηρεάζει τους ρυθμούς τροφοδοσίας και την αλεσιμότητα του υλικού. Κατά την καύση απαιτεί περίσσεια αέρα, μειώνει την θερμοκρασία των αερίων της και αυξάνει τον όγκο και την ταχύτητα των αερίων, μεταφέροντας χρήσιμη θερμότητα. Έτσι, η καύση είναι ατελής με χαμηλή θερμική αποδοτικότητα, με ιδιαίτερα υψηλές εκπομπές (CO, CO₂) και δημιουργία προϊόντων, όπως πίσσες, που επηρεάζουν την ορθή λειτουργία του συστήματος. Είναι φανερό πόσο επιβαρύνει η υγρασία τη διαδικασία της καύσης και πόσο σημαντικό είναι να απομακρυνθεί. Για να καταπολεμηθεί το υψηλό ποσοστό περιεκτικότητας υγρασίας στην τροφοδοσία, είτε χρειάζεται επιπλέον προσθήκη καυσίμων για την υποστήριξη της καύσης, είτε ανάμειξη με ξηρό καύσιμο για την μείωση της περιεκτικότητας της υγρασίας πριν την καύση. Μία άλλη περίπτωση είναι να προηγηθεί ξήρανση της τροφοδοσίας, μέχρι να επιτευχθεί το ικανοποιητικό ποσοστό υγρασίας. Η προτιμώμενη περιεκτικότητα σε υγρασία είναι συνήθως 10-20% (πχ. ξυλώδη βιομάζα). Αυτό το ποσοστό επιτρέπει μία πλήρη καύση σε θερμοκρασίες 750°C-1000°C, αποφεύγοντας το επιπλέον κόστος από την ξήρανση της τροφοδοσίας.

Γενικότερα, όσο μικρότερη περιεκτικότητα σε υγρασία, τόσο υψηλότερες θερμοκρασίες καύσης μπορούν να επιτευχθούν.

Η περιεκτικότητα σε τέφρα είναι άλλος ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη διεργασία της καύσης. Η ανόργανη ύλη προκαλεί μείωση της θερμότητας εντός του κλιβάνου, επηρεάζει την ροή των αερίων και τις εκπομπές καπνοδοχών, καθώς επίσης προκαλεί επικαθίσεις στις επιφάνειες του συστήματος καύσης. Οι εναποθέσεις αυτές επηρεάζουν στον τρόπο λειτουργίας του κλιβάνου και στην αποδοτικότητα του. Η ανόργανη ύλη μειώνει επίσης τις εναλλαγές της θερμότητας και συνεισφέρει σε προβλήματα στην συντήρηση και λειτουργία των λεβητών λόγω έμφραξης, διάβρωσης και αποσάθρωσης των σωληνώσεων, καθώς και σε γενικότερες βλάβες του εξοπλισμού. Ο κύριος λόγος που καθιστά το πόσο βλαβερή είναι τελικά η τέφρα είναι η σύνθεση και η περιεκτικότητα της αρχικής βιομάζας σε συστατικά όπως το πυρίτιο, το κάλιο, το χλώριο κα.

Ο τελευταίος παράγοντας που παρεμβαίνει στη διαδικασία της καύσης είναι το μέγεθος και η κατανομή των μεγεθών των σωματιδίων. Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων τόσο το καλύτερο για την συγκεκριμένη διαδικασία, καθώς επιταχύνεται έτσι μία πλήρης και ταχεία καύση. Εάν επιλεχθούν μεγάλα σε μέγεθος σωματίδια, τότε απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι παραμονής στο θάλαμο καύσης για μία δεδομένη θερμοκρασία. Έτσι, το κόστος που απαιτείται για να δημιουργηθεί το κατάλληλο μέγεθος και την προ-ξήρανση του καυσίμου, αντισταθμίζεται τελικά από τα οφέλη που έχουν στην διαδικασία της καύσης αλλά και στο σχεδιασμό του λέβητα.

Στην διεθνή βιβλιογραφία, υπάρχουν ποικίλες μελέτες που ασχολήθηκαν με την καύση των ΑΣΑ, καθώς και με την συν-καύση τους με άλλες μορφές βιομάζας ή γαιάνθρακες. Έχει αποδειχθεί η θερμική αποσύνθεση κατά την καύση των ΑΣΑ συμβαίνει κυρίως μεταξύ 200°C - 540°C [23] και ότι μία ατμόσφαιρα καύσης πλούσια σε O₂ βελτιώνει την απόδοση και μειώνει τους ρύπους [24]. Επίσης, έχει μελετηθεί και η καύση σε διαφορετικές ατμόσφαιρες N₂/O₂, όπως και σε CO₂/O₂ [23,25-27], καταλήγοντας ότι η ατμόσφαιρα CO₂/O₂ είναι πολλά υποσχόμενη, λόγω της υψηλής ανάκτησης CO₂, των χαμηλών ποσοστών σε εκπομπές NO_x και υψηλή απόδοση αποθείωσης [23]. Γενικά η ατμόσφαιρα της αντίδρασης έχει επίπτωση στο ποσοστό των εκπομπών NO_x, όπως και στη μετατροπή σε SO₂ [28]. Σε ατμόσφαιρα CO₂/O₂ απαιτούνται μεγαλύτερες ποσότητες O₂ για να επιτευχθεί κάυση παρόμοια με εκείνη της ατμόσφαιρας N₂/O₂ [26], και η αντικατάσταση N₂ με CO₂, αυξάνει τα ποσοστά απελευθέρωσης SO₂ [35]. Έρευνες έχουν γίνει και για τα ανακυκλώσιμα στερεά απορρίμματα (RDF), τα οποία αποτελούνται κυρίως από βιογενή συστατικά (45-65% κ.β.), όπως χαρτί, χαρτόνι, υφάσματα και ξύλο και πλαστικό(PET) [22,34,36-39]. Στην πλειοψηφία των μελετών αυτών, η αποπητητικοποίηση του RDF θεωρήθηκε ως το αποτέλεσμα της υποβάθμισης των λιγνοκυτταρικών και πλαστικών τμημάτων [33]. Εκτός από την θερμική

του σταθερότητα μελετήθηκαν οι φυσικές ιδιότητες από πελέτες RDF [39], ενώ μία ακόμη μελέτη διεξήχθη σε σκοπό την ανάπτυξη στρατηγικών για ανάκτηση ενέργειας από RDF, με βάση περιβαλλοντικά, ενεργειακά και οικονομικά θέματα [33,41]. Παρόλα αυτά, στη βιβλιογραφία υπάρχει έλλειψη όσον αφορά την καύση των ΑΣΑ, εκτός από κάποιες που μελέτησαν την πυρόλυση τους [29-34], οι περισσότερες έρευνες μέχρι και σήμερα επικεντρώνονται στην καύση των γαιανθράκων.

2.5 Θερμική Ανάλυση

Η θερμική ανάλυση περιλαμβάνει μια ομάδα τεχνικών στις οποίες μια φυσική ιδιότητα μίας ουσίας μετράται συναρτήσει της θερμοκρασίας, καθώς η ουσία υποβάλλεται σε προγραμματισμένη μεταβολή θερμοκρασίας.

Στην θερμοβαρυτομετρική ανάλυση παρέχονται πληροφορίες, οι οποίες αφορούν τις χημικές αντιδράσεις, μετασχηματισμούς φάσεων και τις αλλαγές δομών που μπορεί να υφίσταται ένα υλικό κατά την διάρκεια μιας μεταβολής της θερμοκρασίας. Μέσω της τεχνικής αυτής μετράται η απώλεια βάρους συναρτήσει του χρόνου, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση υγρασίας ή πτητικών συστατικών λόγω διάσπασης των δεσμών ή σχηματισμού νέων προϊόντων [13].

Οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες είναι χαρακτηριστικές για το κάθε υλικό, εξαιτίας της μοναδικής σειράς φυσικοχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε σύντομο και καθορισμένο θερμοκρασιακό εύρος και με ρυθμό που σχετίζεται με τη μοριακή δομή του υλικού. Επιπλέον, η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ταυτοποιήσει και να ξεχωρίσει υλικά με μεγάλες ομοιότητες μεταξύ τους [14]. Οι διαφορικές θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες χρησιμοποιούνται συμπληρωματικά, ώστε να καθοριστεί η ολοκλήρωση των σταδίων απώλειας βάρους ή να διαχωριστούν οι καμπύλες TG που τυχόν αλληλεπικαλύπτονται [13].

Στην διαδικασία της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης σημαντικό ρόλο παίζει η προετοιμασία του δείγματος για την λήψη ορθών δεδομένων. Ένας σημαντικός παράγοντας είναι το χωνευτήριο στο οποίο θα τοποθετηθεί το δείγμα. Όσο μεγαλύτερο εμβαδόν επιφάνειας έχει το δοχείο, τόσο πιο εύκολα θερμαίνεται το δείγμα. Επίσης, το βάρος του δείγματος επηρεάζει την ακρίβεια της απώλειας βάρους και συνηθίζεται η ποσότητα της τάξεως των 10-20mg. Η πυκνότητα που θα τοποθετηθεί το δείγμα επηρεάζει εξίσου. Αραιή τοποθέτηση του δείγματος στο χωνευτήριο επιφέρει μείωση της θερμικής αγωγιμότητας, λόγω ύπαρξης θυλάκων αέρα μεταξύ των στρωμάτων του υλικού, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση αποκλίσεων μεταξύ θερμοκρασίας δείγματος και θερμοκρασίας του φούρνου και την ανομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας μέσα στο ίδιο το δείγμα. Από την άλλη, πυκνή τοποθέτηση

του υλικού στο δοχείο εμποδίζει την έξοδο των εκλυόμενων αερίων, προκαλώντας θερμοκρασιακή μετατόπιση της TG καμπύλης. Εξίσου σημαντικές είναι οι συνθήκες, κάτω από τις οποίες θα διεξαχθεί η πειραματική διαδικασία. Οι συνθήκες αυτές περιλαμβάνουν τον ρυθμό θέρμανσης και το αέριο της ατμόσφαιρας της αντίδρασης. Ο ρυθμός θέρμανσης είναι ο ρυθμός, κατά τον οποίο αυξάνεται η θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου. Συνήθως μετριέται σε °C ανά λεπτό. Ο ρυθμός θέρμανσης ή ψύξης είναι σταθερός όταν η καμπύλη θερμοκρασίας- χρόνου είναι γραμμική.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Συλλογή και προεργασία δειγμάτων.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν δημοτικά απόβλητα και συγκεκριμένα τα αστικά στερεά απορρίμματα των πράσινων κάδων. Τα δείγματα παραλήφθηκαν από τη Διαδημοτική Επιχείρηση Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων Χανίων (ΔΕΔΙΣΑ) πριν από κάθε διαδικασία επεξεργασίας και γι' αυτό ήταν αναγκαίο να προηγηθεί καθαρισμός του δείγματος. Από το δείγμα απομακρύνθηκαν με τη μέθοδο της χειροδιαλογής τα γυαλιά, τα πλαστικά και τα μέταλλα.

Πριν αρχίσει η επεξεργασία, τα δείγματα αφέθηκαν να ξηρανθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για μερικές μέρες και στην συνέχεια τοποθετήθηκαν στον φούρνο στους 110 °C για 3-4 ώρες για περεταίρω ξήρανση. Η ξήρανση αποτελεί μία βασική προεργασία καθώς τα υψηλά ποσοστά περιεκτικότητας σε υγρασία μπορούν να μειώσουν την αλεσιμότητα του δείγματος, να προκαλέσουν μία ατελή καύση και να συνεισφέρουν στην χαμηλή θερμική αποδοτικότητα και στις αυξημένες εκπομπές αερίων.

Όλα τα δείγματα αλέστηκαν σε μαχαιρόμυλο τύπου Purverisette 15, της εταιρείας FRITSCH μέχρι τελικής κοκκομετρίας -425μm. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, το μικρό μέγεθος των σωματιδίων συμβάλλει στην διαδικασία της καύσης.

(α)



(β)



Σχήμα 3.1: (α)Μαχαιρόμυλος Purverisette 15, Frisch , (β)τελικό προϊόν

Τέλος, για την δημιουργία των τεφρών τα δείγματα κάηκαν σε θερμοκρασία 560 °C με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας και με χρόνους παραμονής σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα CEN/TG 335.

3.2 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση

3.2.1 Προσεγγιστική ανάλυση

Στην προσεγγιστική ανάλυση προσδιορίζεται η κατά βάρος περιεκτικότητα του δείγματος σε υγρασία, τέφρα, πτητικά συστατικά και μόνιμο άνθρακα. Ο μόνιμος άνθρακας είναι η ποσότητα του άνθρακα η οποία δεν αντιδρά για την παραγωγή των πτητικών. Συγκριτικά με το γαιάνθρακα, η βιομάζα χαρακτηρίζεται από υψηλότερα ποσοστά υγρασίας και πτητικών, ενώ χαμηλότερα ποσοστά παρουσιάζονται στην τέφρα.

❖ Προσδιορισμός Υγρασίας

Για τον προσδιορισμό της υγρασίας των δειγμάτων μας ζυγίστηκε αρχικό δείγμα 2g σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας 0.1g, το οποίο θερμάνθηκε στους 110°C για περίπου 2 ώρες. Κατόπιν τοποθετήθηκε σε πυριαντήριο σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας για 20 λεπτά, μέχρι να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια ζυγίστηκε. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε έως ότου 2 διαδοχικές τιμές να έχουν διαφορά βάρους μικρότερη των 0.2 mg. Η υγρασία για κάθε δείγμα υπολογίστηκε από την παρακάτω σχέση:

$$\text{Υγρασία (\%)} = \left[\frac{W_{\text{αρχ}} - W_{\text{τελ}}}{W_{\text{αρχ}}} \right] * 100$$

όπου $W_{\text{αρχ}}$ είναι το αρχικό βάρος του δείγματος πριν την ξήρανση (g) και $W_{\text{τελ}}$ το βάρος του δείγματος μετά την παραμονή του στους 110°C (g).

❖ Προσδιορισμός Τέφρας

Σύμφωνα με τα πρότυπα CEN/TC 335, το κάθε δείγμα μετά την ξήρανση τοποθετείται σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών και καίγεται στους 560°C. Στη συνέχεια το κάθε δείγμα τοποθετείται στο πυριαντήριο, έως ότου αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος και κατόπιν ζυγίζεται.

Η τέφρα του κάθε ξηρού δείγματος υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Τέφρα (\%)} = \left[\frac{B_{\text{τελ}}}{B_{\text{αρχ}}} \right] * 100$$

όπου το $B_{\text{αρχ}}$ είναι το βάρος του ξηρού δείγματος πριν την καύση (g) και το $B_{\text{τελ}}$ το βάρος του ξηρού δείγματος μετά την καύση, δηλαδή το βάρος της τέφρας (g).

3.2.2 Στοιχειακή ανάλυση

Στην στοιχειακή ανάλυση προσδιορίζεται η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε άνθρακα (C), υδρογόνο (H), άζωτο (N), θείο (S), οξυγόνο (O) και χλώριο (Cl). Παρακάτω, παρουσιάζονται τυπικές τιμές στοιχειακής ανάλυσης σε καύσιμα βιομάζας. (% κ.β ξηρής βάσης).

Πίνακας 3.1: Τυπικές τιμές στοιχειακής ανάλυσης στα καύσιμα βιομάζας (%κ.β. ξηρού δείγματος) [15]

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΚΑΤΑ ΒΑΡΟΣ ΣΥΣΤΑΣΗ (ΧΩΡΙΣ ΤΕΦΡΑ, ΣΕ ΞΗΡΗ ΒΑΣΗ %)
ΑΝΘΡΑΚΑΣ (C)	44 - 51
ΥΔΡΟΓΟΝΟ (H)	5,5 - 6,7
ΑΖΩΤΟ (N)	0,12 - 0,60
ΘΕΙΟ (S)	0-0,2

❖ Προσδιορισμός C, H, N, S

Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Χρησιμοποιήθηκε αυτόματος στοιχειακός αναλυτής, τύπου Flash 2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific.



Σχήμα 3.2: Στοιχειακός αναλυτής Flash 2000 Series, Thermo Fischer Scientific

Για κάθε ένα από τα ξηρά δείγματα, ζυγίστηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα της τάξεως των 10mg, η οποία 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. Ξεκινώντας, το οξυγόνο ρέει στη στήλη χαλαζία και μετά από λίγα δευτερόλεπτα πέφτει και η κάψα κασσιτέρου. Το περιβάλλον μέσα στη στήλη είναι πολύ οξειδωτικό και συμβάλλει στην πλήρη καύση του δείγματος. Η θερμοκρασία ανεβαίνει στους 1800°C, όπου το δείγμα καίγεται και τα συστατικά περνάνε στην αέρια φάση. Για την μεταφορά των αερίων της καύσης από τη στήλη χαλαζία προς τον αέριο χρωματογράφο χρησιμοποιείται το ήλιο. Από την καύση προκύπτουν N_2 , CO_2 , H_2O και SO_2 , τα οποία πρώτα διαχωρίζονται στον χρωματογράφο και κατόπιν ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Από τον ανιχνευτή και μέσω κατάλληλου λογισμικού, υπολογίζονται τα τελικά επί τοις εκατό ποσοστά αζώτου, άνθρακα, υδρογόνου και θείου που περιέχονταν στα προς εξέταση δείγματα.

Για τον υπολογισμό του οξυγόνου χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω σχέση:

$$O (\% \text{ επί ξηρού}) = 100 - [C(\%) + H(\%) + N(\%) + S(\%) + \text{τέφρα}(\%) + Cl(\%)]$$

Η σχέση αυτή ισχύει εφόσον θεωρήσουμε ότι δεν περιέχονται άλλα στοιχεία ή ότι οι ποσότητες τους είναι αμελητέες.

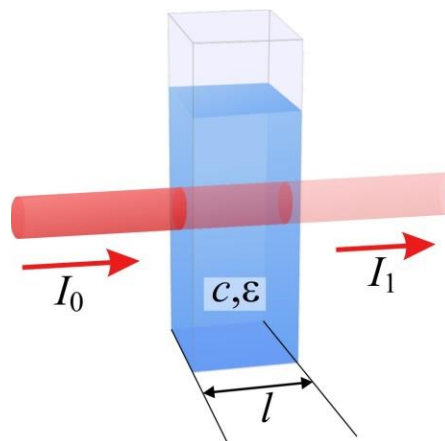
❖ Προσδιορισμός χλωρίου

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του χλωρίου πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Τεχνολογιών Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν χρωματόμετρο τύπου Smart, της εταιρείας LaMotte.

(α)



(β)



Σχήμα 3.3: (α) Χρωματόμετρο Smart, LaMotte, (β) Απεικόνιση Νόμου Beer- Lambert

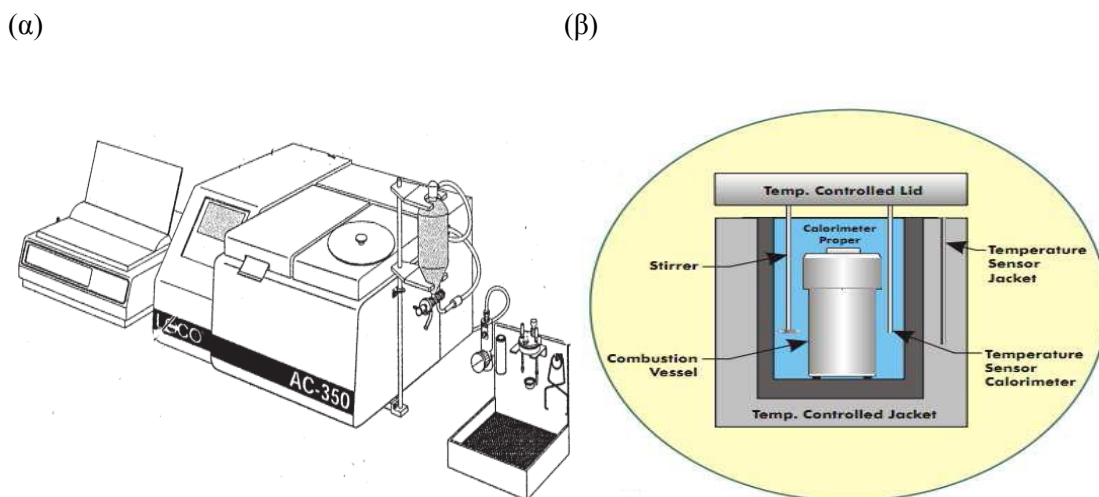
Οι μετρήσεις στο χρωματόμετρο πραγματοποιούνται σε υγρά δείγματα, συνεπώς προηγήθηκε διαλυτοποίηση των δειγμάτων. Αντιπροσωπευτική ποσότητα ενός γραμμαρίου περίπου από κάθε δείγμα, διαλυτοποιήθηκε με προσθήκη HNO_3 1N μέχρι τα 50 mL και μαγνητική ανάδευση στους 22°C , σε 500 rpm, για 90 λεπτά. Στη συνέχεια, τα διαλύματα αφέθηκαν σε ηρεμία, έως ότου καθίζησαν τα στερεά που δεν διαλυτοποιήθηκαν. Ακουλούθησε διήθηση των διαλυμάτων και μέτρηση του χλωρίου στο υπερκείμενο διάλυμα. Το χρωματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι κατάλληλο για μετρήσεις πεδίου. Η λειτουργία του βασίζεται στον νόμο του Lambert – Beer, σύμφωνα με τον οποίο όταν ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος διέρχεται μέσα από διάλυμα, που περιέχει την προς προσδιορισμό ουσία, μέρος της απορροφάται και η απορρόφηση αυτή είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα. Ο νόμος εκφράζεται ως εξής:

$$A = \log \left[\frac{I_0}{I_1} \right] = -\log T = abc$$

όπου A η απορρόφηση σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, I_0 η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, I_1 η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας, T η διαπερατότητα, b η οπτική διαδρομή της δέσμης ακτινοβολίας μέσα στο διάλυμα, a η μοριακή απορροφητικότητα και c η συγκέντρωση της ουσίας.

3.3 Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης

Για τον προσδιορισμό της θερμογόνου δύναμης χρησιμοποιήθηκε αυτόματο θερμιδόμετρο τύπου AC-350, της εταιρείας Leco και η διαδικασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος. Το θερμιδόμετρο τύπου οβίδας αποτελείται από την οβίδα που είναι κατασκευασμένη από χάλυβα υψηλής θερμικής αγωγιμότητας. Στο εσωτερικό της οβίδας πραγματοποιείται η καύση μέσα σε μία μεταλλική 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 τοποθετείται σε πολύ μικρή απόσταση από το δείγμα. Εξωτερικά της οβίδας έχει προστεθεί νερό σε κάδο με χοντρά τοιχώματα, έτσι ώστε να αποφεύγεται η ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον. Εξωτερικά του κάδου τοποθετείται δεύτερος μεγαλύτερος κάδος, με τοιχώματα όμοια του πρώτου, έτσι ώστε να συμβάλλει στη σταθερότητα της θερμοκρασίας. Στο σύστημα αυτό χρησιμοποιείται αναδευτήρας, ο οποίος έχει στόχο να κρατάει την θερμοκρασία του νερού ομοιόμορφη εξωτερικά της οβίδας. Η θερμοκρασία μετριέται με θερμόμετρο ακρίβειας δεύτερου δεκαδικού ψηφίου.



Σχήμα 3.4: (α) Θερμιδόμετρο AC-350, (β) εσωτερική διάταξη θερμιδομέτρου.

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 θερμογόνος δύναμη υπολογίστηκε από την μεταβολή της θερμοκρασίας του νερού και τυπώθηκαν τα αποτελέσματα. Η μέτρηση του θερμιδόμετρου αναφέρεται στην Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη επί ξηρού δείγματος. Για τα καύσιμα βιομάζας η ανώτερη θερμογόνος δύναμη κυμαίνεται μεταξύ 12-21 MJ ανά κιλό καυσίμου, σε ξηρή βάση. Παρακάτω παρατίθενται ενδεικτικές τιμές για τα διάφορα είδη καυσίμων.

Πίνακας 3.2: Ενδεικτικές τιμές ανώτερης θερμογόνου δύναμης στα διάφορα είδη καυσίμων. [16]

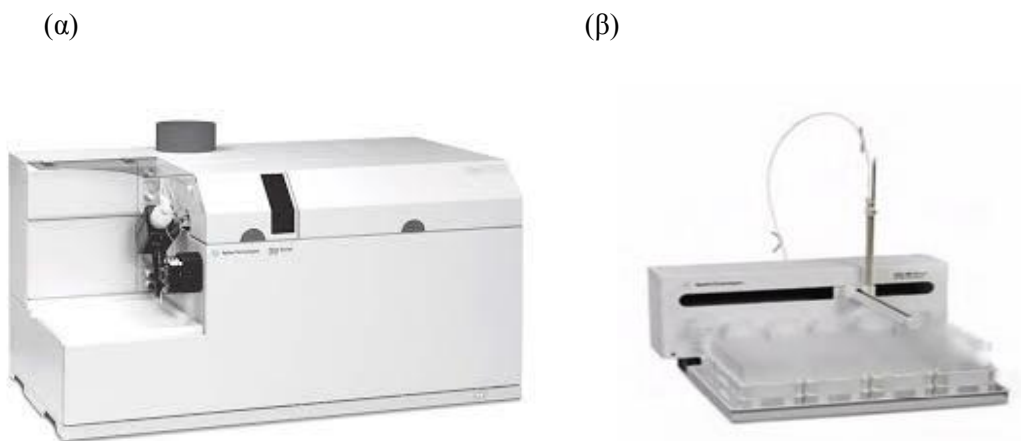
ΚΑΥΣΙΜΟ	ΑΘΔ $\left(\frac{MJ}{kg}\right)$
ΑΣΦΑΛΤΟΥΧΟΣ ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΑΣ	28-30
ΛΙΓΝΙΤΗΣ	15-23
ΣΚΛΗΡΑ ΞΥΛΑ	19-21
ΑΓΡΟΤΙΚΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ	14-19

3.4 Αναλύσεις Τεφρών

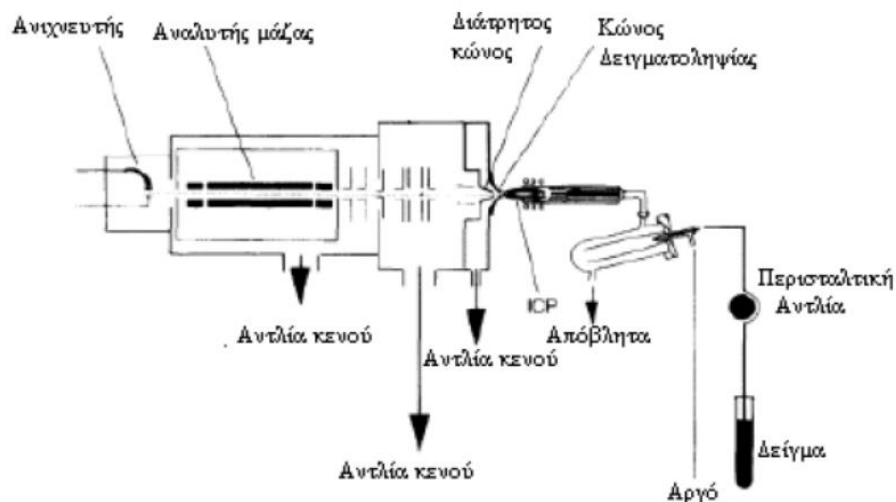
Για την χημική ανάλυση των τεφρών του δείγματος χρησιμοποιήθηκαν ποικίλες μέθοδοι και επεξεργασίες, ανάλογα με το προς ανάλυση στοιχείο. Συγκεκριμένα για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του φωσφόρου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Χρωματομετρικού Προσδιορισμού, για το ποσοτικό προσδιορισμό σε πυρίτιο η μέθοδος Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης και για την ανάλυση C,H,N,S χρησιμοποιήθηκε αυτόματος στοιχειακός αναλυτής (όπως περιγράφηκε στην §3.2.2). Για την ανάλυση των ορυκτολογικών φάσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-Χ και τέλος, για τον προσδιορισμό των τεφρών σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP – MS)

3.4.1.Φασματογραφία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος(ICP –MS)

Για το χημικό χαρακτηρισμό των τεφρών στα κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Agilent Technologies και πρόκειται για το όργανο ICP – MS τύπου 7500 cx. 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.



Σχήμα 3.5: α) ICP-MS 7500cx, (β) Αυτόματος Δείγματοςυλλέκτης ASX-500



Σχήμα 3.5: Τα μέρη ενός φασματόμετρου μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα [17]

Τα κύρια τμήματα ενός οργάνου ICP-MS, όπως φαίνονται και στο παραπάνω σχήμα είναι:

- ❖ το σύστημα εισαγωγής του δείγματος
- ❖ το σύστημα ατομοποίησης (πλάσμα αργού)
- ❖ πηγή ιόντων ICP
- ❖ σύστημα κενού
- ❖ το σύστημα εισαγωγής ιόντων,
- ❖ ο αναλυτής μάζας,
- ❖ ο ανιχνευτής ιόντων και
- ❖ το σύστημα καταγραφής και η έξοδος των αποτελεσμάτων σε H/Y.

Το όργανο είναι συνδεδεμένο με αυτόματο δειγματολήπτη τύπου ASX-500, της εταιρείας Agilent Technologies. Η φασματομετρία μάζας, σε συνδιασμό με το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα ως πηγή ατομοποίησης των στοιχείων, είναι η πλέον ευαίσθητη τεχνική πολυστοιχειακής ανάλυσης.

Πίνακας 3.3: Όρια ανίχνευσης οργάνου ICP-MS [22]

Στοιχείο	Όριο Ανίχνευσης (ppm)
Na	40.95
Mg	63.68
Al	0.01
K	17.17
Ca	1.63
Fe	0.03
Mn	0,41

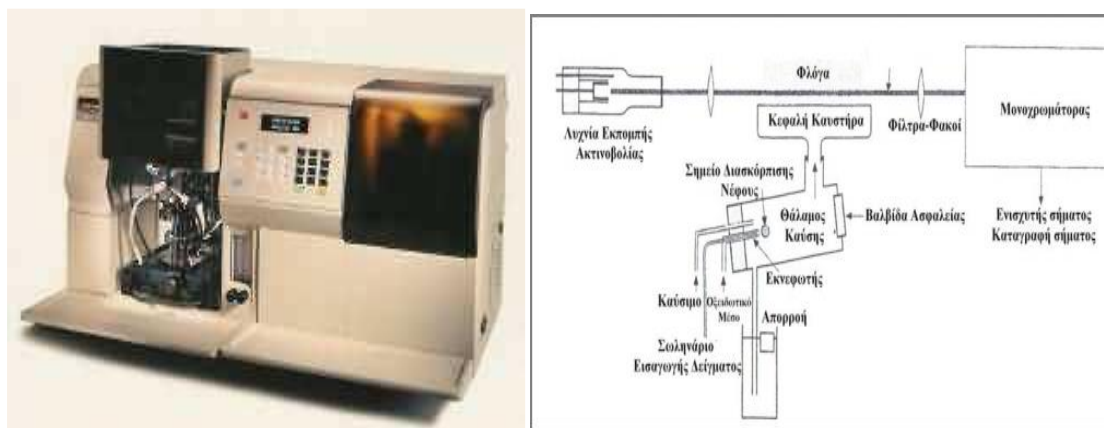
Στοιχείο	Όριο Ανίχνευσης (ppb)
Cu	41,85
Zn	6,37
As	1,18
Se	56,48
Sr	34,20
Cd	3,26
Hg	10,76
Pb	1,96

Κάθε υγρό δείγμα τοποθετήθηκε στο όργανο, όπου και μετατράπηκε σε αερόλυμα και κατόπιν το αερόλυμα οδηγήθηκε στο σύστημα ατομοποίησης ή πλάσμα αργού. Το πλάσμα είναι ένα αέριο (αργό, Ar) σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, του οποίου τα άτομα ή μόρια είναι ιονισμένα. Κατόπιν πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση του διαλύτη, διάσπαση των συστατικών του δείγματος, ατομοποίηση των στοιχείων, διέγερση και ιοντισμός (λόγω της σύγκρουσης με τα ιόντα του αργού). Τα ιόντα που δημιουργήθηκαν, οδηγήθηκαν στον αναλυτή μάζας, όπου και ταξινομήθηκαν με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο m/z . Κατά αυτόν τον τρόπο, προέκυψε ένα φάσμα μάζας, το οποίο ήταν η καταγραφή του πλήθους των ιόντων που αντιστοιχούσαν σε κάθε τιμή m/z . Στη συνέχεια, ο ανιχνευτής ιόντων, μέσα από μία σειρά διεργασιών, πολλαπλασίασε το σήμα, ώστε να καταγραφεί από τον επεξεργαστή σήματος. Τέλος, τα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.

3.4.2 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του πυριτίου στις τέφρες των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μέθοδος Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης με χρήση του φασματόμετρου τύπου A Analyst της εταιρείας Perkin Elmer. Το όργανο αποτελείται από πηγή ακτινοβολίας, σύστημα ατομοποίησης με φλόγα, μονοχρωμάτορα, ανιχνευτή σήματος και σύστημα μέτρησης της καταγραφής. Τό όργανο μετράει την συγκέντρωση που πυριτίου σε mg/L, η οποία αποτυπώνεται στην οθόνη του οργάνου.

Η αρχή λειτουργίας του φασματομέτρου βασίζεται στις αρχές μίας οπτικής μεθόδου ενόργανης ανάλυσης. Αναλυτικότερα, όταν τα άτομα ενός μεταλλοϊόντος υφίστανται ακτινοβολία ενός ορισμένου μήκους κύματος, απορροφούν μέρος της και κατα αυτόν τον τρόπο μεταβαίνουν από την θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη. Αυτό οφείλεται στην ενέργεια που τους παρέχεται μέσω την απορρόφησης της ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα να μεταβαίνουν σε υψηλότερες ενεργειακά στάθμες. Η απορρόφηση συνδέεται με την συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος, σύμφωνα πάντα με τον νόμο Lambert-Beer (όπως αναπτύχθηκε στην §3.2.2). Για την ατομοποίηση του πυριτίου, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ατομοποίησης με φλόγα.



Σχήμα 3.7: (α)Φασματόμετρο A Analyst 100, Perkin Elmer (β) Διάταξη φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης

Η μέθοδος Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης απαιτεί τα δείγματα να είναι σε υγρή μορφή, επομένως προηγήθηκε διαλυτοποίηση των τεφρών με τη μέθοδο της σύντηξης. Ως συντηκτικό μέσο χρησιμοποιήθηκε τετραβορικό λίθιο ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) και για την διαλυτοποίηση του τήγματος HNO_3 . Πιο αναλυτικά, η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται παρακάτω:

Ζυγίστηκε περίπου 0,1g αντιπροσωπευτικού δείγματος από κάθε τέφρα και σε αυτό προστέθηκε 0,5g συντηκτικό μέσο. Εν συνεχεία, το μείγμα τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο από λευκόχρυσο και σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών, στους 980°C για περίπου 25 λεπτά. Μετά την παραμονή του, το υλικό μετατράπηκε σε ένα υαλώδες τήγμα, το οποίο ήταν ευδιάλυτο σε αραιά οξέα. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκε κάθε χωνευτήριο σε ποτήρι ζέσεως, όπου προστέθηκε μικρή ποσότητα αραιού HNO_3 και όλα μαζί στον οριζόντιο αναταράκτη για περίπου μία ώρα, έως ότου διαλυτοποιηθεί τελείως το πυρίτιο. Τα διαυγή πλέον διαλύματα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες και αραιώθηκαν μέχρι τα 100mL με προσθήκη απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια, τα διαλύματα οδηγήθηκαν στο φασματόμετρο για τη διεξαγωγή των μετρήσεων.

3.4.3 Χρωματομετρικός Προσδιορισμός Φωσφόρου

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των δειγμάτων σε οξείδια του φωσφόρου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Χρωματομετρικού Προσδιορισμού με χρήση του φασματοφωτόμετρου ορατού υπεριώδους DR/4000 U, της εταιρείας Hach. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.



Σχήμα 3.8: Φασματοφωτόμετρο DR/4000 U, Hach

Για να προσδιοριστεί ο φώσφορος απαιτείται πρώτα να γίνει διαλυτοποίηση των δειγμάτων σε οξέα και στη συνέχεια να σχηματισθεί ένα κίτρινο σύμπλοκο μολυβδοβαναδοφωσφορικού οξέος, το οποίο απορροφά ακτινοβολία μήκους κύματος 460nm. Η διαλυτοποίηση έγινε σε ποτήρια Teflon, με ήπια θέρμανση χρησιμοποιώντας υδατόλουτρο. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν HF, HCl και πυκνό HNO₃. Πιο αναλυτικά, η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: Ζυγίστηκαν περίπου 250mg τέφρας και μεταφέρθηκαν στα ποτήρια Teflon. Στην συνέχεια προστέθηκαν 20mL πυκνού HNO₃ και 60mL πυκνό HF οξύ. Τα διαλύματα τοποθετήθηκαν στο υδατόλουτρο, έως ότου εξατμιστούν και η διαδικασία επαναλήφθηκε. Στο υπόλειμμα προστέθηκαν 5mL πυκνού HCl και 5mL πυκνού HNO₃ και αφέθηκαν να εξατμιστούν μέχρι ξηρού. Τέλος, προστέθηκαν άλλα 5mL πυκνού HCl και 5mL πυκνού HNO₃ και ακολούθησε αραιώση μέχρι τα 50mL. Το περιεχόμενο αφέθηκε να εξατμιστεί μέχρι τα 35mL και στην συνέχεια αραιώθηκε ξανά μέχρι τα 50mL. Εν συνέχεια, σε κάθε διάλυμα παρασκευάστηκε το μολυβδοβαναδοφωσφορικό οξύ με συμπλοκοποίηση του φωσφόρου, χρησιμοποιώντας βαναδικό αμμώνιο και μολυβδενικό αμμώνιο. Από κάθε διάλυμα μεταφέρθηκαν 10 mL σε ογκομετρικές φιάλες των 50 mL και σε κάθε μία φιάλη προστέθηκαν 2.5 mL πυκνού HNO₃, 5 mL βαναδικού αμμωνίου, 10 mL μολυβδαινικού αμμωνίου και τέλος αραιώθηκαν με προσθήκη απιονισμένου νερού μέχρι τα 50 mL. Έπειτα ακολούθησε η μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο.

Το φασματοφωτόμετρο αποτελείται από πηγή φωτός, μονοχρωμάτορα, δειγματοφορέα, ανιχνευτή φωτός και σύστημα απεικόνισης της μέτρησης. Η λειτουργία του βασίζεται στον νόμο του Lambert – Beer (όπως αναπτύχθηκε στην §3.2.2). Με την έναρξη της διαδικασίας, η πηγή ρυθμίστηκε, ούτως ώστε να παρέχει ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος 460 nm, στην οποία απορροφά το σύμπλοκο του φωσφόρου. Πρώτα τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα τυφλό δείγμα, το οποίο περιείχε όλα τα αντιδραστήρια εκτός του φωσφόρου και ορίστηκε η 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 φωσφόρου στο διάλυμα, τόσο μεγαλύτερη ήταν και η απορρόφηση που μετρήθηκε. Κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων 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 .

3.4.4 Περιθλασιμετρία Ακτίνων –X

Η συγκεκριμένη διαδικασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Χρησιμοποιήθηκε σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD), τύπου D-8 Advance, της εταιρείας Bruker.

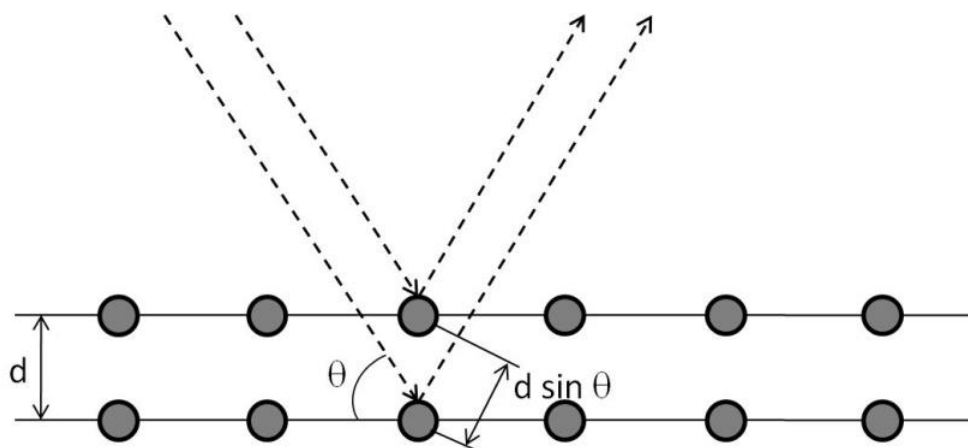


Σχήμα 3.9: Περιθλασόμετρο D-8 Advance, Bruker.

Η περιθλασιμετρία ακτίνων-X αποτελεί μία μέθοδο προσδιορισμού των κρυσταλλικών φάσεων ενός δείγματος, η οποία δεν απαιτεί την καταστροφή του. Η αρχή της μεθόδου της περιθλασιμετρίας βασίζεται στην ικανότητα των ηλεκτρονίων των ατόμων της κρυσταλλικής φάσης να αλληλεπιδρούν με τις ακτίνες-X. Το φαινόμενο συμβαίνει όταν οι ακτίνες προσπίτουν υπό ορισμένη γωνία (θ) σε πλεγμιακά επίπεδα. Η περίθλαση έχει ως αποτέλεσμα τη σκέδαση των ακτίνων-χ, η οποία είναι ανάλογη του αριθμού των ηλεκτρονίων. Αν θεωρηθεί ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγμιακών επιπέδων, τα οποία διαδέχονται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση (d) και είναι παράλληλα σε κάθε ομάδα, τότε το φαινόμενο περιγράφεται μέσω της εξίσωσης Bragg και είναι της μορφής:

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

όπου n ένας ακέραιος για τον οποίο η περίθλαση είναι συμφασική, λ το μήκος των κυμάτων, θ η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων-χ σε σχέση με τα κρυσταλλικά επίπεδα και d η πλεγμιακή απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου [18].



Σχήμα 3.10: Ανάκλαση ακτίνων-X στα πλεγμιακά επίπεδα ενός κρυστάλλου.

Το περιθλασίμετρο απαρτίζεται από μία μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, μία λυχνία χαλκού εκπομπής ακτίνων-X, το γωνιόμετρο, τον απαριθμητή ακτίνων X με φίλτρο Ni της εταιρείας Lynxeye και τη μονάδα μικροϋπολογιστή για την καθοδήγηση του συστήματος και αξιολόγηση των καταγραφών. Το όργανο λειτούργησε με τάση 35 kV, ένταση 35 mA και ταχύτητα γωνιομέτρου $0,1^\circ / \text{sec}$.

Το δείγμα τοποθετήθηκε σε πλαστικό υποδοχέα μερικών εκατοστών, δημιουργώντας λεία και επίπεδη επιφάνεια και στη συνέχεια στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου. Ο

δειγματοφορέας βρίσκεται σε τέτοια θέση, ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο του κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-X και το επίπεδο του παρασκευάσματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου [18]. Ο απαριθμητής περιστρέφεται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα $2\theta/\text{min}$ και το επίπεδο του δείγματος περιστρέφεται με γωνιακή ταχύτητα θ/min , ίση προς το ήμισυ εκείνης του απαριθμητή. Με την ταυτόχρονη αυτή μετατόπιση του απαριθμητή και του δείγματος, επιτυγχάνεται ο σχηματισμός της ίδιας γωνίας ως προς το επίπεδο του δείγματος, καθώς και το σημείο εξόδου των ακτίνων-χ. 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. Με εφαρμογή της εξίσωσης του Bragg για σταθερό μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και μετρούμενη γωνία θ , προσδιορίστηκαν οι αποστάσεις d που χαρακτήριζαν τα πλεγματικά επίπεδα στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι ανακλάσεις.

3.5 Θερμική Ανάλυση

Η διαδικασία της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Για τις μετρήσεις το όργανο που προτιμήθηκε ήταν ο θερμικός αναλυτής Diamond TG/DTA της εταιρείας Perkin Elmer και το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Pyris, της ίδιας εταιρείας.



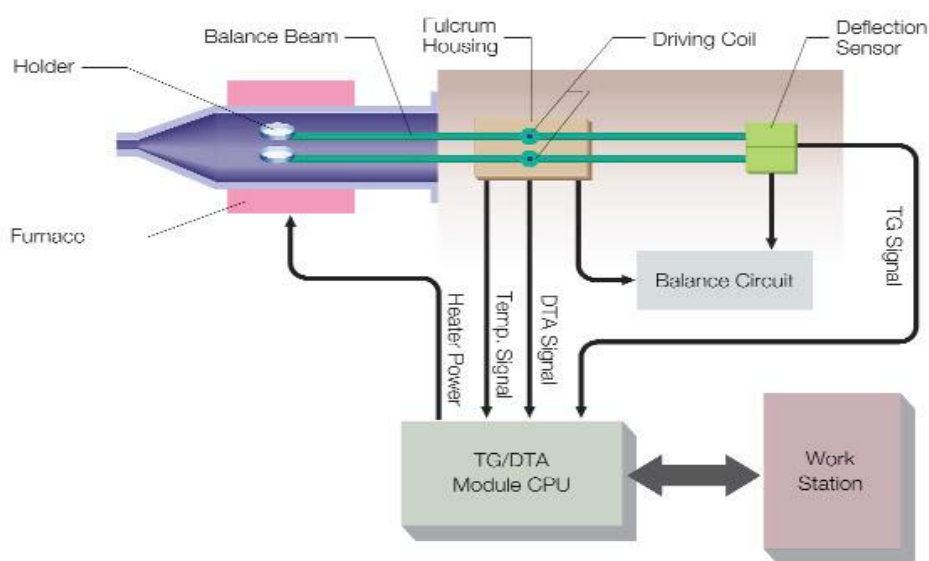
Σχήμα 3.11:Θερμικός αναλυτής Diamond TG/DTA, Perkin Elmer.

3.5.1 Περιγραφή Εξοπλισμού

Ο αναλυτής Diamond TG/DTA αποτελείται από τέσσερα βασικά μέρη:

- ❖ Δύο θερμοζεύγη, το ένα έρχεται σε επαφή με το προς ανάλυση δείγμα και το άλλο με το αδρανές υλικό. Τα θερμοζεύγη βρίσκονται σε κύκλωμα με ένα γαλβανόμετρο, το οποίο αποτελεί το όργανο μηδενισμού. Το δείγμα και το αδρανές υλικό θερμαίνονται από την ίδια πηγή.
- ❖ το φούρνο και τους αισθητήρες θερμοκρασίας.
- ❖ Το σύστημα που καταγράφει τις αποκλίσεις του γαλβανομέτρου, οι οποίες είναι ανάλογες της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και του αδρανούς υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας.
- ❖ Τον υπολογιστή.

Το κελί στο οποίο πραγματοποιείται η διαδικασία περιβάλλεται από ένα μονωτικό πλαίσιο, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η ομοιόμορφη κατανομή της θερμότητας. Ο αναλυτής έχει ακρίβεια μέτρησης βάρους $\pm 0,2\mu\text{g}$.



Σχήμα 3.12: Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος του Diamond TG/DTA, Perkin Elmer.

3.5.2 Πειραματική Διαδικασία

Η θερμική βαρυτομετρική ανάλυση (TGA) είναι μία τεχνική με την οποία καταγράφεται το βάρος ενός δείγματος που θερμαίνεται ή ψύχεται με συγκεκριμένο ρυθμό, ως συνάρτηση του χρόνου ή της θερμοκρασίας. Επιπλέον, δίνει την απόλυτη μεταβολή του βάρους ενός δείγματος, καθώς και το ρυθμό μεταβολής αυτού. [14]

Η πειραματική διαδικασία για την απόκτηση ενός τυπικού θερμογράμματος ήταν όπως περιγράφεται παρακάτω : Ξεκινώντας, τοποθετήθηκε η κάψα απο λευκόχρυσο στο ένα θερμοζεύγος και μηδενίστηκε ο ζυγός. Στο άλλο θερμοζεύγος τοποθετήθηκε η κάψα με το αδρανές υλικό, το οποίο στη δική μας περίπτωση ήταν αλούμινα. Κατόπιν τοποθετήθηκαν περίπου 20mg από το κάθε δείγμα στην ειδική κάψα, όπου και ζυγίστηκε, αποθηκεύοντας στο πρόγραμμα το αρχικό βάρος. Η διαδικασία ξεκίνησε για κάθε δείγμα ανεβάζοντας τη θερμοκρασία απο θερμοκρασία περιβάλλοντος στους 110°C, με ρυθμό 10°C/min, και με παραμονή 15 λεπτών προκειμένου να ξήρανθεί το δείγμα. Στην συνέχεια η θερμοκρασία ρυθμίστηκε να ανεβαίνει με ρυθμό 10°C/min έως ότου φτάσει τους 850°C, στους οποίους και παρέμεινε για 10 λεπτά. Τέλος, ακολούθησε ψύξη μέχρι την θερμοκρασία δωματίου. Για τη διαδικασία της πυρόλυσης το αέριο το οποίο χρησιμοποιήθηκε ήταν το άζωτο, ενώ για τη διαδικασία της καύσης το αέριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν αέρας. Οι ίδιες χρονικές και θερμοκρασιακές παράμετροι χρησιμοποιήθηκαν και για την πυρόλυση, αλλά και για την καύση. Ο ρυθμός των 10°C/min έχει αποδειχθεί από προηγούμενη έρευνα ως ο πιο ικανοποιητικός για τις μελέτες που πραγματοποιήθηκαν [46].

Τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης κατά την πυρόλυση και την καύση αποτυπώθηκαν σε θερμογραφήματα. Τα θερμογραφήματα είναι διαγράμματα τα οποία απεικονίζουν τη μάζα του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου ανάλυσης. Στην συγκεκριμένη εργασία τα θερμογραφήματα που δημιουργήθηκαν για την απεικόνιση των αποτελεσμάτων της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης ήταν διαγράμματα DTG, δηλαδή ο ρυθμός μεταβολής της μάζας, στον άξονα $-x$, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (°C), στον άξονα $-y$.

Επίσης, από τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση υπολογίστηκαν οι περιεκτικότητες σε πτητικά των δειγμάτων, καθώς και σε μόνιμο άνθρακα. Η συγκεκριμένη διαδικασία αναλύθηκε κατά την προσεγγιστική ανάλυση (§ 3.2.1). Τέλος, από τα πειραματικά δεδομένα της καύσης και της πυρόλυσης αποτυπώθηκαν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά τους :

- ❖ R_{max} - Ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης, ο οποίος αντιστοιχεί στην τιμή του ακρότατου σημείου της DTG καμπύλης.
- ❖ T_{max} (°C) – η τιμή της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στην μέγιστη τιμή του ρυθμού αντίδρασης.
- ❖ T_b (°C) – η τιμή της θερμοκρασίας κατά την οποία η καμπύλη ρυθμού μεταβολής της μάζας – θερμοκρασίας τείνει να σταθεροποιηθεί.



Σχήμα 3.13: Τα θερμοζεύγη του αναλυτή Diamond TG/DTA, Perkin Elmer.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

4.1 Χημικός Χαρακτηρισμός Δειγμάτων

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα από τις πειραματικές διαδικασίες που περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 3. Τα δείγματα έχουν αριθμηθεί σύμφωνα με τον μήνα που πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία (1-Ιανουάριος, 2-Φεβρουάριος κ.ο.κ), ενώ το δείγμα “Θερινό” είναι το ομαδοποιημένο δείγμα των μηνών Μαΐου – Οκτωβρίου (5^{ος}-10^{ος}) και αντίστοιχα το δείγμα “Χειμερινό” Νοεμβρίου - Απριλίου (11^{ος} -4^{ος}).

Οι τιμές που παρουσιάζονται στις στήλες “Μέση Τιμή”, “Τυπική Απόκλιση” και “Σφάλμα Μέσης Τιμής”, το οποίο αντιστοιχεί σε σφάλμα με επίπεδο εμπιστοσύνης 95%, υπολογίστηκαν μέσω του προγράμματος “excel” και ορίζονται ως:

- Μέση τιμή (\bar{x}) = $\frac{1}{a} \sum_{i=1}^a x_i$
- Τυπική απόκλιση (s) = $\sqrt{\left[\frac{1}{a} \sum_{i=1}^a (x_i - \bar{x})^2\right]}$
- Σφάλμα Μέσης Τιμής = $\frac{STDEV}{\sqrt{a}} * t_{a-1}$

όπου \bar{x} η μέση τιμή των δειγμάτων, x_i ο μήνας δειγματοληψίας για $i=1-12$, s η τυπική απόκλιση και a ο αριθμός των δειγμάτων. Τα αποτελέσματα αφορούν τους μήνες Ιανουάριο έως Δεκέμβριο (1-12) και δεν συμπεριλαμβάνουν το Θερινό και Χειμερινό δείγμα.

4.1.1 Προσεγγιστική ανάλυση

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την προσεγγιστική ανάλυση των αρχικών δειγμάτων. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αρχική υγρασία των δειγμάτων ήταν περίπου 56%.

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

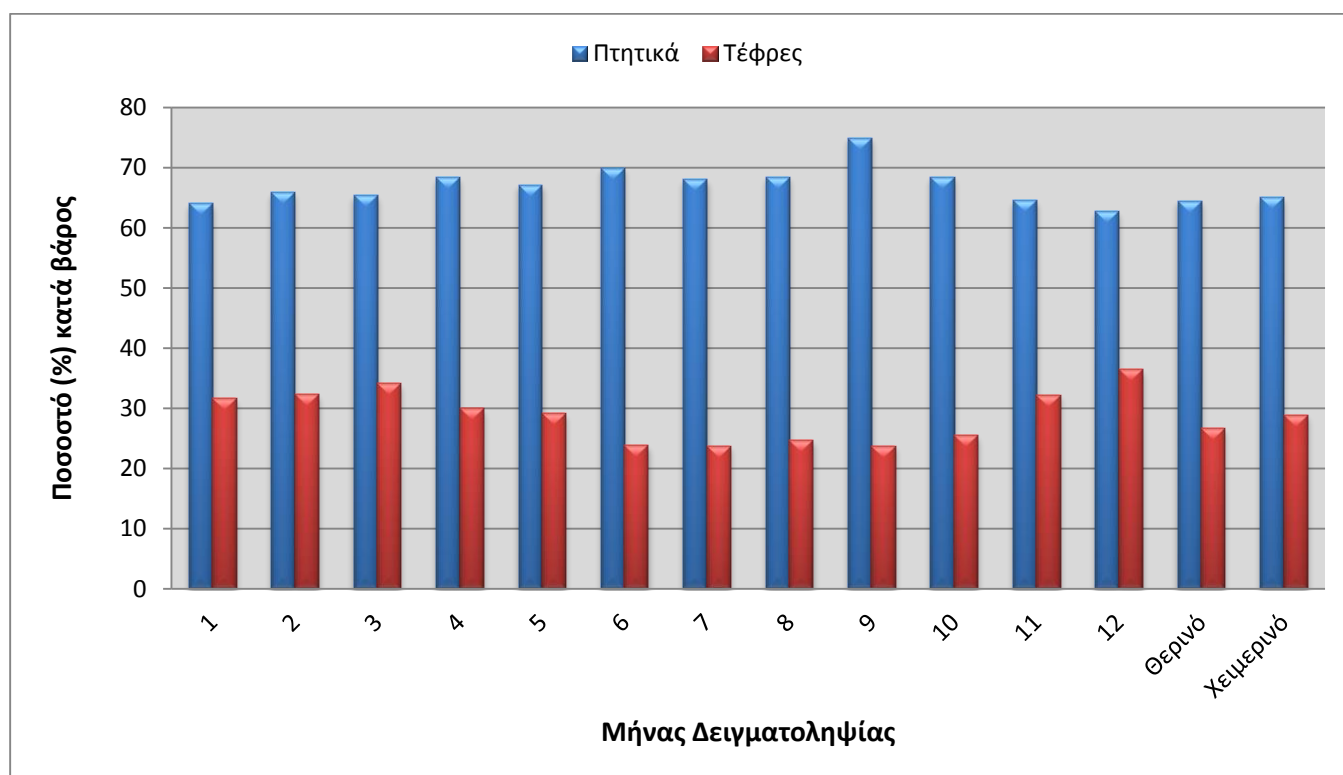
Μήνας Δειγματοληψίας	Υγρασία(*) (%)	Πτητικά (% επί ξηρού)	Μόνιμος άνθρακας (% επί ξηρού)	Τέφρα (% επί ξηρού)
1	3.69	64.12	4.23	31.65
2	6.13	65.88	1.82	32.29
3	4.87	65.44	0.42	34.14
4	3.86	68.30	2.42	29.98
5	3.57	67.15	3.74	29.11
6	4.61	69.93	6.27	23.80
7	5.91	68.09	8.17	23.74
8	4.46	68.43	7.83	24.69
9	4.28	74.92	1.31	23.77
10	5.85	68.48	6.02	25.50
11	2.17	64.59	3.18	32.23
12	4.11	62.69	0.83	36.48
Θερινό	6.54	64.49	8.89	26.62
Χειμερινό	8.00	65.00	6.12	28.88
Μέση Τιμή(%)	4.53	67.63	3.81	28.70
Τυπική Απόκλιση(%)	1.16	3.19	2.81	4.65
Σφάλμα Μέσης Τιμής (%)	±0.66	±1.81	±1.59	±2.63

(*) Αεροξηρανθέν

Τα πτητικά συστατικά στα δείγματα των ΑΣΑ παρουσίασαν αρκετά υψηλά ποσοστά (62.69% - 74.92%), τα οποία καθιστούν τα δείγματα καύσιμα με μεγάλη αντιδραστικότητα. Επιπλέον, οι πτητικές ουσίες συμβάλλουν στην εύκολη ανάφλεξη και καύση, καθώς και στην θερμογόνο δύναμη. Σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.1, το μεγαλύτερο ποσοστό πτητικών συστατικών σημειώθηκε το μήνα Σεπτέμβριο.

Τα ποσοστά της τέφρας που υπολογίστηκαν είναι σχετικά υψηλά. Μεγαλύτερα ποσοστά σε τέφρα παρουσιάζονται στα δείγματα που συλλέχθηκαν τους χειμερινούς μήνες, όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 4.1, ενώ οι θερινοί μήνες έχουν τα μικρότερα ποσοστά. Γενικά, η διαφορά μεταξύ των χειμερινών και θερινών δειγμάτων συνολικά, είναι της τάξεως του 6%. Τέλος, ο μόνιμος άνθρακας παρουσιάζει πολύ χαμηλά ποσοστά περιεκτικότητας. Τα μεγαλύτερα ποσοστά παρουσιάζονται τους θερινούς μήνες, λόγω των χαμηλότερων ποσοστών σε τέφρα.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.1, οι ιδιότητες των δειγμάτων παρουσιάζουν πολύ μικρές αποκλίσεις και σφάλματα μεταξύ τους, με την τέφρα να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη απόκλιση με μόλις 4.7%.



Διάγραμμα 4.1: Περιεκτικότητα αρχικών δειγμάτων σε τέφρα(%) και πηχτικά συστατικά(%)

4.1.2 Στοιχειακή ανάλυση

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης και της θερμογόνου δύναμης των αρχικών δειγμάτων ΑΣΑ (% επί ξηρού), τα οποία υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις μεθόδους που περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 3.

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

Μήνας Δειγματοληψίας	C	H	S	N	O	Τέφρα (% επί ξηρού)	Cl	A.Θ.Δ(*) (MJ/Kg)
1	35.7	4.9	0.7	1.6	24.95	31.65	0.5	14.4
2	36.8	5.1	0.9	1.9	22.81	32.29	0.2	14.5
3	33.3	4.7	0.8	1.5	25.46	34.14	0.1	13.2
4	35.8	5.0	0.8	1.5	26.62	29.98	0.3	13.7
5	36.8	5.2	0.6	1.4	26.79	29.11	0.1	14.7
6	39.8	5.9	0.2	1.5	28.4	23.80	0.4	16.4
7	39.4	6.0	0.2	1.7	28.76	23.74	0.2	17.2
8	38.5	5.7	0.2	1.8	28.41	24.69	0.7	15.2
9	39.9	5.9	0.3	1.4	28.33	23.77	0.4	15.9
10	37.8	5.6	0.3	1.8	28.7	25.50	0.3	14.7
11	35.1	4.6	0.2	1.4	26.17	32.23	0.3	13.4
12	34.8	4.7	0.7	1.8	21.32	36.48	0.2	13.1
Θερινό	38.7	5.7	0.3	1.6	26.78	26.62	0.3	16.8
Χειμερινό	35.2	4.5	0.7	1.6	28.92	28.88	0.2	13.9
Μέση Τιμή(%)	36.98	5.28	0.49	1.61	26.39	28.95	0.31	14.70
Τυπική Απόκλιση(%)	2.14	0.52	0.28	0.18	2.42	4.52	0.17	1.30
Σφάλμα Μέσης Τιμής(%)	±1.21	±0.29	±0.16	±0.10	±1.37	±2.56	±0.10	±0.73

(*) Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη

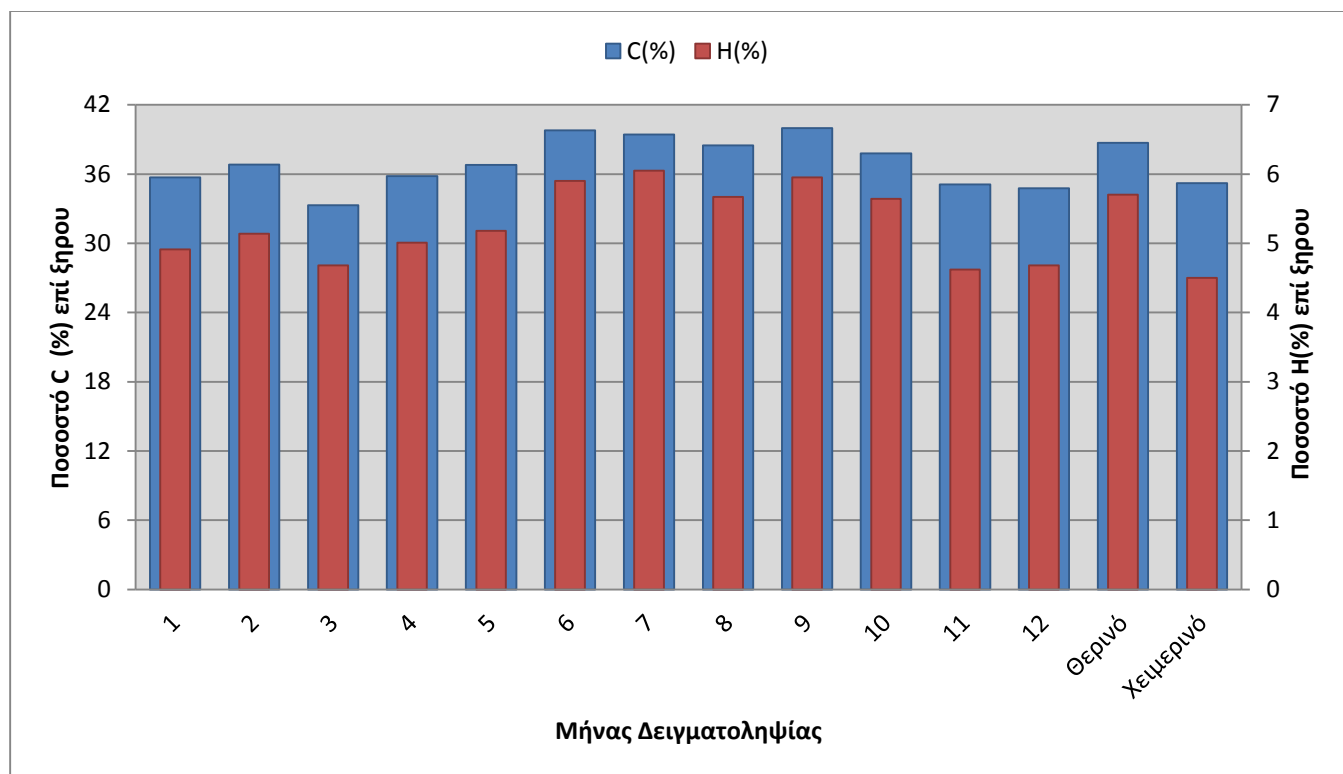
Τα στοιχεία που υπερτερούν ποσοτικά στα δείγματα των ΑΣΑ που αναλύθηκαν είναι ο άνθρακας, το υδρογόνο και το οξυγόνο, τα οποία παρουσιάζουν σχετικά υψηλές τιμές. Στην περίπτωση του στοιχειακού άνθρακα και του υδρογόνου, η υψηλή τους συγκέντρωση συνδράμει στην θερμογόνο δύναμη,

σε αντίθεση με το στοιχειακό οξυγόνο και την τέφρα, των οποίων οι υψηλές συγκεντρώσεις υποβαθμίζουν την θερμική αποδοτικότητα του καυσίμου.

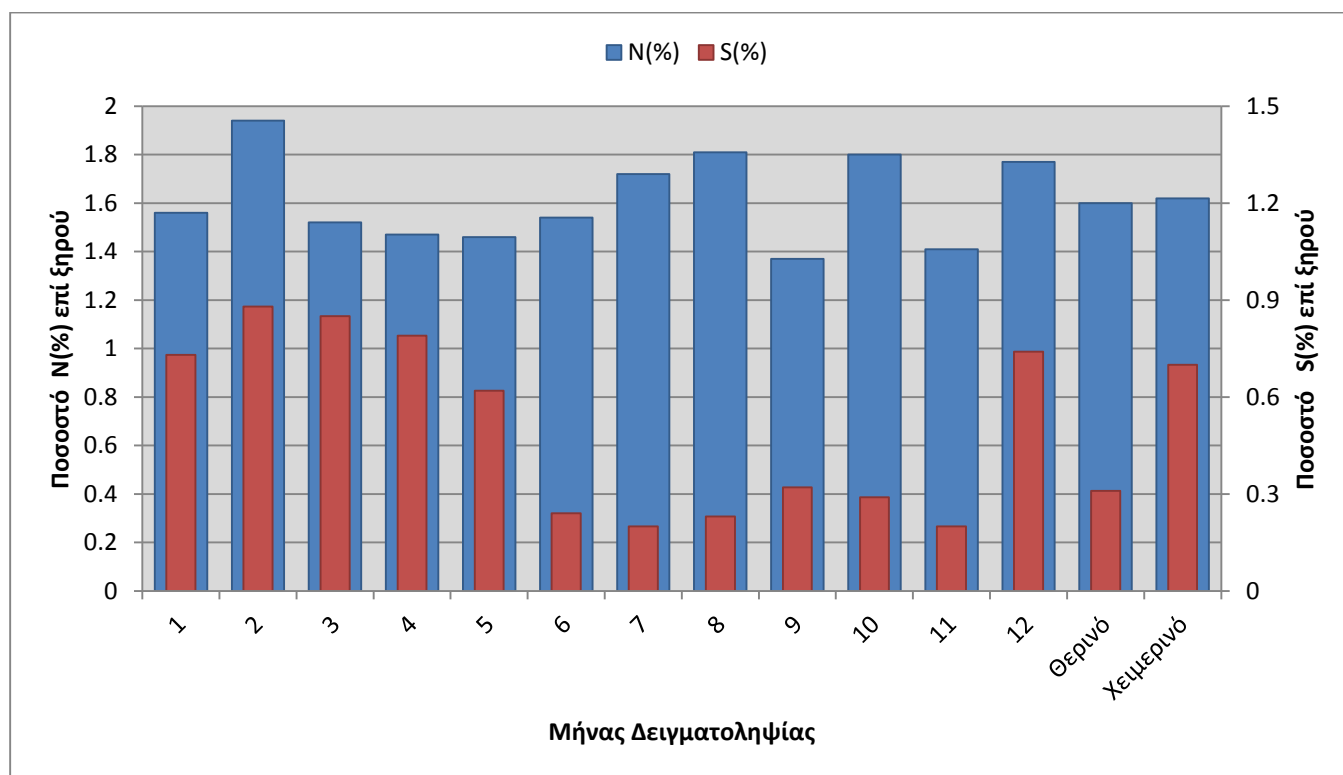
Σύμφωνα και με το Διάγραμμα 4.2, μεγαλύτερες τιμές παρουσιάζουν για τον στοιχειακό άνθρακα, οι μήνες Ιούνιος έως Σεπτέμβριος, ενώ χαμηλότερες τιμές παρουσιάζονται τους χειμερινούς μήνες, το οποίο επιβεβαιώνεται και από τα δείγματα “θερινό” και “χειμερινό”. Παρόλα αυτά, τα δείγματα παρουσιάζουν μικρές διαφορές μεταξύ τους. Το ίδιο ισχύει και για το υδρογόνο, οι μεγαλύτερες τιμές παρουσιάζονται τους καλοκαιρινούς μήνες και στο θερινό δείγμα.

Στην περίπτωση του θείου, οι θερινοί μήνες παρουσιάζουν φανερά χαμηλότερες τιμές από τους χειμερινούς, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.3, με μόνη εξαίρεση το μήνα Νοέμβριο ο οποίος παρουσιάζει εξίσου χαμηλή τιμή. Αυτό δείχνει ότι οι αναμενόμενες εκπομπές SO_2 κατά την καύση των δειγμάτων θα είναι χαμηλές. Αντίθετα, το άζωτο παρουσιάζει σχετικά υψηλές τιμές και κατά συνέπεια αναμένονται αυξημένες εκπομπές NO_x κατά την καύση (η μέγιστη τιμή παρουσιάζεται τον μήνα Φεβρουάριο). Η περιεκτικότητα σε χλώριο κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα, μειώνοντας έτσι τις αναμενόμενες εκπομπές HCl , Cl_2 και αλκαλικών χλωριδίων στα απαέρια από την καύση, καθώς και τις διαβρωτικές τους ιδιότητες. Μέγιστη τιμή περιεκτικότητας χλωρίου σημειώνεται το μήνα Αύγουστο, ενώ η χαμηλότερη, μόλις 0.1%, τους μήνες Μάρτιο και Μάιο. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.3 οι αποκλίσεις μεταξύ των τιμών είναι σχετικά μικρές.

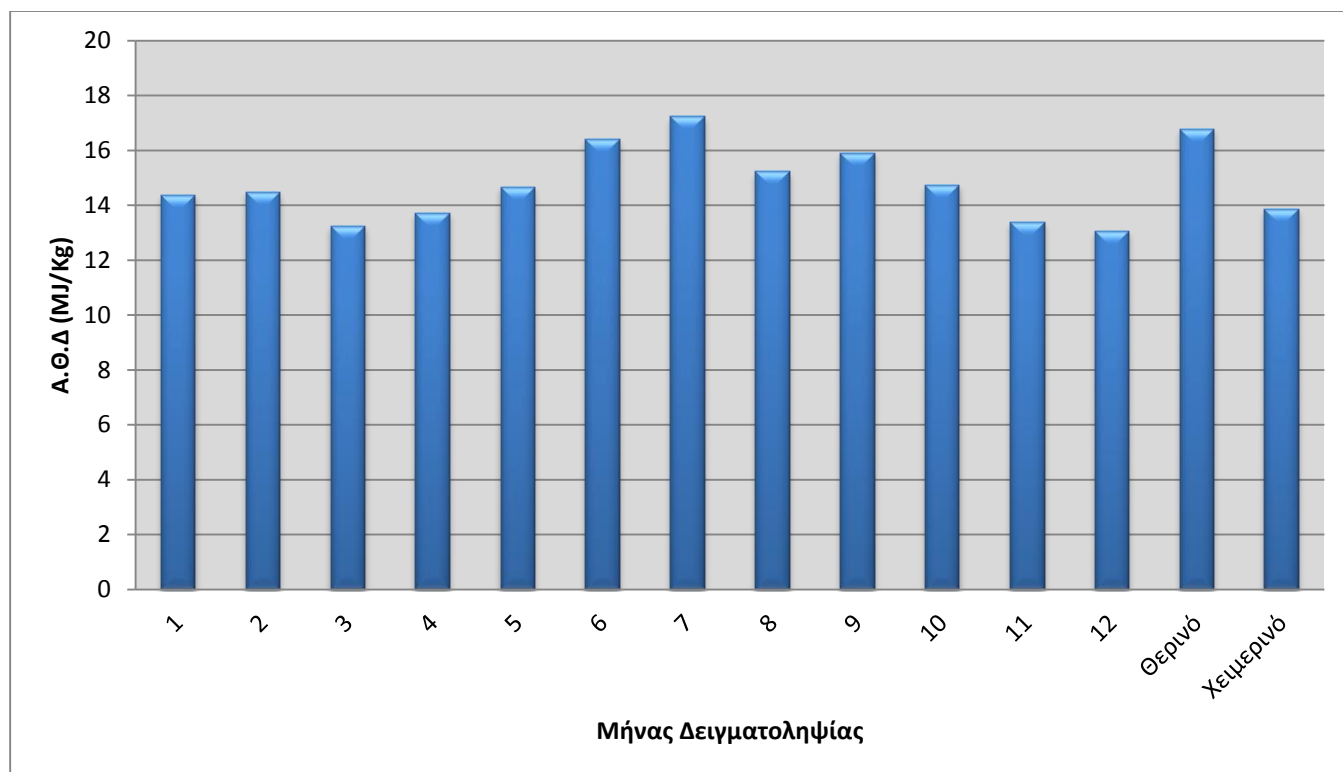
Τέλος, η θερμογόνο δύναμη των δειγμάτων ΑΣΑ παρουσιάζει γενικά χαμηλές τιμές. Οι μέγιστες τιμές θερμογόνου καταγράφονται τους θερινούς μήνες, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.4. Αυτό οφείλεται στα μεγαλύτερα ποσοστά σε άνθρακα και υδρογόνο και στα μικρότερα ποσοστά τέφρας που καταγράφηκαν τους συγκεκριμένους μήνες, όπως παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.3. Στην στοιχειακή ανάλυση, γενικά, παρουσιάζονται πολύ μικρές αποκλίσεις μεταξύ των μηνών. Την μεγαλύτερη απόκλιση μεταξύ των στοιχείων παρουσιάζει το στοιχειακό οξυγόνο (2.42%).



Διάγραμμα 4.2: Περιεκτικότητα αρχικών δειγμάτων σε C(%) και H(%).



Διάγραμμα 4.3: Περιεκτικότητα αρχικών δειγμάτων σε N(%) και S(%).



Διάγραμμα 4.4: Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη αρχικών δειγμάτων (MJ/Kg)

4.2 Σύσταση Τέφρας

4.2.1 Χημική ανάλυση σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία

Η διαδικασία αναλύσεων των τεφρών από τα δείγματα των ΑΣΑ πραγματοποιήθηκε για τους ζυγούς μήνες (δηλαδή για 2- Φεβρουάριο, 4- Απρίλιο κ.ο.κ.), καθώς επίσης για το θερινό και χειμερινό δείγμα.

Πίνακας 4.5: Χημική ανάλυση τεφρών (550°C) σε κύρια οξείδια (%κ.β)

Μήνας Δειγματοληψίας	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	Α.Π (*)
2	25.6	2.4	1.9	25.7	1.9	4.0	3.1	0.10	0.04	8.4	0.4	-
4	29.2	1.8	1.8	25.9	1.6	2.6	3.0	0.09	0.03	8.7	0.5	-
6	32.1	2.6	1.3	26.8	1.9	3.2	3.4	0.09	0.04	7.8	0.6	-
8	28.7	2.3	1.4	25.6	1.6	2.4	2.9	0.10	0.03	10.9	0.6	-
10	26.4	1.9	1.3	27.5	2.0	2.4	2.9	0.07	0.03	11.6	0.1	-
12	29.6	2.0	1.9	26.3	1.8	2.2	2.2	0.08	0.04	10.2	0.3	-
Θερινό	29	2.1	1.4	27.3	2.8	2.8	3.3	0.08	0.03	9.1	0.47	21.7
Χειμερινό	28.1	2.1	1.7	27.3	1.9	3.1	2.9	0.09	0.04	7.9	0.5	24.4
Μέση Τιμή(%)	28.6	2.2	1.6	26.3	1.8	2.8	2.9	0.09	0.04	9.6	0.4	-
Τυπική Απόκλιση(%)	2.3	0.3	0.3	0.7	0.2	0.7	0.4	0.01	0.01	1.5	0.2	-
Σφάλμα Μέσης Τιμής (%)	±1.9	±0.2	±0.2	±0.6	±0.1	±0.5	±0.32	±0.0 1	±0.00	±1.2	±0.1	-

(*) Απώλεια Πύρωσης στους 1000°C

Οι τιμές που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5 δεν εμφανίζουν συγκεκριμένο μοτίβο μεταξύ χειμερινών και θερινών μηνών, αλλά οι περιεκτικότητες φαίνεται να είναι τυχαίες. Εμφανής είναι η αυξημένη περιεκτικότητα των τεφρών των δειγμάτων σε οξείδια του Ca, Si, P και σε μικρότερο βαθμό K και Mg. Οι τιμές του SO₃ είναι αρκετά χαμηλές, δηλώνοντας ότι αναμένονται λιγότερες εκπομπές κατά την χρήση των ΑΣΑ για παραγωγή ενέργειας. Οι περιεκτικότητες σε SiO₂, CaO και Na₂O συμβαδίζουν με εκείνες στη βιβλιογραφία [19],[20] και έχουν μικρές αποκλίσεις μεταξύ τους. Τα Al₂O₃ και Fe₂O₃ παρουσιάζουν χαμηλές τιμές, το οποίο σημαίνει ότι τα συστατικά αυτά εμπεριέχονταν στην χημική δομή των δειγμάτων και δεν οφείλεται σε αργιλικά ή εδαφικά υλικά που προσχώρησαν στα δείγματα. Το οξείδιο του ασβεστίου υπάρχει σε μεγάλο ποσοστό, το οποίο μαζί με τα Si, P, K και Mg αποτελούν θρεπτικά

συστατικά για τα φυτά και είναι παράγοντες που μπορούν να συμβάλλουν στην βελτίωση εδαφών [44]. Μέρος του Ca μπορεί να προέρχεται από ξυλώδη υλικά ή από κόκκαλα που βρίσκονται στα ΑΣΑ. Χαμηλές περιεκτικότητες παρουσιάζει το MgO, γεγονός που μεταφράζεται σε χαμηλές περιεκτικότητες ξύλου και φύλλων στα δείγματα ΑΣΑ. Το Mg αποτελεί βασικό συστατικό της χλωροφύλλης, εμπεριέχεται στα λιπάσματα και είναι διαλυτό στο νερό με αποτέλεσμα να περνάει στα φυτά μέσω του εδάφους. Επίσης στα δείγματα παρατηρείται μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε P από το αναμενόμενο, με τις μέγιστες τιμές να καταγράφονται από τον Αύγουστο έως και περίπου την περίοδο των Χριστουγέννων (μήνες 8-12). Οι υψηλές αυτές τιμές που παρουσιάζονται την περίοδο αυτή, πιθανόν να οφείλονται στην αυξημένη κατανάλωση κρέατος. Οι αυξημένες περιεκτικότητες υπολειμμάτων από κρέατα και κόκκαλα συμβάλλουν στα υψηλά ποσοστά, τόσο του P αλλά και του Ca. Επίσης, ο P μπορεί να προέρχεται από κτηνοτροφικές δραστηριότητες και σφαγεία. Συγκριτικά με παραπλήσιες μελέτες, το K παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές [22]. Τέλος, οι αποκλίσεις και τα σφάλματα που παρουσιάζουν τα κύρια οξείδια είναι πολύ μικρές έως σχεδόν μηδενικές. Μεγαλύτερη απόκλιση παρουσιάζει το SiO₂ με μόλις 2.3%.

Πίνακας 4.6: Χημική Ανάλυση τεφρών σε Ιχνοστοιχεία (ppm)

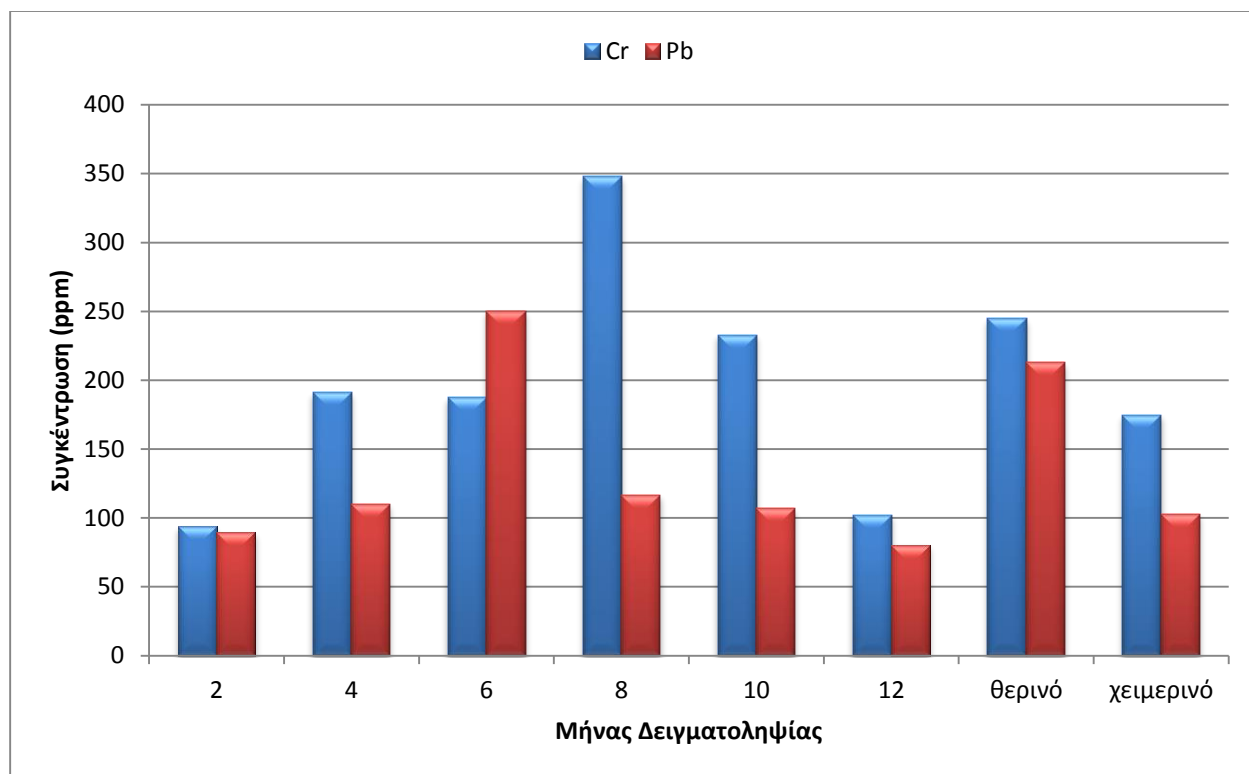
Μήνας Δειγματοληψίας	Cr	Ni	Cu	Zn	As
2	93.8	105.6	210.9	363.9	6.4
4	191.1	148.6	1655.7	333.8	7.01
6	187.7	152.6	122.2	323.3	7.2
8	347.8	245.3	119.8	417.6	7.9
10	232.9	191.3	257.7	326.8	5.4
12	102.3	79.03	136.4	544.8	7.1
Θερινό	245.03	191.58	146.94	421.43	7.63
Χειμερινό	174.54	138.80	181.20	409.98	7.64
Μέση Τιμή (ppm)	192.60	153.73	417.12	385.03	6.84
Τυπική Απόκλιση (ppm)	93.44	59.54	609.30	85.86	0.85
Σφάλμα Μέσης Τιμής (ppm)	±74.77	±47.64	±487.54	±68.70	±0.68

Μήνας Δειγματοληψίας	Sr	Cd	Hg	Pb	Co
2	633.3	3.9	0.3	89.5	5.5
4	522.4	7.8	0.3	110.1	23.5
6	356.7	2.5	0.3	250.3	5.6
8	430.8	2.3	0.5	116.7	5.8
10	394.7	2.4	0.7	106.7	4.4
12	422.4	2	0.8	80.5	6.1
Θερινό	401.33	3.19	0.27	212.77	5.66
Χειμερινό	520.37	4.06	0.55	102.73	13.66
Μέση Τιμή (ppm)	460.05	3.48	0.48	125.63	8.48
Τυπική Απόκλιση (ppm)	101.12	2.22	0.22	62.55	7.38
Σφάλμα Μέσης Τιμής (ppm)	±80.91	±1.77	±0.18	±50.05	±5.90

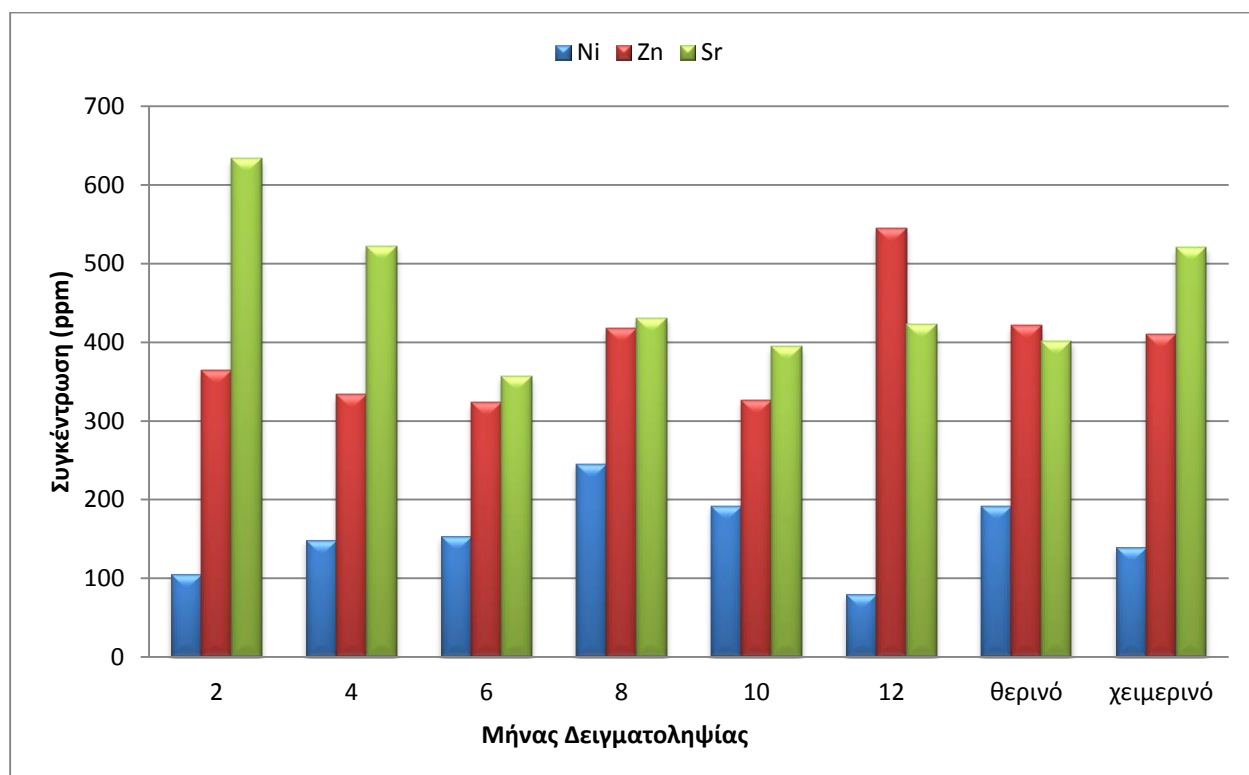
Γενικά, τα ιχνοστοιχεία παρουσιάζουν μεγάλη ανομοιομορφία στην περιεκτικότητα μεταξύ των μηνών, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.6. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στη δυσκολία που χαρακτηρίζει την συλλογή αντιπροσωπευτικών δειγμάτων ΑΣΑ λόγω της πληθώρας των υλικών που καθημερινά απορρίπτονται. Χαρακτηριστικό παράδειγμα της ανομοιομορφίας, που αναφέρθηκε στις παραπάνω μετρήσεις, αποτελεί ο χαλκός. Ενώ οι τιμές κυμαίνονται από 119.8-257.7 ppm, τον Απρίλιο η τιμή φθάνει τα 1655.7 ppm. Παρόλα αυτά, η τιμή αυτή δεν επιβεβαιώνεται από το χειμερινό δείγμα, το οποίο έχει περιεκτικότητα 181.20 ppm, επομένως συμπεραίνεται ότι η τιμή του χαλκού για τον Απρίλιο ήταν τυχαία. Το Cr κυμαίνεται από 93-347 ppm, με τη χαμηλότερη τιμή να παρουσιάζεται τον Φεβρουάριο και την υψηλότερη τον Αύγουστο. Το Cr και ο Pb απεικονίζονται στο Διάγραμμα 4.5, όπου φαίνεται ότι ο μόλυβδος παρουσιάζει μέγιστη τιμή το μήνα Ιούνιο και αυξημένη περιεκτικότητα, συγκριτικά με τις υπόλοιπες τιμές, στο θερινό δείγμα. Το Ni, χαμηλότερη τιμή έχει το μήνα Δεκέμβριο με μόλις 79.03 ppm και μέγιστη τον Αύγουστο με 245 ppm περίπου. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι τα μέταλλα Cr, Ni, Zn και As παρουσιάζουν όλα μέγιστες τιμές το μήνα Αύγουστο. Χαμηλότερες περιεκτικότητες παρουσιάζουν το As (5.6-7.9 ppm), το Cd (2.0-7.8ppm) και ο Hg (0.3-0.8 ppm). Τα δείγματα φαίνονται να είναι εμπλουτισμένα σε Zn και Sr, καθώς αυτά τα δύο στοιχεία εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές. Για το ψευδάργυρο, μέγιστη τιμή παρουσιάζεται στο δείγμα Δεκεμβρίου και ελάχιστη τον Ιούνιο, ενώ για το στρόντιο ελάχιστη τον Οκτώβριο και μέγιστη τον Φεβρουάριο (το οποίο επιβεβαιώνεται από την περιεκτικότητα του χειμερινού), όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.6. Το Co παρουσιάζει χαμηλές περιεκτικότητες, με εξαίρεση τον Απρίλιο που απο περίπου 5 ppm ανεβαίνει στα 23,5 ppm. Μικρές ποσότητες κοβαλτίου μπορούν να βρεθούν στις πέτρες, το χώμα, τα φυτά και τα ζώα και επίσης χρησιμοποιείται με το νικέλιο για την κατασκευή επαναφορτιζόμενων μπαταριών. Συγκρίνοντας τους Πίνακες 4.6 και 4.7 παρατηρούμε ότι όλες οι περιεκτικότητες των βαρέων μετάλλων που μετρήθηκαν πειραματικά είναι εντός των επιτρεπτών ορίων σε περίπτωση εφαρμογής των τεφρών στη γεωργία και συγκεκριμένα ο Hg και το Cd βρίσκονται σε πολύ χαμηλότερα ποσοστά.

Πίνακας 4.7: Ανώτατα επιτρεπτά όρια περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα (mg/kg ξηράς ουσίας) που εφαρμόζονται στη γεωργία [<http://www.elinyae.gr>]

Παράμετροι	Οριακές τιμές
Cd	20-40
Cu	1000-1750
Hg	16-25
Ni	300-400
Pb	750-1200
Zn	2500-4000



Διάγραμμα 4.5: Περιεκτικότητα τερφών στα επικίνδυνα ιχνοστοιχεία Cr και Pb(ppm).



Διάγραμμα 4.6: Περιεκτικότητα τερφών σε ιχνοστοιχεία (ppm).

4.2.2 Εκτίμηση δημιουργίας επικαθίσεων και επισκωρώσεων

Για να προσδιοριστεί εάν η τέφρα του δείγματος έχει τάση να προκαλεί επισκωριάσεις και επικαθίσεις στα συστήματα καύσης χρησιμοποιούνται οι δείκτες αλκαλικότητας Al και αναλογίας βασικών προς όξινων οξειδίων B/A . Οι δείκτες υπολογίστηκαν ως εξής:

- ❖ Ο δείκτης αναλογίας βασικών προς όξινων οξειδίων B/A :

$$\frac{B}{A} = \frac{\%(Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O)}{\%(SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3)}$$

Τα όρια του δείκτη για χαμηλή τάση δημιουργίας επικαθίσεων είναι $R_{b/a} < 0.5$, μεσαία τάση $0.5 < R_{b/a} < 1$ και μεγάλη τάση δημιουργίας επικαθίσεων όταν οι τιμές $R_{b/a} > 1$ [47].

- ❖ Δείκτης αλκαλίων Al :

$$Al = \frac{kg(K_2O + Na_2O)}{GJ}$$

Οι τιμές του δείκτη Al σύμφωνα με τις οποίες είναι πιθανή η τάση για επικαθίσεις είναι $0.17 < Al < 0.34$ kg/GJ και οι τιμές που αντιπροσωπεύουν τη βέβαιη τάση είναι για $Al > 0.34$ kg/GJ [48].

Πίνακας 4.8: Δείκτες εκτίμησης επικαθίσεων και επισκωρώσεων για δείγματα τεφρών από καύση στους 560°C.

Μήνας Δειγματοληψίας	Δείκτης βασικών/όξινων οξειδίων B/A	Δείκτης Αλκαλικότητας Al	Τάση επικαθίσεων και επισκωρώσεων
2	1.30	1.58	βέβαιη
4	1.12	1.22	βέβαιη
6	1.05	0.96	βέβαιη
8	1.09	0.86	βέβαιη
10	1.27	0.89	βέβαιη
12	1.08	1.22	βέβαιη
Θερινό	1.16	1.01	βέβαιη
Χειμερινό	1.22	1.22	βέβαιη

Σύμφωνα με το Πίνακα 4.8 και με βάση τους δείκτες ΑΙ και Β/Α, παρατηρείται ότι οι τέφρες των ΑΣΑ παρουσιάζουν μεγάλη τάση επικαθίσεων. Όλες οι τέφρες παρουσίασαν τιμές άνω του ορίου για τον δείκτη αναλογίας όξινων βασικών. Όσον αφορά το δείκτη αλκαλικότητας, τιμές άνω του ορίου παρουσίασαν όλα τα δείγματα. Τα θερινά δείγματα (6, 8, 10) παρουσίασαν σχετικά χαμηλότερες τιμές από τα χειμερινά (12, 2, 4), με το θερινό να διαφοροποιείται και να χαρακτηρίζεται από ελαφρά αυξημένη τιμή του δείκτη ΑΙ. Αυτό οφείλεται στην αυξημένη περιεκτικότητα του θερινού σε αλκάλια. Τα αλκάλια, μέσω της διαδικασίας της εξάτμισης, της συμπύκνωσης ή άλλων δευτερευόντων αντιδράσεων, σχηματίζουν ενώσεις αλάτων, οι οποίες επικάθονται στις επιφάνειες των λεβήτων, προκαλώντας τη διάβρωση τους. [45]

4.2.3 Ορυκτολογική ανάλυση

Τα δείγματα που αναλύθηκαν με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-χ ήταν οι τέφρες του θερινού και χειμερινού δείγματος. Τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής ανάλυσης παρατίθενται στον παρακάτω Πίνακα.

Πίνακας 4.9: Ημιποσοτική ανάλυση XRD (%) των τεφρών των δειγμάτων στους 560°C.

Ορυκτολογικές Φάσεις	Θερινό Δείγμα	Χειμερινό Δείγμα
Χαλαζία (SiO ₂)	20	19
Ασβεστίτης (CaCO ₃)	44	43
Μαγνησίτης (Mg(CO ₃))	4	4
Αφθιταλίτης (NaK ₃ (SO ₄))	3	3
Συλβίτης (KCl)	2	3
Τάλκης (Mg ₃ (OH) ₃ Si ₄ O ₁₀)	1	1
Μικροκλινής (KAlSi ₃ O ₈)	2	2
Ανυδρίτης (CaSO ₄)	1	1
Πορτλανδίτης (Ca(OH) ₂)	1	1
Υδροξυαπατίτης (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂)	18	19
Μοσχοβίτης (KAl ₂ (Si ₂ Al)O ₁₀ (OH) ₂)	4	4

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.9, οι τέφρες ήταν εμπλουτισμένες κυρίως σε χαλαζία (SiO₂), ασβεστίτη (CaCO₃) και υδροξυαπατίτη (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂). Μεγαλύτερες ποσότητες εμφανίζει ο ασβεστίτης (43-44%), ενώ σε μικρότερες ποσότητες τα άλλα δύο ορυκτά (≈20%). Επίσης, ο μαγνησίτης (Mg(CO₃)) και ο μοσχοβίτης (KAl₂(Si₂Al)O₁₀(OH)₂) παρουσιάζουν τιμές 4% και για το θερινό, αλλά και για το χειμερινό δείγμα. Τα υπόλοιπα παρουσιάζουν τιμές κάτω του 3%. Το CaCO₃ διασπάται σε θερμοκρασίες άνω των 600°C και σχηματίζει CaO και CO₂. Είναι εμφανές ότι τα αποτελέσματα με τις χημικές αναλύσεις δε συμφωνούν απόλυτα, αλλά αυτό είναι λογικό καθώς η ορυκτολογική αυτή μέθοδος περιθλασιμετρίας δεν είναι τόσο ακριβής όσο μία χημική ανάλυση ακριβείας, όπως η ICP-MS.

4.3 Θερμική συμπεριφορά μέσω θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης

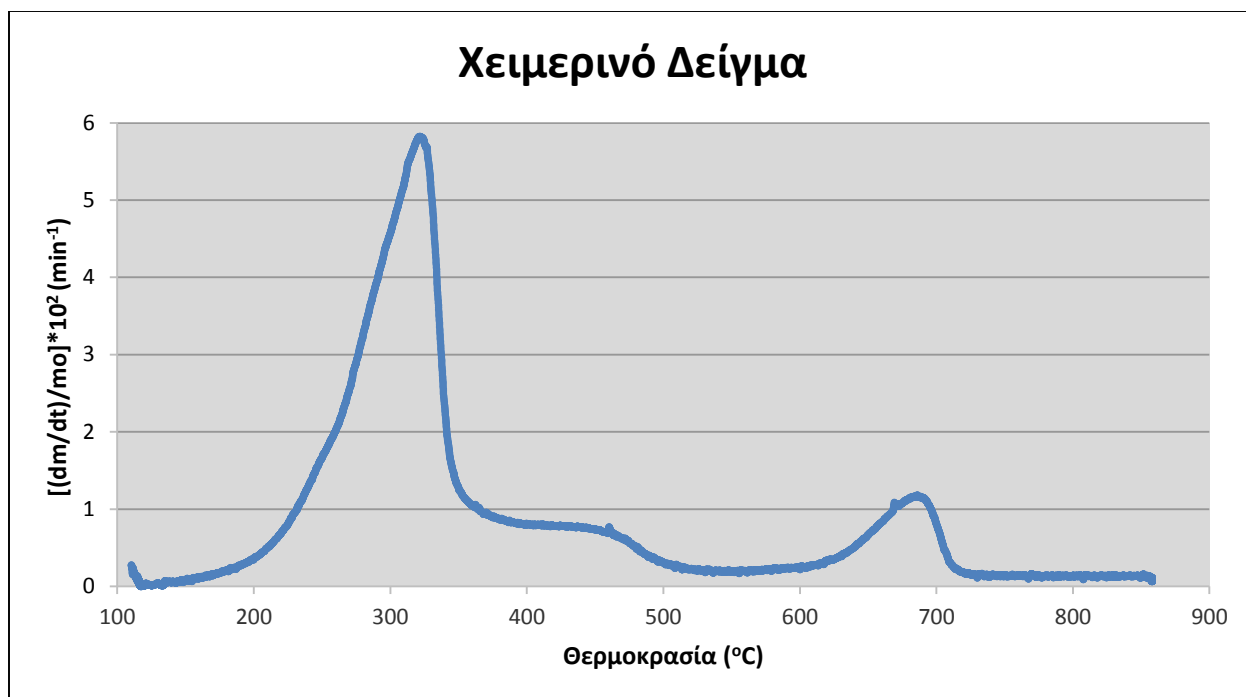
Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρατίθενται τα διαγράμματα πυρόλυσης των αρχικών δειγμάτων από Ιανουάριο έως Δεκέμβριο, καθώς και του θερινού και χειμερινού δείγματος. Τα διαγράμματα έχουν χωριστεί σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση τους σε θερινά και χειμερινά.

4.3.1 Πυρόλυση

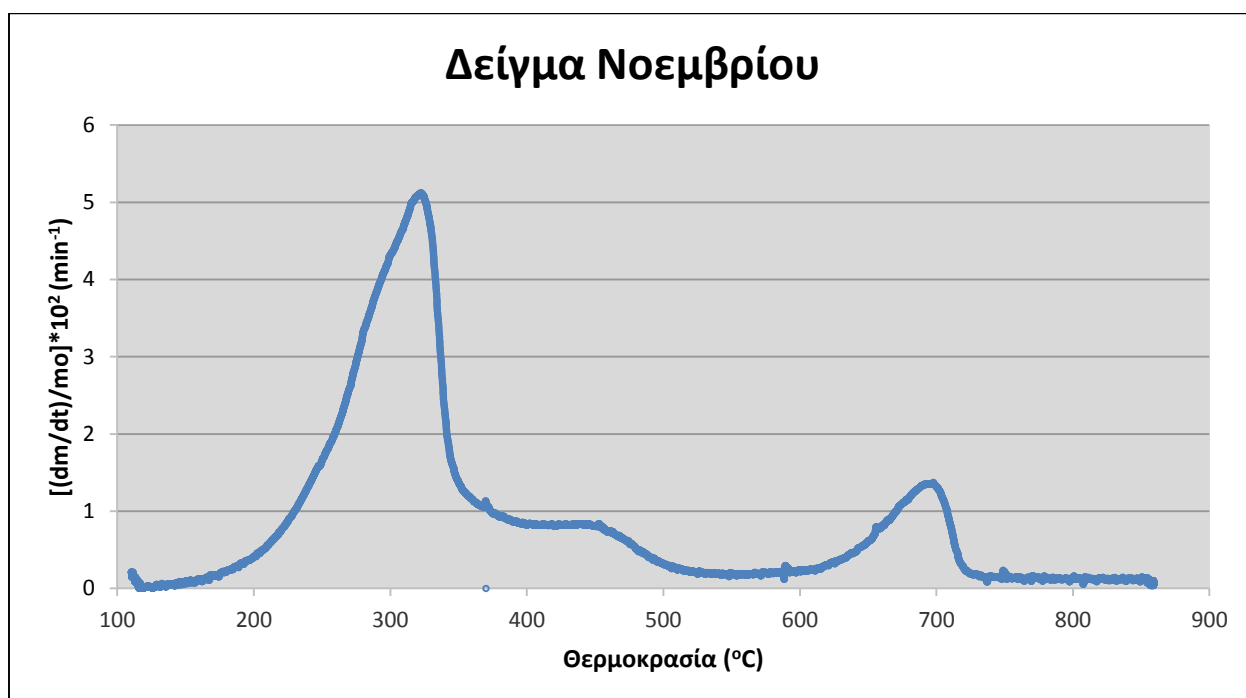
Στον Πίνακα 4.10 παρουσιάζονται η μέγιστη θερμοκρασία (T_{\max}), ο μέγιστος ρυθμός θερμικής διάσπασης (R_{\max}) και η τελική θερμοκρασία αντίδρασης (T_b), συνολικά και για τα πειράματα της πυρόλυσης, αλλά και για τα πειράματα της καύσης.

Πίνακας 4.10: Χαρακτηριστικά πυρόλυσης και καύσης των αρχικών δειγμάτων.

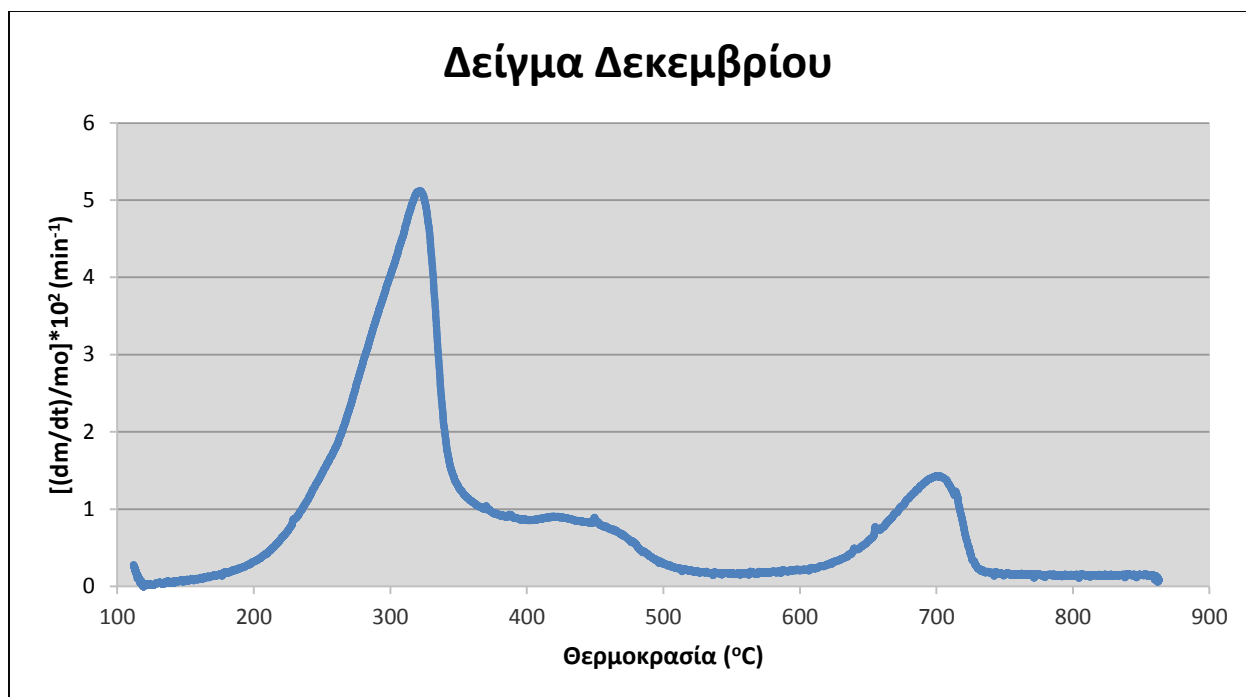
Μήνας Δειγματοληψίας	ΠΥΡΟΛΗΣΗ			ΚΑΥΣΗ		
	R_{\max} (min^{-1})	T_{\max} ($^{\circ}\text{C}$)	T_b ($^{\circ}\text{C}$)	R_{\max} (min^{-1})	T_{\max} ($^{\circ}\text{C}$)	T_b ($^{\circ}\text{C}$)
1	5.6	322	532	7.95	324	472
2	5.74	315	530	9.79	321	477
3	5.6	323	531	8.67	338	490
4	5.98	321	530	8.91	364	478
5	6.34	321	531	9.8	317	469
6	7.46	324	530	14.24	321	464
7	6.14	319	529	8.82	368	475
8	6.14	321	531	9.85	324	476
9	8.51	325	530	15.33	311	464
10	6.61	324	528	9.43	319	472
11	5.12	322	530	7.27	325	469
12	5.12	321	531	6.75	324	475
Θερινό	7.0	322	532	11.48	318	469
Χειμερινό	5.82	321	531	8.67	319	474
Μέση Τιμή	6.19	321.5	530.4	9.73	329.6	473.4
Τυπική απόκλιση	0.97	2.65	1.1	2.57	18.1	7.01
Σφάλμα Μ.Τ.	± 0.55	± 1.5	± 0.62	± 1.45	± 10.2	± 3.9



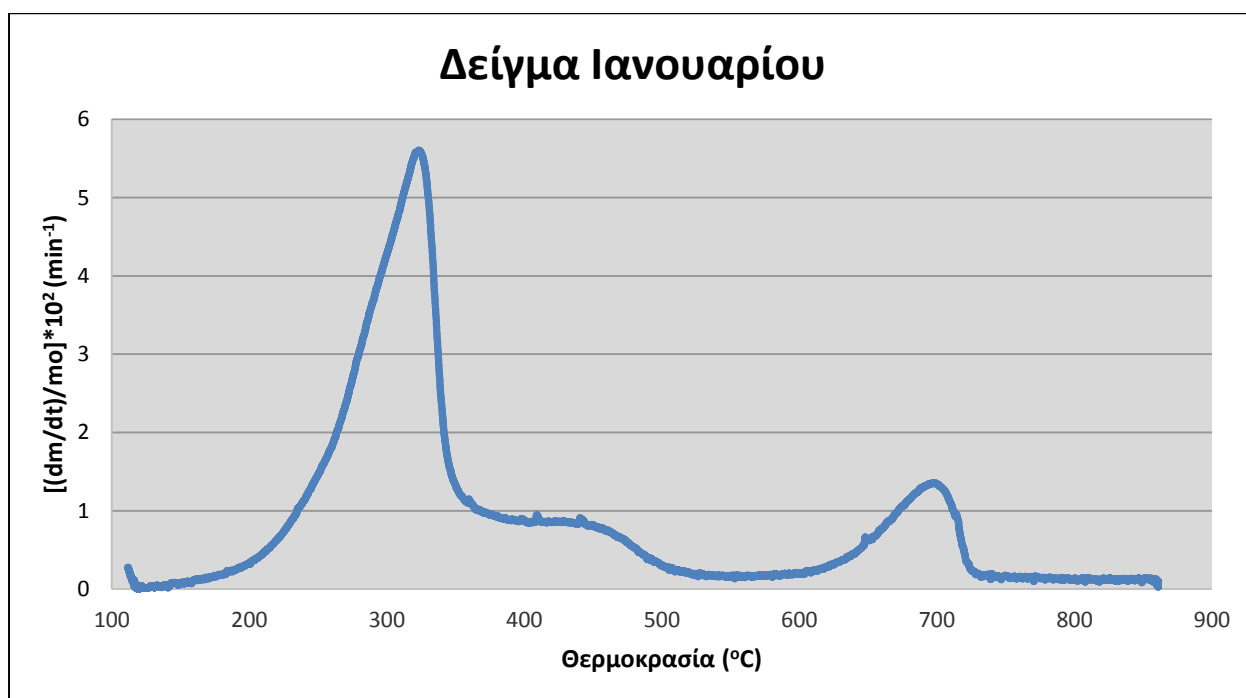
Διάγραμμα 4.7: DTG Διάγραμμα πυρόλυσης για το Χειμερινό Δείγμα.



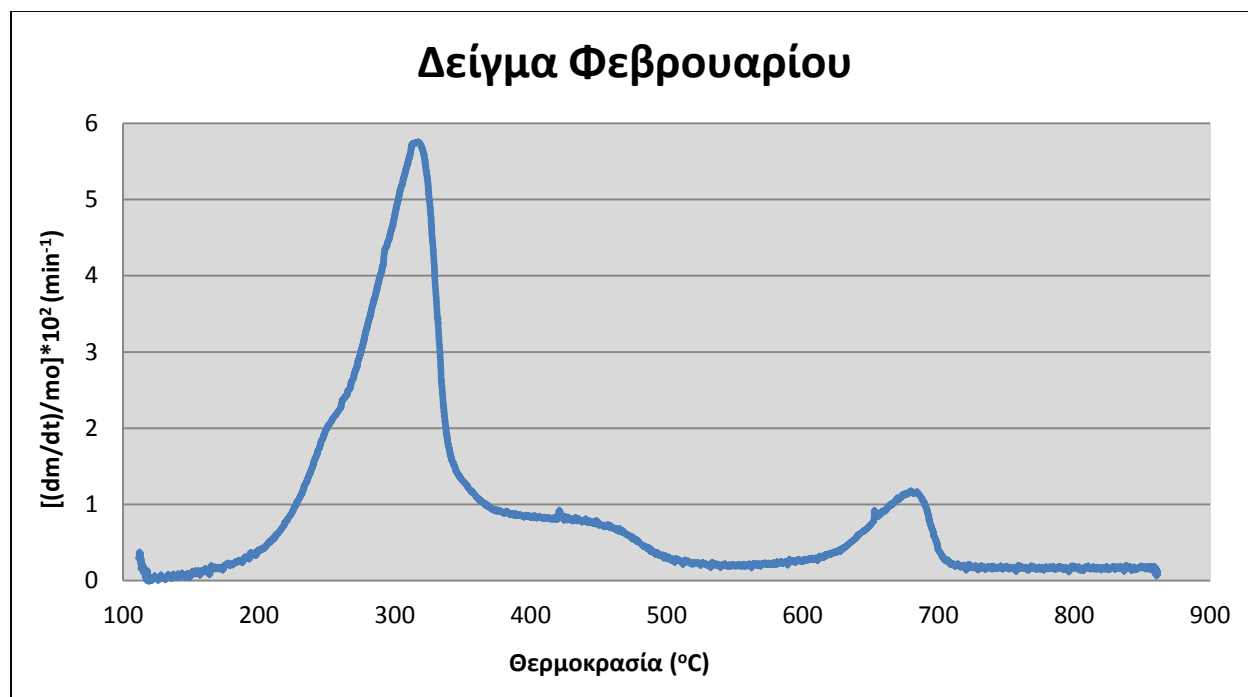
Διάγραμμα 4.8: DTG Διάγραμμα πυρόλυσης για το Δείγμα Νοεμβρίου.



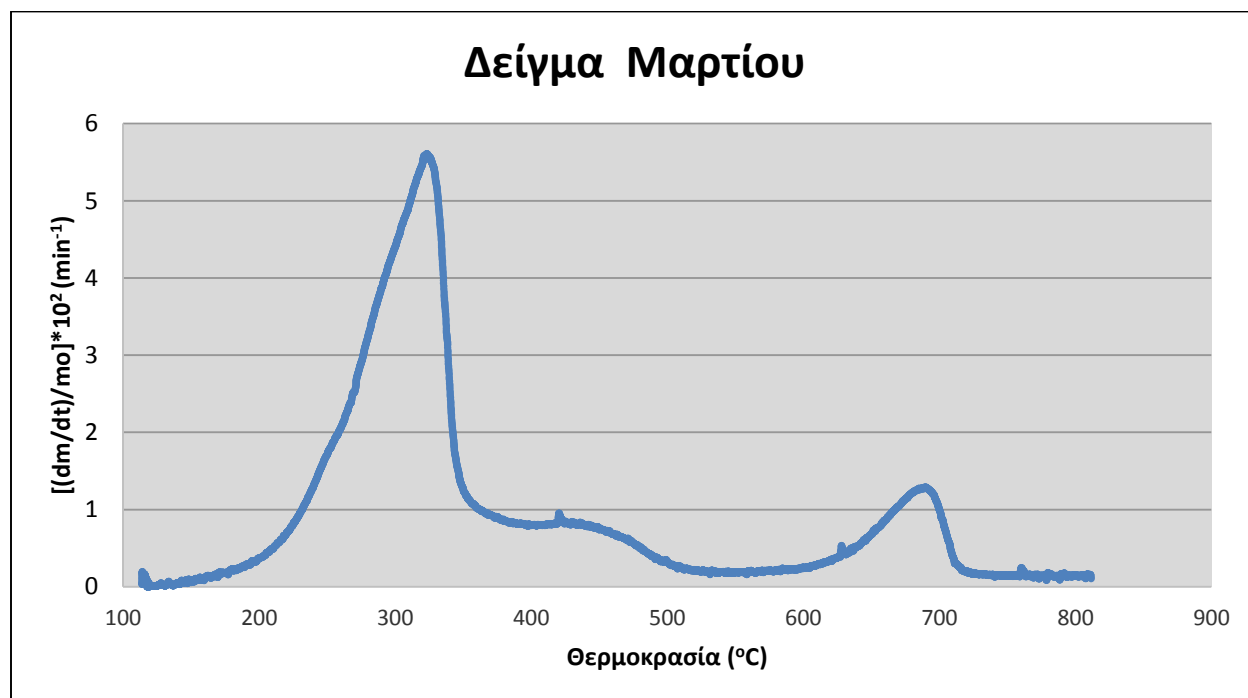
Διάγραμμα 4.9: DTG Διάγραμμα πυρόλυσης για το Δείγμα Δεκεμβρίου.



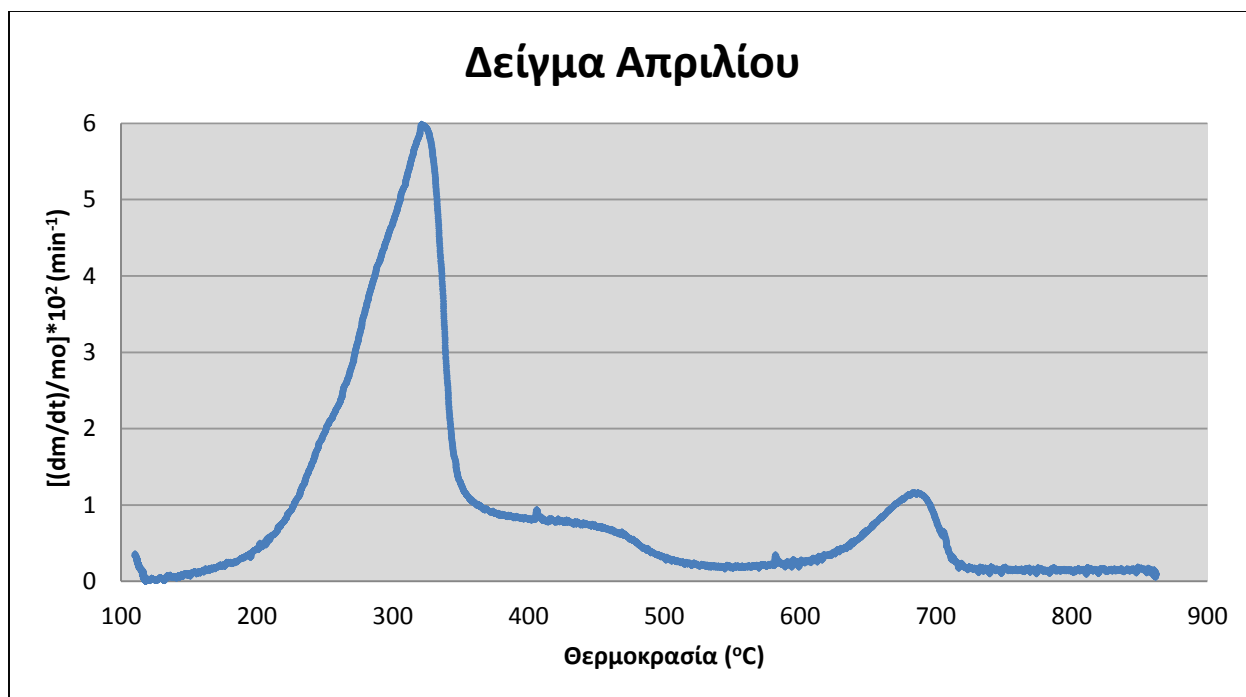
Διάγραμμα 4.10: DTG Διάγραμμα πυρόλυσης για το Δείγμα Ιανουαρίου.



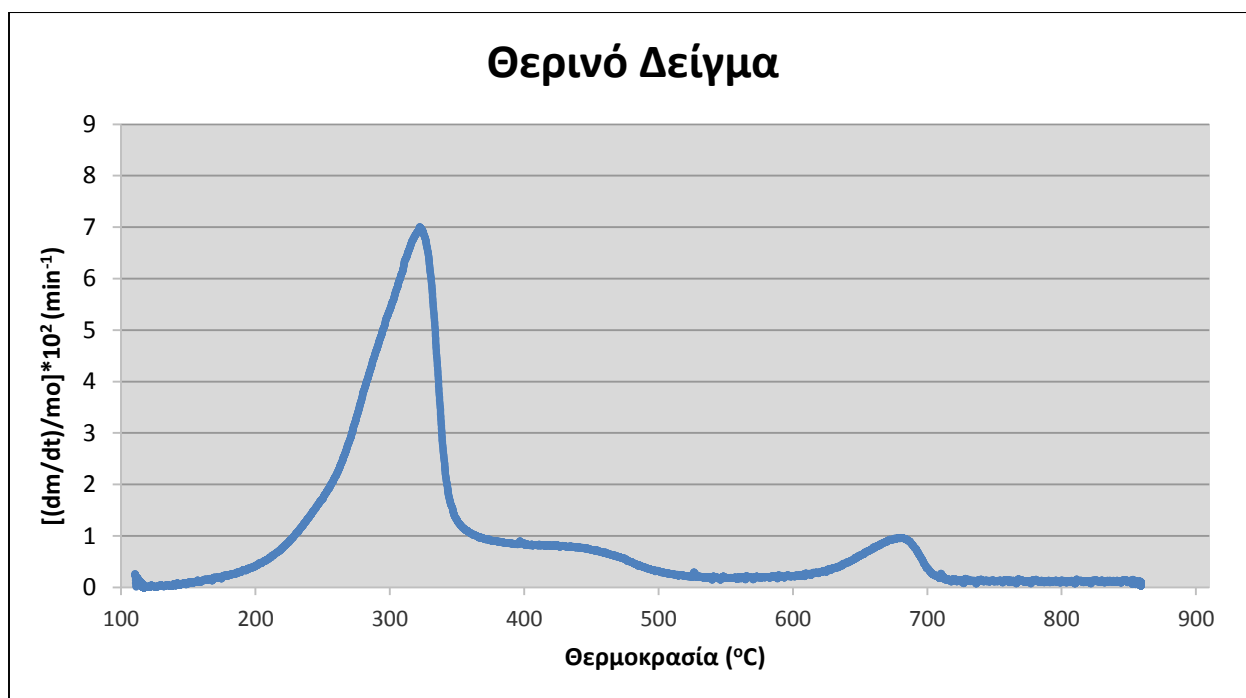
Διάγραμμα 4.11: DTG Διάγραμμα πυρόλυσης για το Δείγμα Φεβρουαρίου.



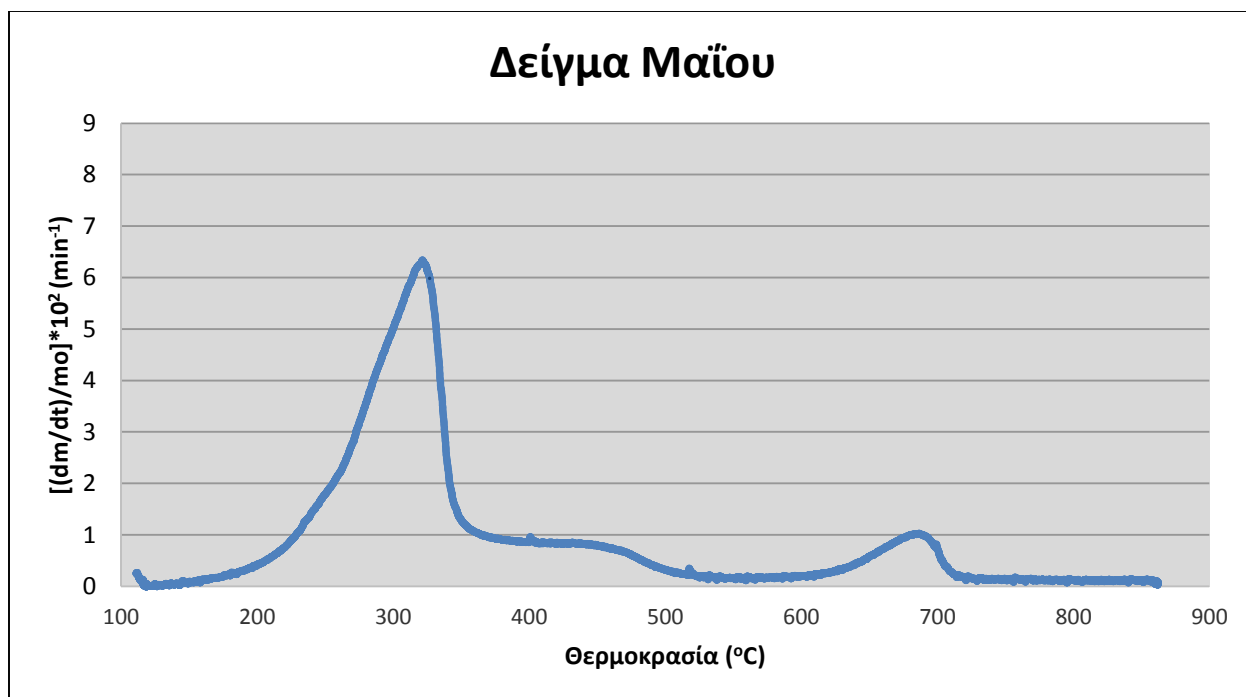
Διάγραμμα 4.12: DTG Διάγραμμα πυρόλυσης για το Δείγμα Μαρτίου.



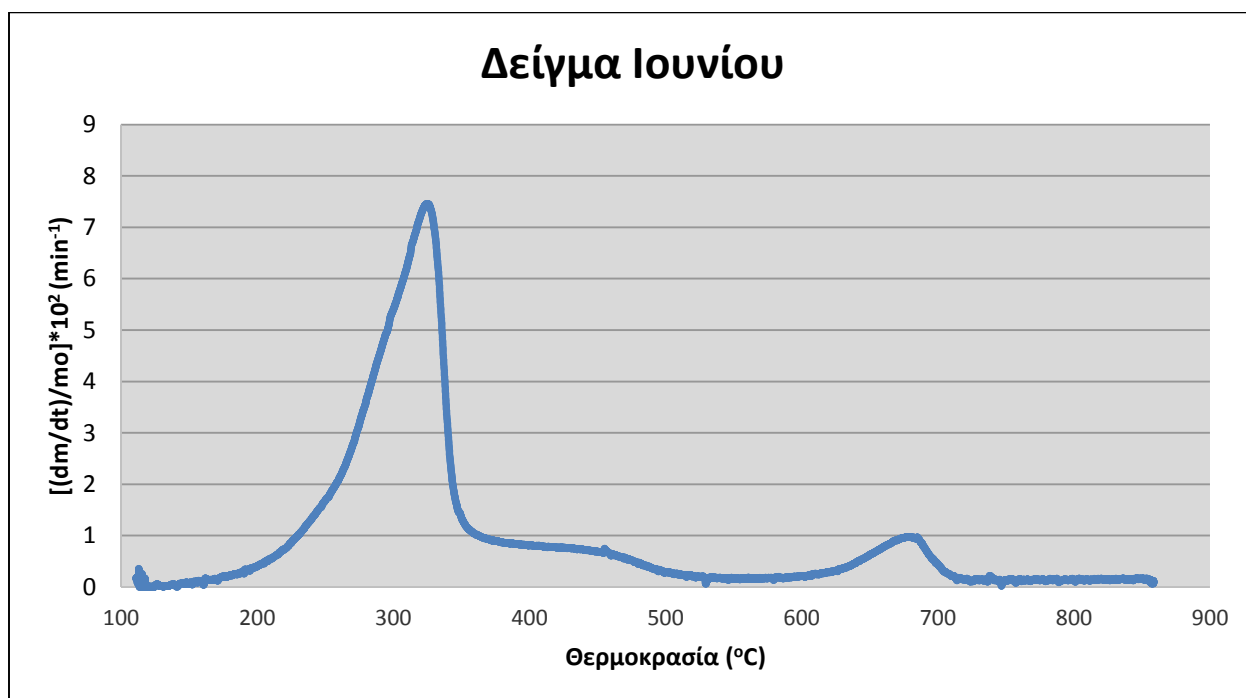
Διάγραμμα 4.13: DTG Διάγραμμα πυρόλυσης για το Δείγμα Απριλίου.



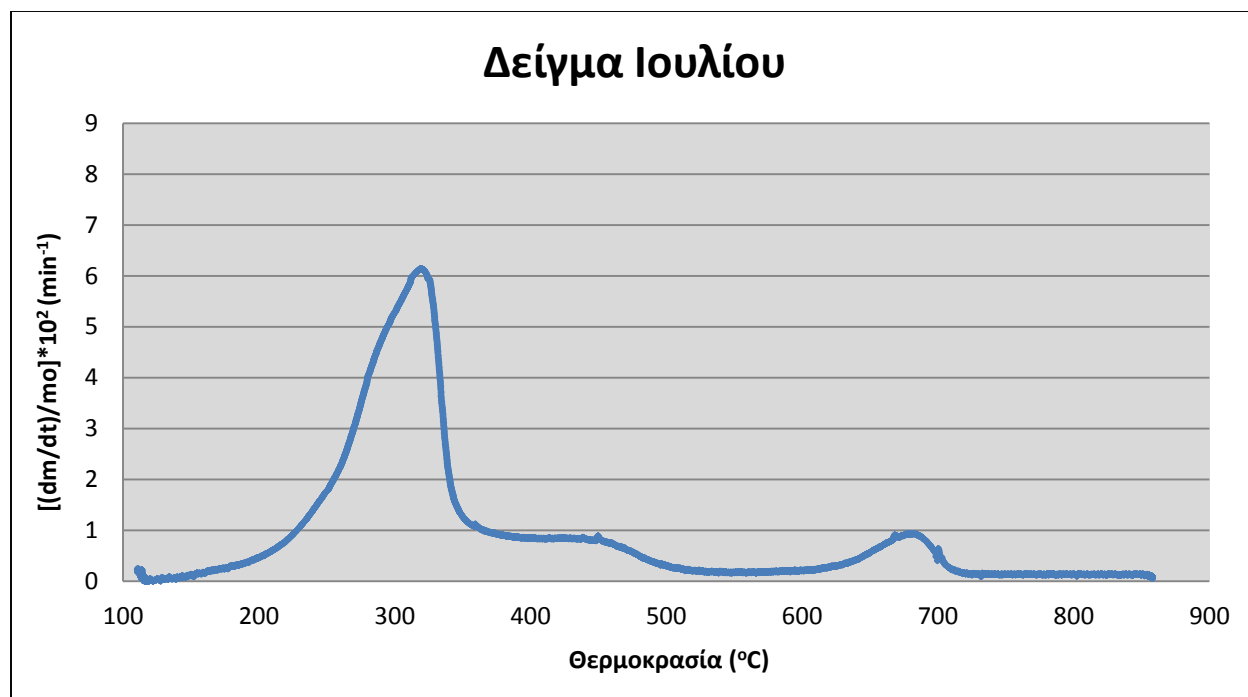
Διάγραμμα 4.14: DTG Διάγραμμα πυρόλυσης για το Θερινό Δείγμα.



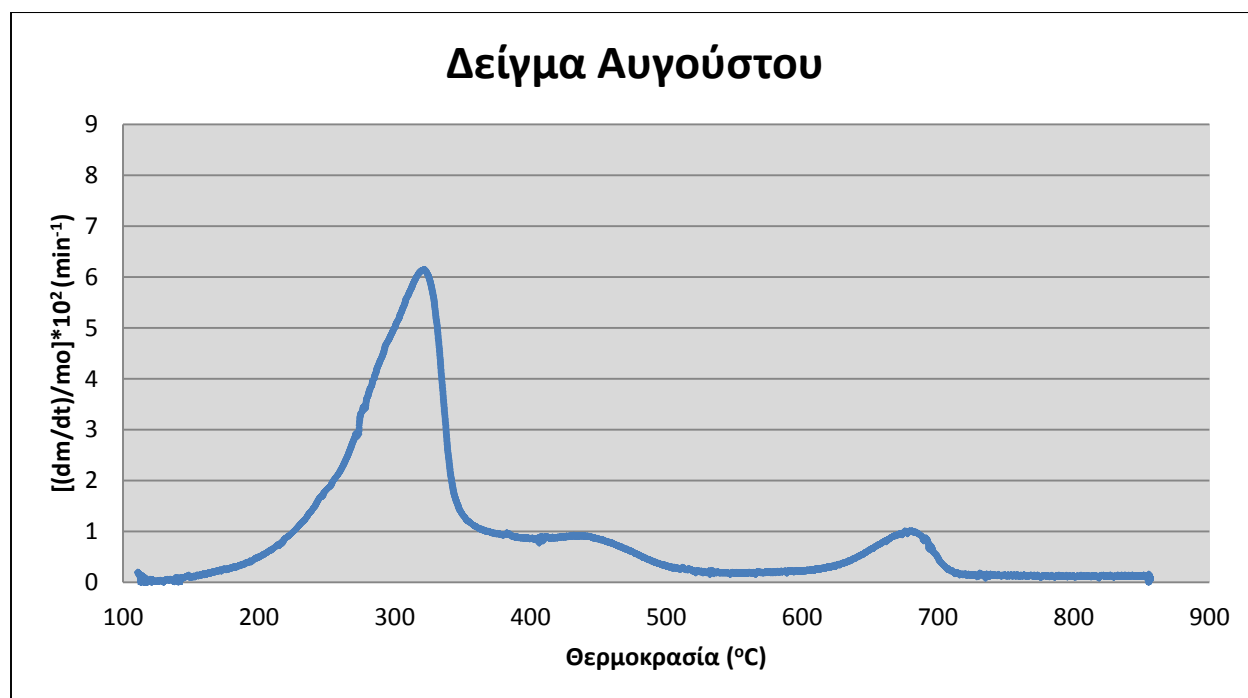
Διάγραμμα 4.15: DTG Διάγραμμα πυρόλυσης για το Δείγμα Μαΐου.



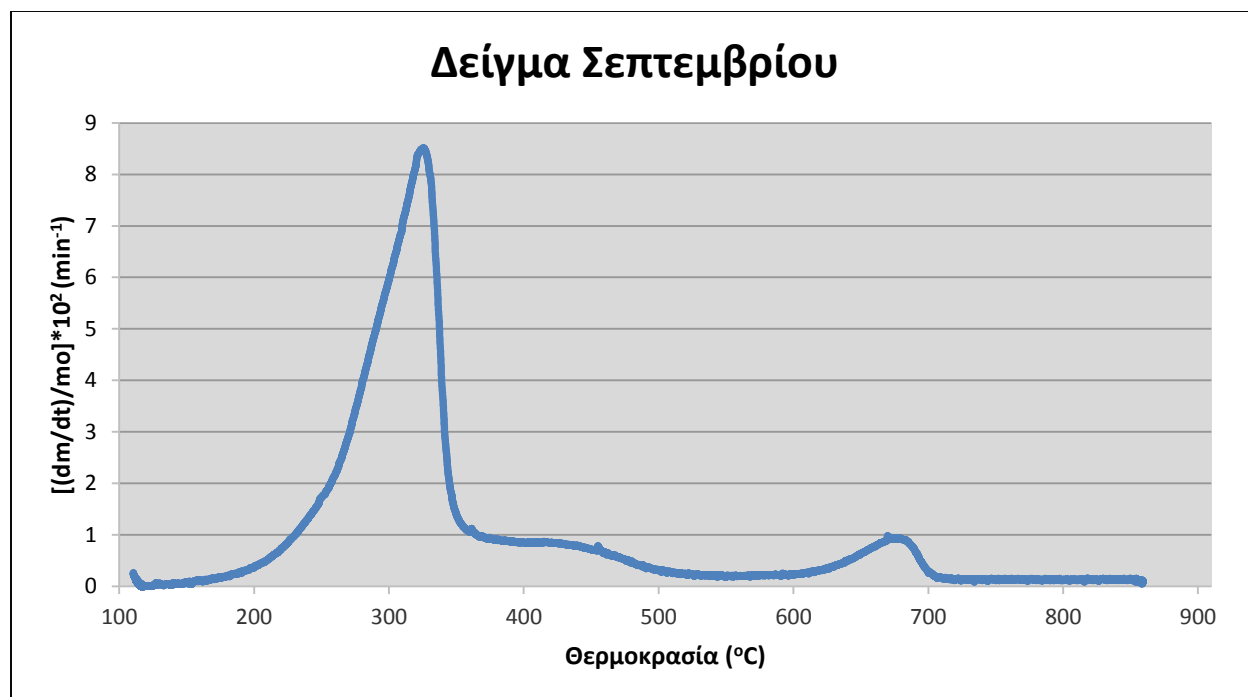
Διάγραμμα 4.16: DTG Διάγραμμα πυρόλυσης για το Δείγμα Ιουνίου.



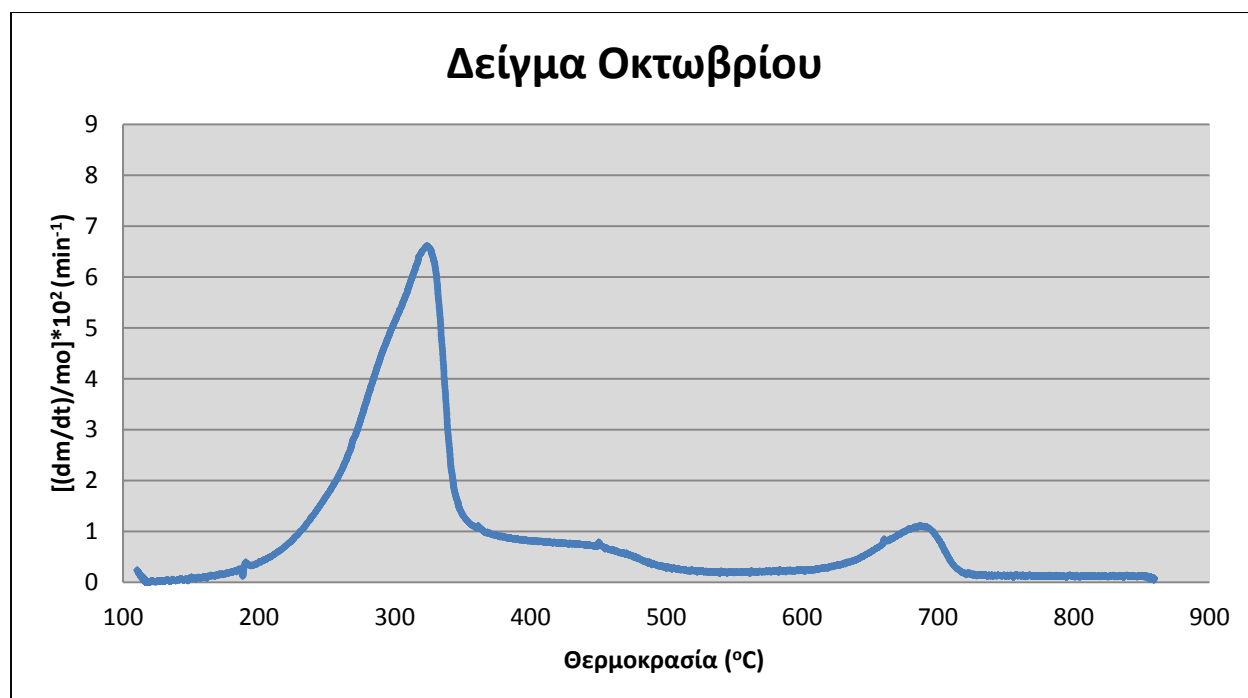
Διάγραμμα 4.17: DTG Διάγραμμα πυρόλυσης για το Δείγμα Ιουλίου.



Διάγραμμα 4.18: DTG Διάγραμμα πυρόλυσης για το Δείγμα Αυγούστου.



Διάγραμμα 4.19: DTG Διάγραμμα πυρόλυσης για το Δείγμα Σεπτεμβρίου.

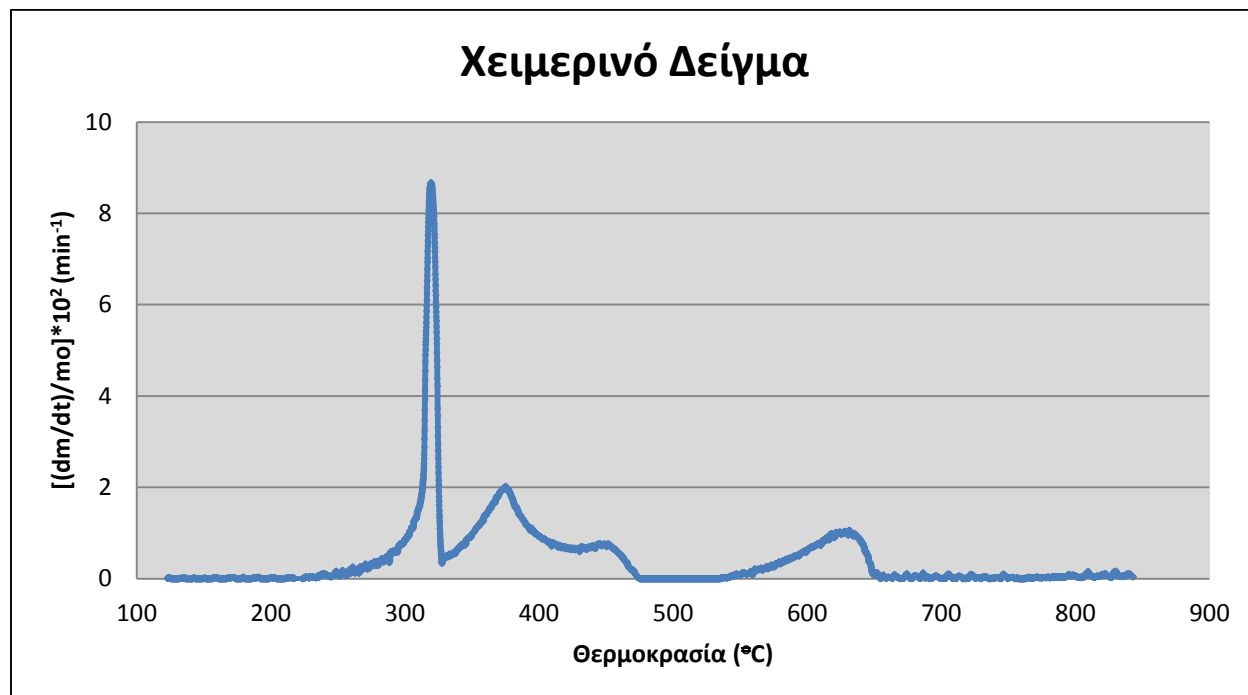


Διάγραμμα 4.20: DTG Διάγραμμα πυρόλυσης για το Δείγμα Οκτωβρίου.

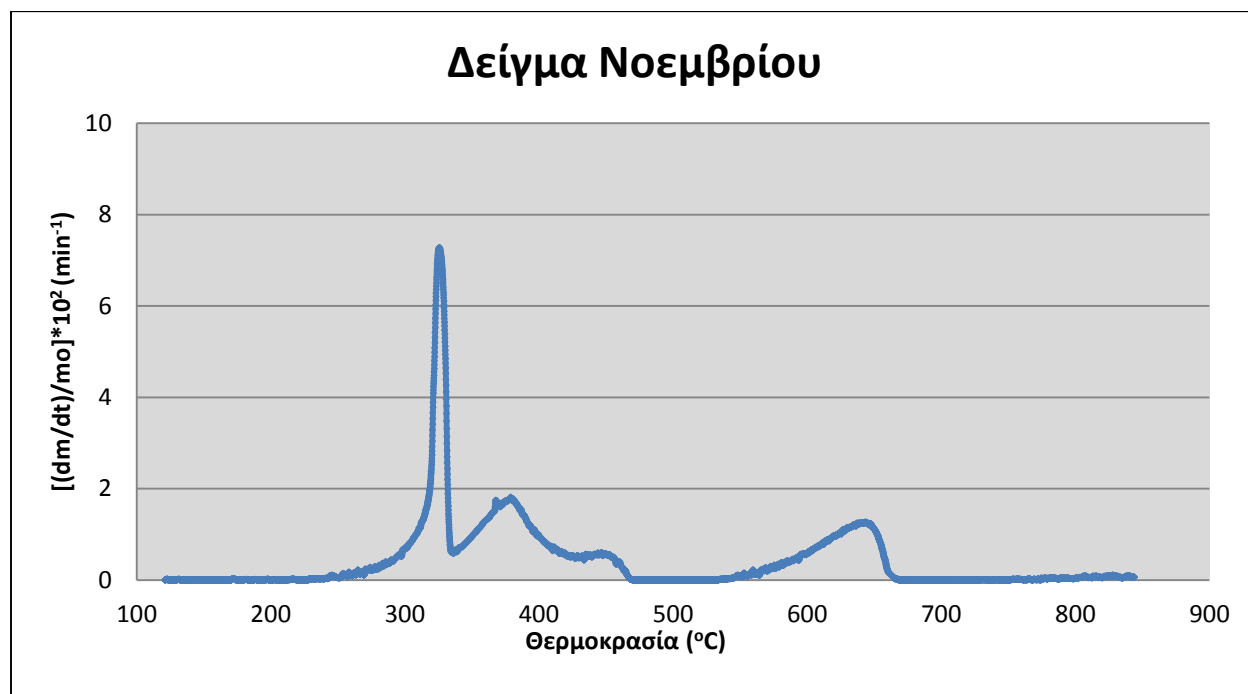
Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα πυρόλυσης για τα χειμερινά δείγματα (Διαγράμματα 4.7-4.13) και για τα θερινά δείγματα (Διαγράμματα 4.13-4.20), οι καμπύλες DTG των δειγμάτων χωρίζονται σε δύο κύριες φάσεις. Η πρώτη φάση ξεκινάει περίπου στους 200°C και τελειώνει περίπου στους 530°C, όπου παρουσιάζεται η πρώτη κορυφή. Κατά το στάδιο αυτό πραγματοποιείται η αποπτητικοποίηση των δειγμάτων, κατά την οποία τα πτητικά συστατικά απελευθερώνονται ή διασπώνται θερμικά. Κατά την διαδικασία της χειροδιαλογής παρατηρήθηκε μεγάλη ποσότητα χαρτιού στα δείγματα. Έτσι συμπαίρνεται ότι κατά την πρώτη φάση τα πτητικά που απομακρύνονται είναι αρχικά η ημικυτταρίνη και ακολούθως η κυτταρίνη. Στη συνέχεια, ξεκινάει η δεύτερη φάση όπου περιλαμβάνει ένα επίπεδο διάστημα και μία κορυφή. Η φάση αυτή κυμαίνεται μεταξύ 530°C-730°C περίπου. Η κορυφή που παρουσιάζεται κατά το στάδιο αυτό, αντιπροσωπεύει το περιεχόμενο ανθρακικό ασβέστιο, το οποίο διασπάται θερμικά. Όπως έδειξε η ορυκτολογική ανάλυση XRD και η χημική ICP-MS, τα δείγματα παρουσιάζουν μεγάλες περιεκτικότητες σε CaCO_3 . Η θερμοκρασία αποσύνθεσης του CaCO_3 είναι άνω των 600 °C. Η διάσπαση του CaCO_3 απελευθερώνει CO_2 και επιπλέον CaO στην τέφρα [22].

Στο στάδιο της πυρόλυσης όπως παρουσιάζεται στα παραπάνω διαγράμματα και στον Πίνακα 4.10, τα χειμερινά δείγματα παρουσιάζουν πολύ μικρές διαφορές ανάμεσα στους μέγιστους ρυθμούς απώλειας βάρους. Αυτοί κυμαίνονται από $5.6\text{--}5.98 \cdot 10^2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$. Επίσης οι μέγιστες τους θερμοκρασίες T_{max} , έχουν μόλις 8°C διαφορά, η πρώτη από την τελευταία καταγραφή. Όσον αφορά τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης T_b , κυμαίνονται από 528°C-532°C. Τα θερινά δείγματα παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές για το R_{max} , με τον Σεπτέμβριο να καταγράφει τη μέγιστη ($8.51 \cdot 10^2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$). Τα ίδια ισχύουν και για τις μέγιστες θερμοκρασίες T_{max} και τις τελικές θερμοκρασίες αντίδρασης T_b των θερινών. Για το στάδιο της πυρόλυσης, τα δείγματα στο συνολό τους παρουσιάζουν μία ομοιότητα ως προς το ύψος, αλλά και τη θέση της κορυφής. Το δείγμα που ξεχωρίζει ως το πιο αντιδραστικό είναι το δείγμα Σεπτεμβρίου, το οποίο εμφάνισε το υψηλότερο ποσοστό πτητικών, αλλά και τον υψηλότερο ρυθμό απώλειας πυρόλυσης.

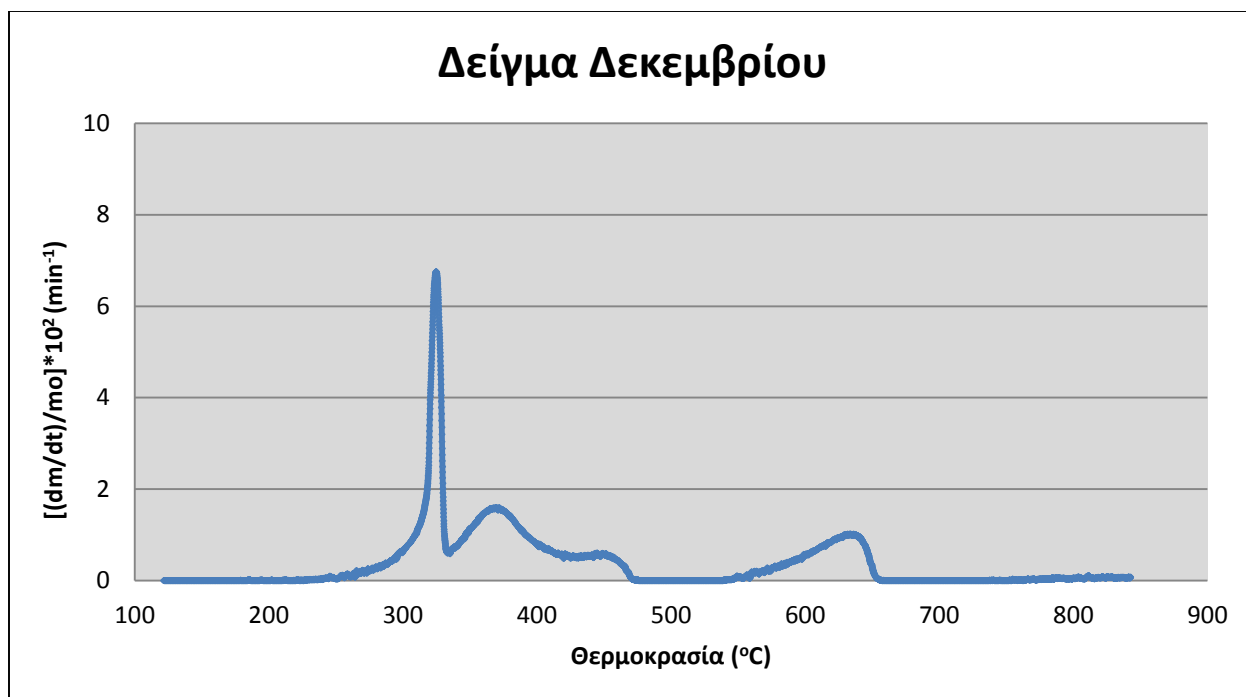
4.3.2 Καύση



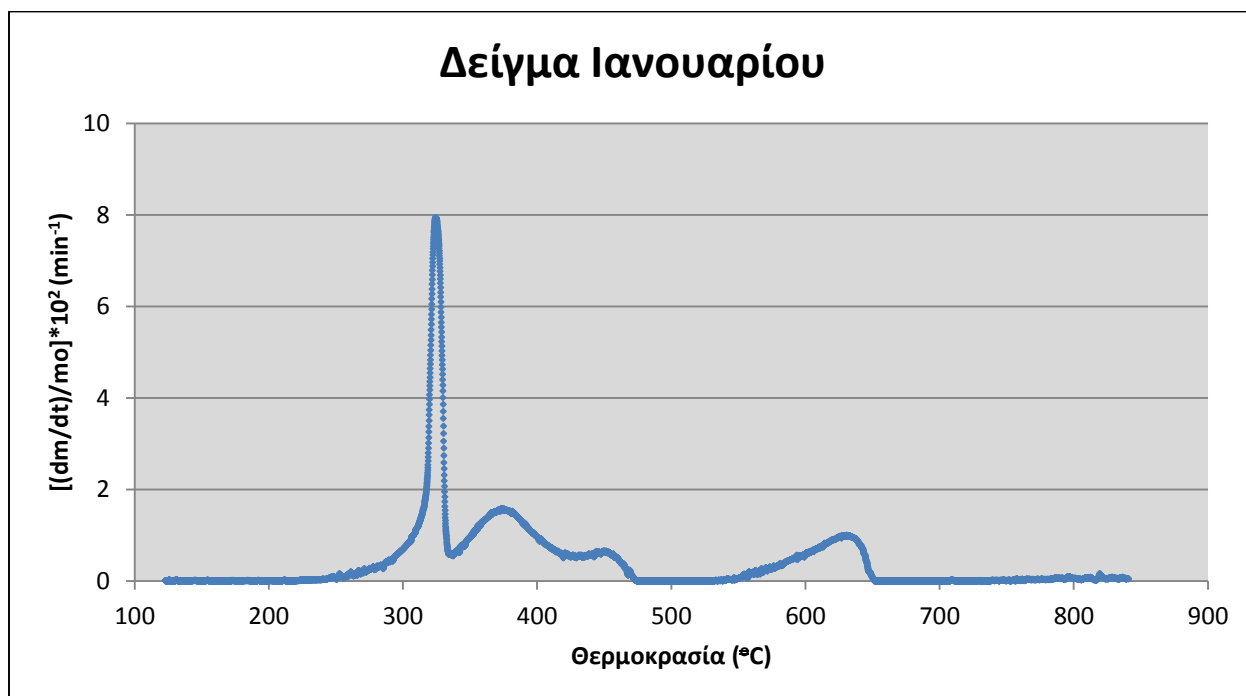
Διάγραμμα 4.21: DTG Διάγραμμα καύσης για το Χειμερινό Δείγμα.



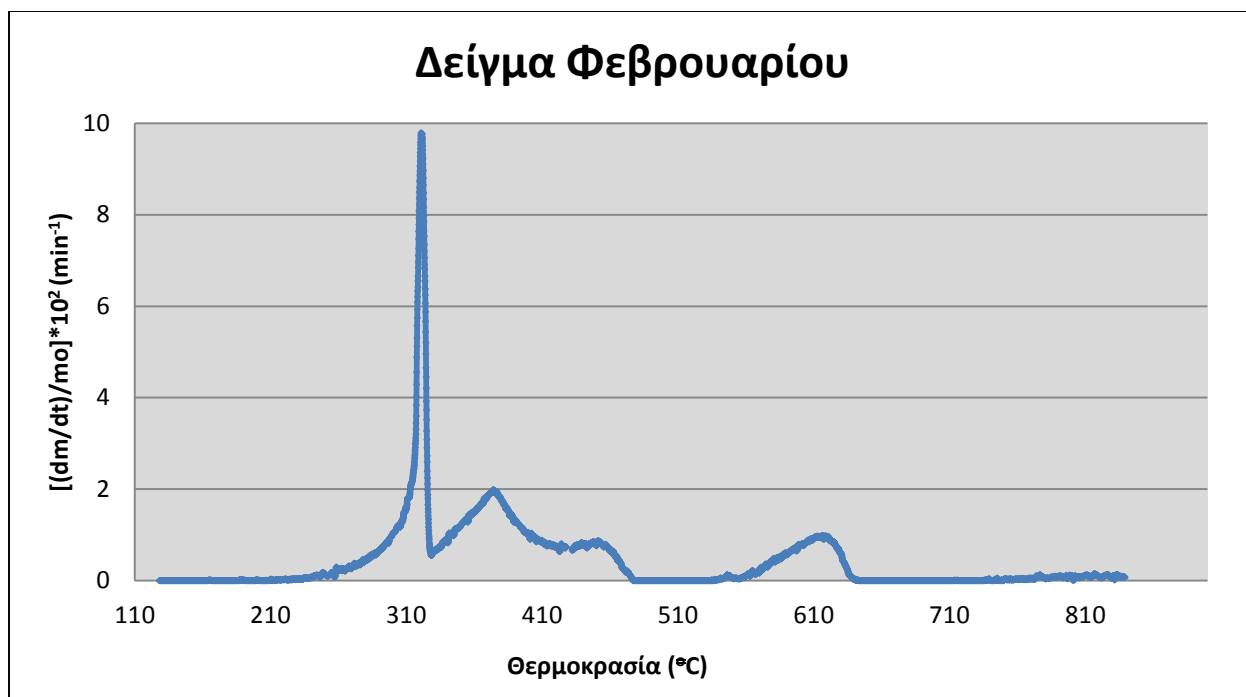
Διάγραμμα 4.22: DTG Διάγραμμα καύσης για το Δείγμα Νοεμβρίου.



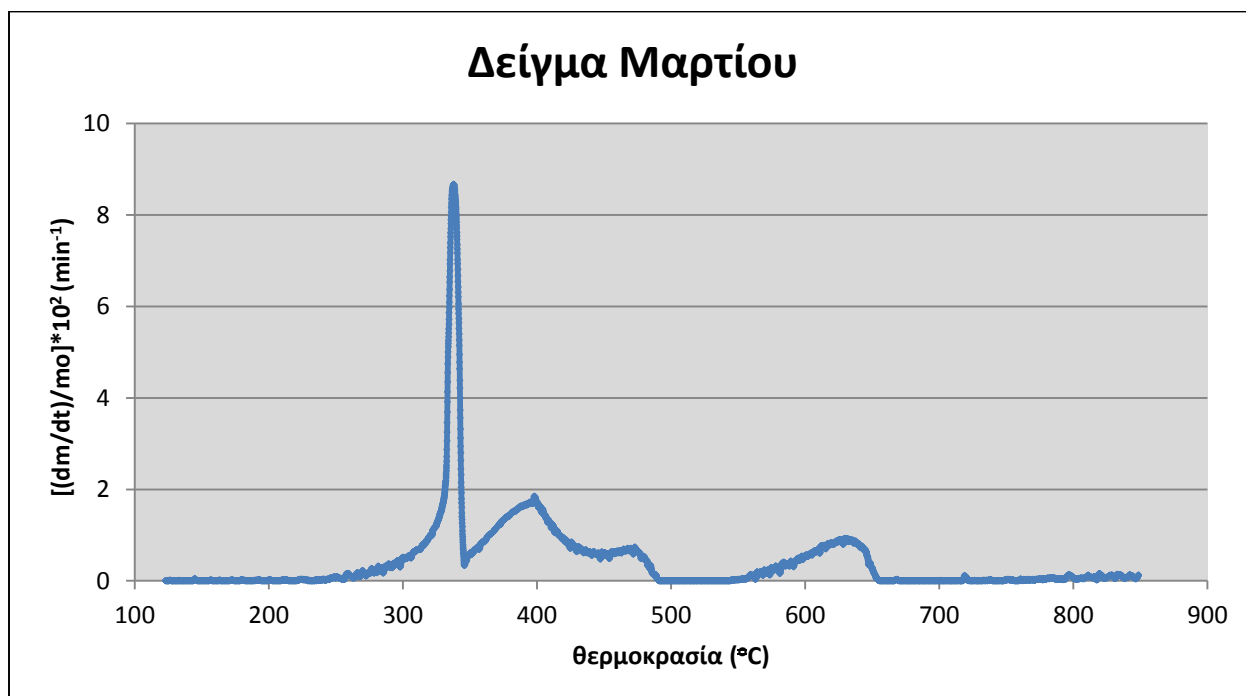
Διάγραμμα 4.23: DTG Διάγραμμα καύσης για το Δείγμα Δεκεμβρίου.



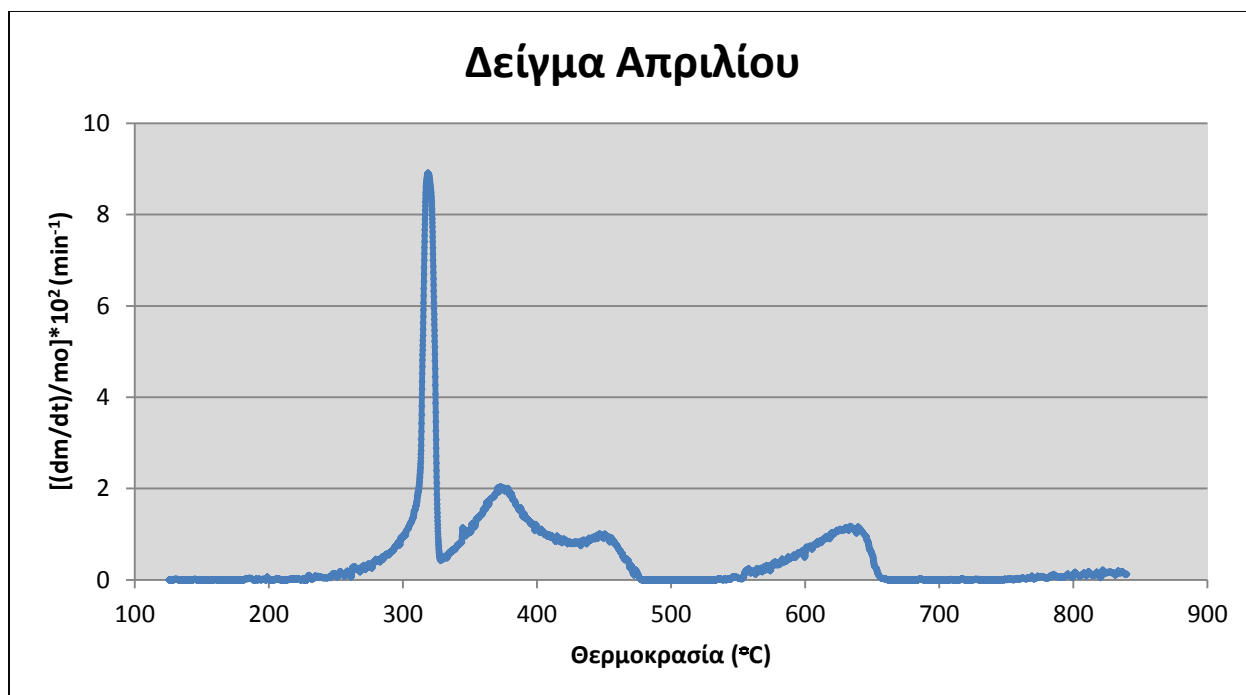
Διάγραμμα 4.24: DTG Διάγραμμα καύσης για το Δείγμα Ιανουαρίου.



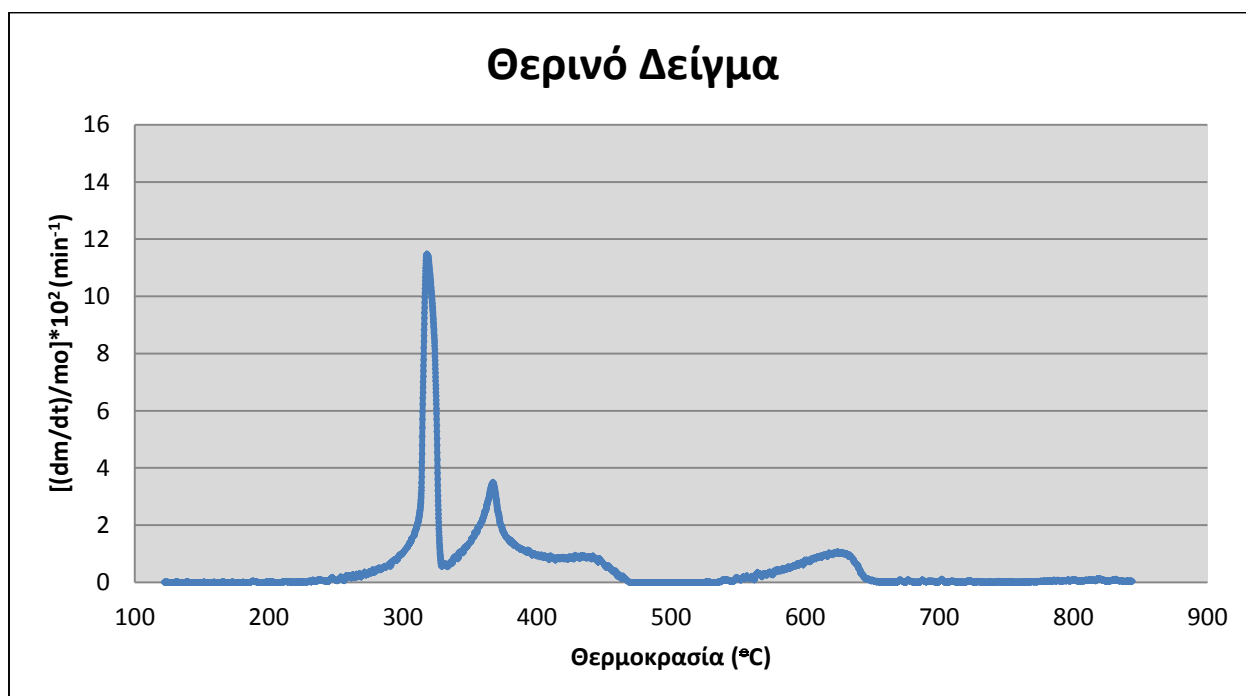
Διάγραμμα 4.25: DTG Διάγραμμα καύσης για το Δείγμα Φεβρουαρίου.



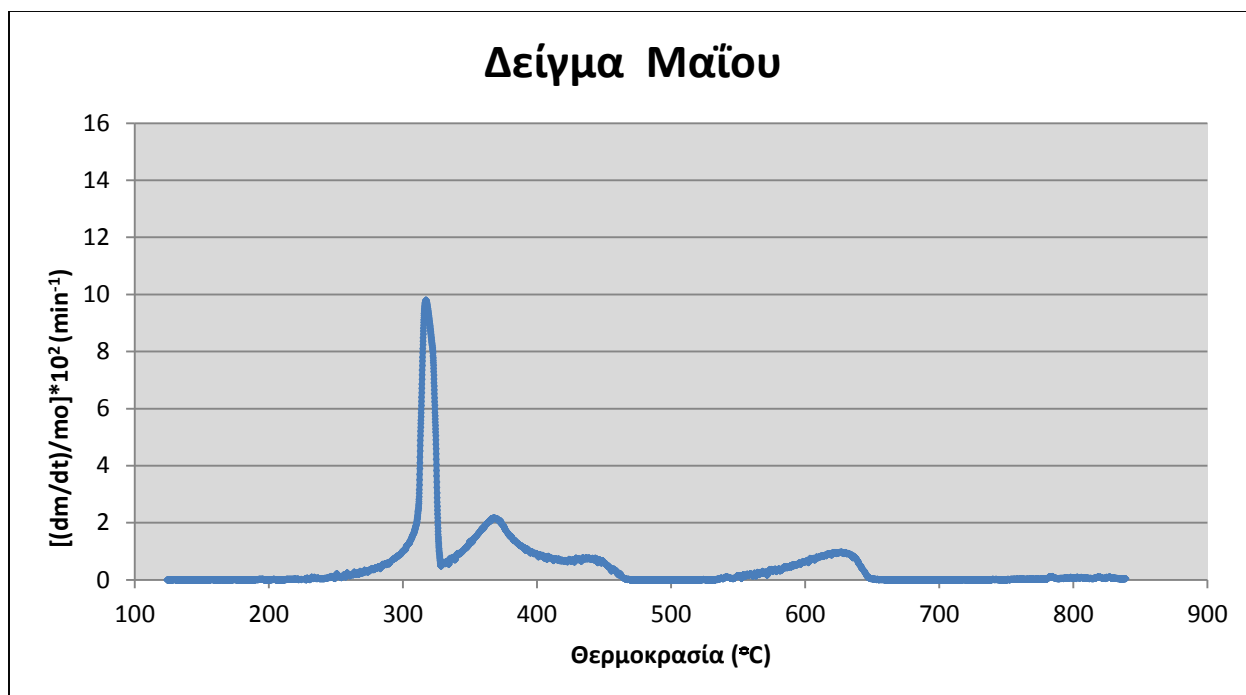
Διάγραμμα 4.26: DTG Διάγραμμα καύσης για το Δείγμα Μαρτίου.



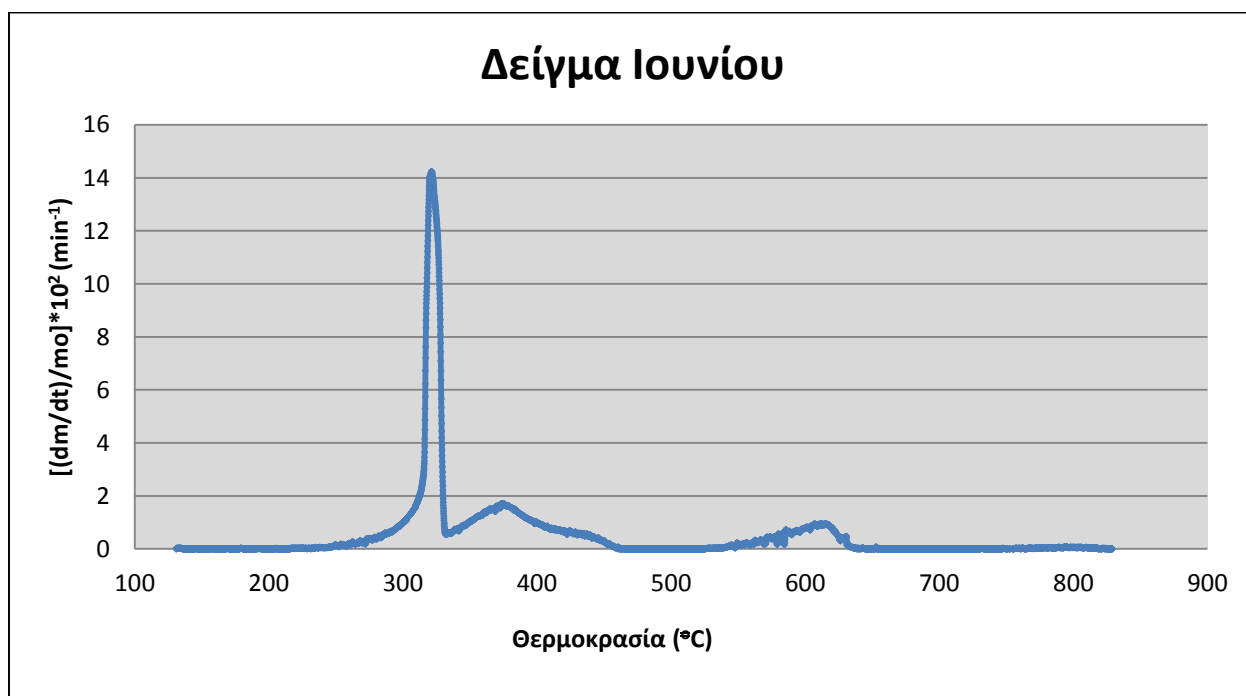
Διάγραμμα 4.27: DTG Διάγραμμα καύσης για το Δείγμα Απριλίου.



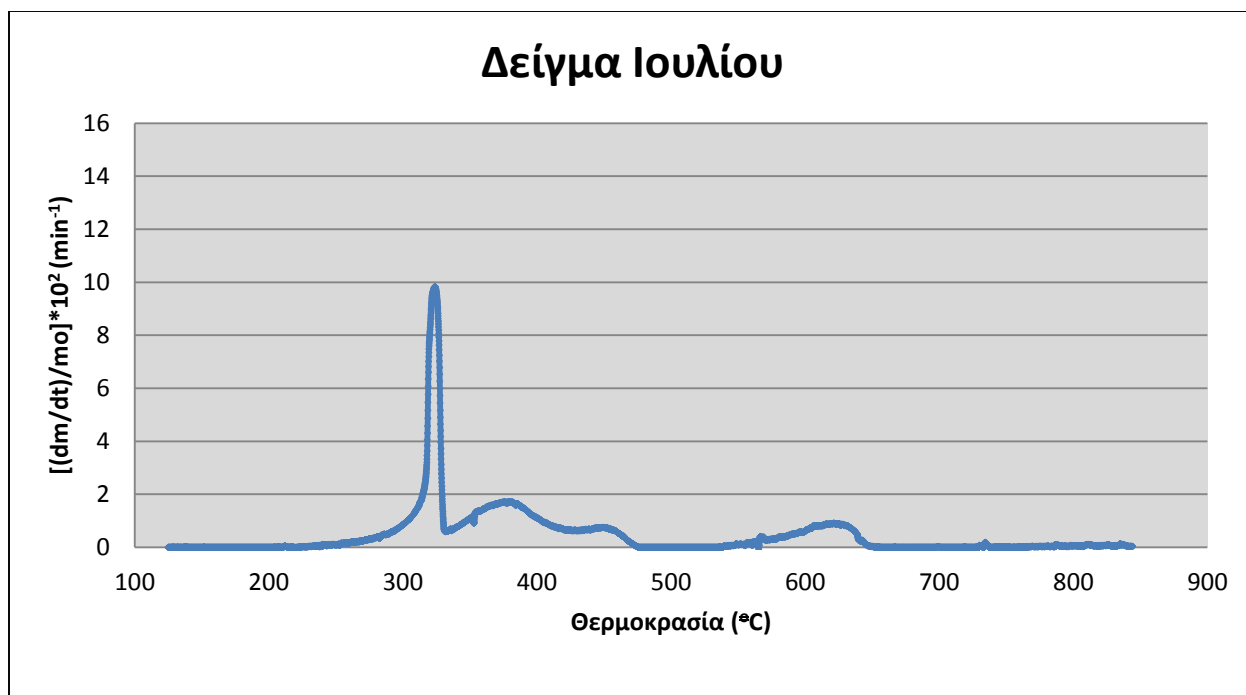
Διάγραμμα 4.28: DTG Διάγραμμα καύσης για το Θερινό Δείγμα.



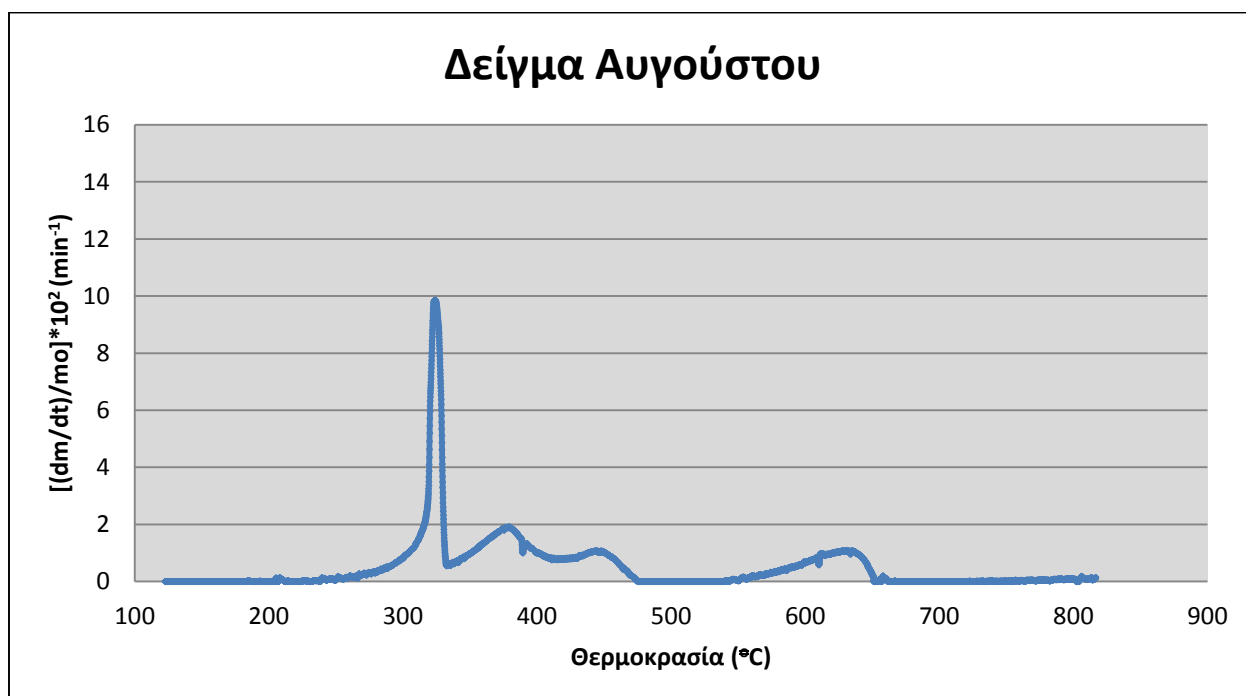
Διάγραμμα 4.29: DTG Διάγραμμα καύσης για το Δείγμα Μαΐου.



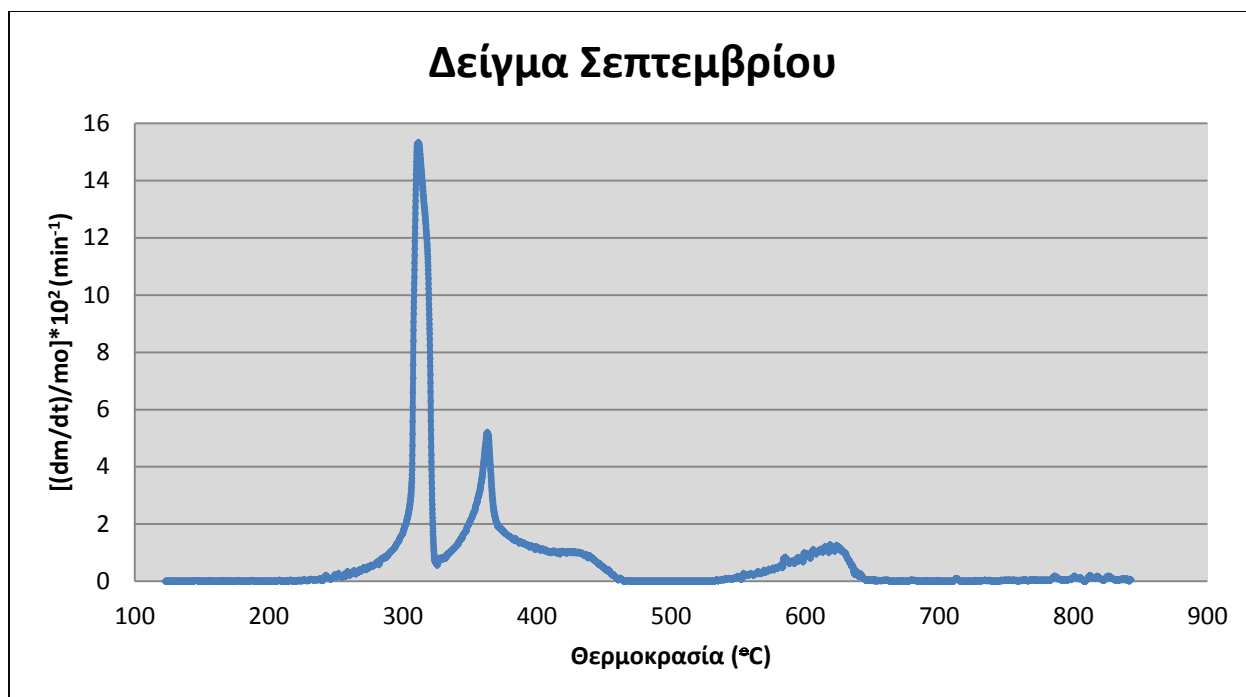
Διάγραμμα 4.30: DTG Διάγραμμα καύσης για το Δείγμα Ιουνίου.



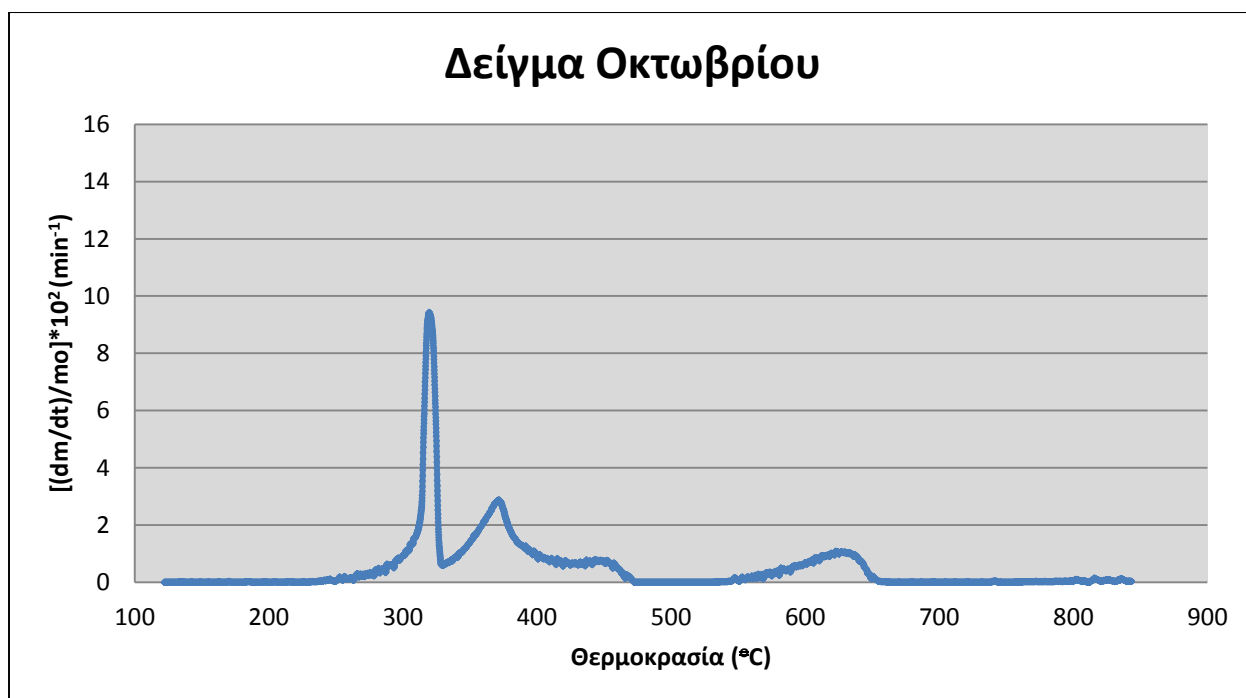
Διάγραμμα 4.31: DTG Διάγραμμα καύσης για το Δείγμα Ιουλίου.



Διάγραμμα 4.32: DTG Διάγραμμα καύσης για το Δείγμα Αυγούστου.



Διάγραμμα 4.33: DTG Διάγραμμα καύσης για το Δείγμα Σεπτεμβρίου.



Διάγραμμα 4.34: DTG Διάγραμμα καύσης για το Δείγμα Οκτωβρίου.

Η διαδικασία της καύσης αναφέρεται στην καύση των εξανθρακωμάτων μετά την απομάκρυνση των πτητικών μέσω της πυρόλυσης. Όλα τα διαγράμματα παρουσιάζουν μία μεγάλη κορυφή μεταξύ 250°C-330°C με μεγάλες τιμές για το μέγιστο ρυθμό απώλειας R_{max} (έχει δηλαδή πολύ μικρό πλάτος). Η κορυφή αυτή αναφέρεται στα πιο αντιδραστικά συστατικά των εξανθρακωμάτων, ενώ το κομμάτι από 330°C-473°C περίπου (τη θερμοκρασία τελικής καύσης για κάθε δείγμα) αναφέρεται στην καύση του εξανθρακώματος που έχει απομείνει.

Η αντιδραστικότητα ενός δείγματος είναι ανάλογη του ύψους της κορυφής (R_{max}) της DTG καμπύλης και αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας, στην οποία καταγράφεται η καμπύλη αυτή (T_{max}) [22]. Σύμφωνα με τα παραπάνω και με τον Πίνακα 4.10, το πιο αντιδραστικό δείγμα από το σύνολο των δειγμάτων είναι το δείγμα Σεπτεμβρίου. Το συγκεκριμένο δείγμα παρουσιάζει $R_{max} = 15.33 \cdot 10^2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ και η θερμοκρασία στην οποία καταγράφεται είναι 311°C, δηλαδή αντιδρά πρώτο, σε σχέση με τα υπόλοιπα. Όπως φαίνεται από τις καμπύλες DTG και τον Πίνακα 4.10 τα θερινά δείγματα στο σύνολο τους είναι πιο αντιδραστικά από τα χειμερινά, καθώς τα χειμερινά παρουσιάζουν μικρότερα R_{max} σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται συγκρίνοντας το θερινό και χειμερινό δείγμα.

Γενικά, από τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση των ΑΣΑ παρατηρήθηκε ότι δεν υπάρχουν ουσιαστικές διαφορές μεταξύ των μηνών δειγματοληψίας, ούτε στα αποτελέσματα της πυρόλυσης αλλά ούτε και της καύσης. Αυτή η ομοιομορφία είναι θετική για τη μελλοντική χρήση των ΑΣΑ ως καύσιμη ύλη για παραγωγή ενέργειας.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- ❖ Τα δείγματα ΑΣΑ της ΔΕΔΙΣΑ του Νομού Χανίων, τα οποία συλλέχθηκαν σε χρονικό διάστημα ενός έτους, είχαν αρχική υγρασία 56%. Τα πτητικά συστατικά που υπολογίστηκαν κατά την προσεγγιστική ανάλυση εμφάνισαν υψηλά ποσοστά, τα οποία κυμαίνονται από 62,7% - 75% (Θερινό - 64.5%, Χειμερινό - 65%). Οι περιεκτικότητες των δειγμάτων σε μόνιμο άνθρακα είχαν εύρος από 0.4% - 8.2% (Θερινό - 8.9%, Χειμερινό - 6.1%). Τέλος, η τέφρα παρουσίασε υψηλά ποσοστά με τιμές από 23.7% - 36.5% (Θερινό - 26.6%, Χειμερινό - 28.9%). Γενικά, οι αποκλίσεις που υπολογίστηκαν στην προσεγγιστική ανάλυση ήταν πολύ μικρές. Συγκεκριμένα, η απόκλιση στα πτητικά συστατικά ήταν 3.2%, στο μόνιμο άνθρακα 2.8% και για την τέφρα 4.6%.
- ❖ Η περιεκτικότητα σε στοιχειακό άνθρακα κατά τη διάρκεια του έτους κυμάνθηκε από 33.3% - 40% (Θερινό - 38.7%, Χειμερινό - 35.2%), σε υδρογόνο από 4.6% - 6% (Θερινό - 5.7%, Χειμερινό - 4.5%) και σε οξυγόνο από 21.3% - 28.8% (Θερινό - 26.8%, Χειμερινό - 28.9%). Για το θείο, το άζωτο και το χλώριο οι περιεκτικότητες που υπολογίστηκαν είναι 0.2% - 0.9%, 1.4% - 1.9% και 0.1% - 0.7% αντίστοιχα. Όπως παρατηρείται, οι περιεκτικότητες του θείου και του χλωρίου είναι πολύ μικρές, επομένως αναμένονται χαμηλά ποσοστά εκπομπών ρύπων κατά την καύση των ΑΣΑ. Το άζωτο έχει ελαφρά υψηλές τιμές, συνεπώς εκτιμάται ότι οι εκπομπές NO_x θα είναι κάπως αυξημένες, κατά την καύση. Οι τιμές της ανώτερης θερμογόνου δύναμης είναι σχετικά μικρές, και κυμαίνονται μεταξύ 13 και 17 (MJ/kg). Γενικά, οι αποκλίσεις και στην στοιχειακή ανάλυση είναι πολύ μικρές. Μεγαλύτερες αποκλίσεις παρουσίασαν ο άνθρακας (2.1%) και το Οξυγόνο (2.4%). Το χλώριο και το άζωτο παρουσίασαν απόκλιση 1.8%, ενώ το θείο και το υδρογόνο 0.3% και 0.% αντίστοιχα.
- ❖ Από τις χημικές αναλύσεις των τεφρών, συμπεραίνεται ότι οι τέφρες είναι εμπλουτισμένες σε Ca, Si και σε μικρότερο βαθμό P. Τα συγκεκριμένα στοιχεία εμπεριέχονται στις ορυκτολογικές φάσεις του χαλαζία (SiO₂), του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) και του υδροξυαπατίτη (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂). Σε μικρότερες περιεκτικότητες βρέθηκαν K, Na, Mg, Al, Fe και σε σχεδόν μηδενικές S, Ti και Mn. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η αυξημένη περιεκτικότητα των μηνών Αυγούστου έως Δεκεμβρίου σε Ca και P, η οποία πιθανόν να οφείλεται σε αυξημένη κατανάλωση ζωικών τροφών, και κατά συνέπεια αυξημένες ποσότητες ζωικών υπολειμμάτων στα ΑΣΑ, όπως κόκκαλα. Οι αποκλίσεις των % περιεκτικότητας των δειγμάτων σε κύρια οξείδια είναι μικρές. Μεγαλύτερες αποκλίσεις παρουσιάζουν το SiO₂ με 2.3% και το P₂O₅ με μόλις 1.5%. Τα υπόλοιπα οξείδια έχουν σχεδόν μηδενικές αποκλίσεις. Σύμφωνα με τους δείκτες αλκαλικότητας (Al) και

βασικών/όξινων (B/A), οι τέφρες των ΑΣΑ παρουσιάζουν μεγάλη τάση για επικαθίσεις και επισκωριάσεις.

- ❖ Τα ιχνοστοιχεία που παρουσιάζουν αυξημένες περιεκτικότητες στα δείγματα των ΑΣΑ είναι το στρόντιο και ο ψευδάργυρος με τιμές που κυμαίνονται από 357-633 ppm και 323-544 ppm αντίστοιχα. Μεσαίες τιμές παρουσιάζουν τα Ni (105-245 ppm) και Cu (120-1656 ppm), αλλά και σημαντικές τα Pb (80-250ppm), As (6-8 ppm) και Cr (94-348 ppm). Οι τιμές αυτές είναι εντός των ορίων για χρήση των τεφρών στη γεωργία. Οι αποκλίσεις που παρουσιάζονται στα αποτελέσματα αυτά είναι αρκετά μεγάλες, γεγονός το οποίο οφείλεται στις πολύ μικρές περιεκτικότητες που απαντώνται (mg/kg).
- ❖ Στις θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες DTG που προέκυψαν από την πυρόλυση των ΑΣΑ, παρουσιάστηκαν δύο φάσεις. Η πρώτη φάση πραγματοποιήθηκε μεταξύ 200°C-530°C, όπου σχηματίστηκε η πρώτη και μεγαλύτερη κορυφή. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στην απελευθέρωση των πτητικών συστατικών. Στη δεύτερη φάση, μεταξύ 600°C και 720°C σχηματίστηκε μία μικρότερη κορυφή, η οποία πιθανόν να αντιστοιχεί στη διάσπαση του περιεχόμενου CaCO_3 . Ο μέγιστος ρυθμός απώλειας βάρους (R_{\max}) για τη διαδικασία της πυρόλυσης ήταν περίπου 6.2 min^{-1} . Ως πιο αντιδραστικό δείγμα ορίζεται το δείγμα Σεπτεμβρίου καθώς παρουσίασε την μεγαλύτερη κορυφή.
- ❖ Κατά την καύση των εξανθρακωμάτων των ΑΣΑ, σχηματίστηκαν δύο κορυφές. Η πρώτη κορυφή παρουσιάστηκε μεταξύ 250°C και 330°C, όπου κάηκαν τα πιο αντιδραστικά συστατικά των εξανθρακωμάτων, ενώ μεταξύ 330°C και 473°C ολοκληρώθηκε η διαδικασία της καύσης. Ο μέγιστος ρυθμός απώλειας βάρους κατά τη διαδικασία της καύσης ήταν περίπου 9.7 min^{-1} . Όπως και για την πυρόλυση, πιο αντιδραστικό δείγμα των ΑΣΑ χαρακτηρίζεται του μήνα Σεπτεμβρίου, καθώς παρουσίασε μέγιστο ρυθμό απώλειας βάρους.
- ❖ Συνοψίζοντας, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι τα ΑΣΑ δεν είναι κατάλληλα να χρησιμοποιηθούν ως πρωτεύον καύσιμο, αλλά προτείνεται η χρήση τους για συν-καύση με γαιάνθρακες.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Βάμβουκα Δ., 2009**, Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ.
2. **Αποστολάκης Μ., Κυρίτσης Σ., Σούτερ Χ., 1987**, Το ενεργειακό δυναμικό της βιομάζας γεωργικών και δασικών υποπροϊόντων, Ελληνικό κέντρο παραγωγικότητας (ΕΛ.ΚΕ.ΠΑ), Αθήνα.
3. **Anon. European bioenergy networks, 2003**, Eurobionet biomass survey in Europe. Country report of Greece.
4. **Skoulou V., Zabaniotou A., 2007**, Investigation of agricultural and animal wastes in Greece and their allocation to potencial application for energy production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **11**, p.1698.
5. **Τζινευράκης Μ., Τζαβάρα Ι., Τσούτσος Θ., Βάμβουκα Δ., Ξιφαράς Κ.**, Δυναμικό βιομάζας για ενεργειακή αξιοποίηση στην Κρήτη.
6. **CRES, 2002**. An overview of the greek energy market.
7. **Γραμμέλης Π., 2003**, Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Αθήνα.
8. **Γιδαράκος Ε., 2015**, Στερεά απόβλητα: Διαχείριση και σχεδιασμός συστημάτων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.
9. **Μπουρτσάλας Α., Θέμελης Ν., Καλογήρου Ε., 2011**, Περιγραφή της υφιστάμενης κατάστασης διαχείρισης Αστικών Στερεών Αποβλήτων (ΑΣΑ) για τις Περιφέρειες της Ελλάδος.
10. **Werther J., Saenger M., Hartge E.U., Ogada T., Siagi Z., 2000**, Combustion of agricultural residues, *Progress in Energy and Combustion Science*, p. 1.
11. **Hautman D.J., Dryer F.L., Schug K.P., Glassman I.A., 1981**, A multiple-step overall kinetic mechanism for the oxidation of hydrocarbons, *Combustion Science and Technology*, p. 219.
12. **Cooke W.M., Allen J.M., Hall R.E., 1982**, Characterization of emissions from residential wood combustion sources, *Proccedings 1981 Int. Conf. on Residential Solid Fuels: Environmental Impacts and Solutions*, Beaverton, Oregon, p. 139.
13. **Ζαχαράκη Δ., 2009**, Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων, Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
14. **Bhadeshia H.K.D.H.** “Thermal analyses techniques. Differential thermal analysis”. University of Cambridge, Material Science and Metallurgy.
15. **Γιαννόπουλος Δ., Φούντη Μ.**, Εισαγωγή στη Βιομάζα, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

16. **Μερκουλίδη Γ., 2014**, Αξιοποίηση υπολειμμάτων οινοποιίας περιοχής Αποκορώνου Χανίων μέσω καύσης σε ρευστοποιημένη κλίνη, Διπλωματική εργασία, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
17. **Βογιατζής Χρ., 2010**, Διερεύνηση της χρήσης του υτρίου ως εσωτερικού προτύπου για την ανάλυση υδατικών διαλυμάτων υψηλού οργανικού φορτίου με την τεχνική ICP-MS, Μεταπτυχιακή εργασία, Α.Π.Θ, Θεσσαλονίκη.
18. **Κωστάκης Γ., 1999**, Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
19. **Pai-Haung Shih, Juu-En Chang, Li-Choung Chiang, 2003**, Replacement of raw mix in cement production by municipal solid waste incineration ash, *Cement and Concrete Research*, **33**, p. 1831-1836.
20. **Carl S. Kirby, J. Donald Rlmstldt, 1993** Mineralogy and Surface Properties of Municipal Solid Waste Ash, **27**, p. 652-660.
21. **Βουδούρης Κ.,** Θέματα Υδρογεωλογίας Περιβάλλοντος, Κεφάλαιο 6, ΧΥΤΑ, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.
22. **Σαξιώνη Σ., 2012**, Μεταπτυχιακή Εργασία, Επίδραση αστικών αποβλήτων στα χαρακτηριστικά και στις εκπομπές αέριων ρύπων και ιχνοστοιχείων, κατά την συν-κάυση τους με γαιάνθρακα υψηλής περιεκτικότητας σε θείο- μελέτη σε TG-MS, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
23. **ZhiYi Lai, Xiao Qian Ma, YuTing Tang, Hai Lin, 2010**, A study on municipal solid waste (MSW) combustion in N₂/O₂ and CO₂/O₂ atmosphere from the perspective of TGA, *Energy*, **36**, p. 819-824.
24. **Luo SY, Xiao B, Hu ZQ, liu SM, Guan YW, 2009**, Experimental study on oxygen enriched combustion of biomass micro fuel. *Energy*, **34**, p. 1880-1884.
25. **Liu H., Zailani R., Gibbs BA, 2005**, Pulverized coal combustion in air and in O₂/CO₂ mixtures with NO_x recycle. *Fuel*, **84**, p. 2109-2115.
26. **Li QZ, Zhao CS, Chen XP, Wu WF, Lin BQ., 2010**, Properties of char particles obtained under O₂/N₂ and O₂/CO₂ combustion environments, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **49**, p. 449-459.
27. **Liu H, Katagiri S, Kaneko U, Okazak K., 2000**, Sulfation behavior of limestone under high CO₂ concentration in O₂/CO₂ coal combustion. *Fuel*, **79**, p. 945-953.
28. **Croiset E, Thambimuthu KV., 2001**, NO_x and SO₂ emissions from O₂/CO₂ recycle coal combustion. *Fuel*, **80**, p. 2117-2121.

29. **Buah WK, Cunliffe AM, Williams PT., 2007**, Characterization of products from the pyrolysis of municipal solid waste, *Process Safety and Environmental Protection*, **85**, p. 450-457.
30. **Wu CH, Chang CY, Tseng CH., 2002**, Pyrolysis products of uncoated printing and writing paper of MSW. *Fuel*, **81**, p. 719-725.
31. **Wu CH, Chang CY, Tseng CH., Lin JP., 2003.** Pyrolysis product distribution of waste newspaper in MSW, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **67**, p. 41-53.
32. **García A, Marcilla A, Font R., 1995**, Thermogravimetric kinetic study of the pyrolysis of municipal solid waste. *Thermochimica Acta*, **254**, p. 277-304.
33. **Grammelis P, Basinas P, Malliopoulou A, Sakellaropoulos G., 2009**, Pyrolysis kinetics and combustion characteristics of waste recovered fuels. *Fuel*, **88**, p. 195-205.
34. **Sorum L, Gronli MG, Hustad JE., 2001**. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes. *Fuel*, **80**, p. 1217-1227.
35. **Duan LB, Zhao CS, Zhou W, Liang C, Chen XP., 2009**, Sulfur evolution from coal combustion in O₂/CO₂ mixture, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **86**, p. 269-273.
36. **David C, Salvador S, Dirion JL, Quintard M. 2003**, Determination of a reaction scheme for cardboard thermal degradation using thermal gravimetric analysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **67**, p. 307-323.
37. **Wu C-H, Chang C-Y, Lin J-P., 1997**, Pyrolysis kinetics of paper mixtures in municipal solid waste, *Chemical Technology and biotechnology*, **68**, p. 65-74.
38. **Wu D-H, Chang C-Y, Lin J-P, Hwang J-Y., 1997**, Thermal treatment of coated printing and writing paper is MSW: pyrolysis kinetics. *Fuel*, **76**, p. 1151-1157.
39. **David C, Salvador S, Dirion JL, Quintard M., 2003**, Determination of a reaction scheme for cardboard thermal degradation using thermal gravimetric analysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **67**, p. 307-323.
40. **Marsh R, Griffiths AJ, Williams KP, Wilcox SJ., 2007**, Physical and thermal properties of extruded refuse derived fuel. *Fuel*, **88**, p. 701-706.
41. **Giugliano M, Grosso M, Rigamonti L., 2007**, Energy recovery from municipal waste: a case study from a middle-sized Italian district. *Waste Management*, **28**, p. 39-50.
42. **Vamvuka D., Sfakiotakis S., 2011**, Combustion behaviour of biomass fuels and their blends with lignite, *Thermochimica Acta*, **526**, p. 192-199.
43. **Banowetz G.M., Azevedo M.D., Stout. R., 2008**, Morphological adaptations of hot springs panic grass to thermal stress, *Journal of Thermal Biology*, **33**, p. 106-116.
44. **Steenari M., Lindqvist O., 1997**, Stabilisation of biofuel ashes for recycling to forest soil.
45. **Hupa M., 2005**, Interaction of fuels in co-firing in FBC, *Fuel*, **84**, p. 1312-1319.

46. **Vamvuka D., Sfakiotakis S., 2011**, Effects of heating rate and water leaching of perennial energy crops on pyrolysis characteristics and kinetics, *Renewable Energy*, **36**, p. 2433-2439.
47. **Carpenter A.M., 1998**, Switching to cheaper coals for power generation, IEA Coal Research, London.
48. **Dayton D.C., Jenkins B.M., Turn S.Q., Bakker R.R., Williams R.B., Belleoudry D., 1999**, Release of inorganic constituents from leached biomass during thermal conversion, *Energy and Fuels*, vol. 13, p. 860 – 870.