



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΚΡΗΤΗΣ**

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

**ΘΕΜΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

**«ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΕΦΡΩΝ (ΠΤΑΜΕΝΩΝ/ΠΥΘΜΕΝΑ) ΑΠΟ  
ΚΑΥΣΗ ΣΕ ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΚΛΙΝΗ ΣΤΕΡΕΩΝ  
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ-ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ  
ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ, ΠΙΘΑΝΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ»**

**ΚΑΝΙΑΔΑΚΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

κα. ΒΑΜΒΟΥΚΑ – ΚΑΛΟΥΜΕΝΟΥ ΔΕΣΠΟΙΝΑ, Καθηγήτρια (Επιβλέπουσα)

κα. ΠΕΝΤΑΡΗ ΔΕΣΠΟΙΝΑ, Επικ. Καθηγήτρια

κ. ΑΛΕΒΙΖΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, Αναπ. Καθηγητής

*ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ ΧΑΝΙΑ 2017*

<b>Εισαγωγή.....</b>	<b>10</b>
<b>2. Θεωρητικό Μέρος.....</b>	<b>11</b>
<b>2.1 Η Βιομάζα ως Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργεια.....</b>	<b>11</b>
2.1.1 Δυναμικό στην Ε.Ε και την Ελλάδα.....	14
2.1.2 Υπολειμματικές Μορφές Βιομάζας.....	17
<b>2.2 Η Τεχνολογία της Καύσης σε Ρευστοποιημένη Κλίνη.....</b>	<b>20</b>
2.2.1 Βασικές Αρχές - Πλεονεκτήματα.....	20
2.2.2 Συμπεριφορά Ανόργανης Ύλης κατά την Καύση.....	23
<b>3. Πειραματικό Μέρος.....</b>	<b>28</b>
<b>3.1 Σύστημα Καύσης Παραγωγής Τεφρών.....</b>	<b>28</b>
3.1.1 Αντιδραστήρας Ρευστοποιημένης Κλίνης.....	28
3.1.2 Καθορισμός Συνθηκών Λειτουργίας Καύσης.....	30
3.1.3 Πειραματική Διαδικασία.....	31
<b>3.2 Ποιοτικές και Ποσοτικές Αναλύσεις.....</b>	<b>34</b>
3.2.1 Κοκκομετρική Ανάλυση.....	34
3.2.2 Προσεγγιστική Ανάλυση.....	35
3.2.3 Ορυκτολογική Ανάλυση.....	36
3.2.4 Χημική Ανάλυση.....	38
➤ Ατομική Απορρόφηση.....	38
➤ Χρωματομετρικός Προσδιορισμός Φωσφόρου.....	39
➤ Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος.....	40

<b>4. Αποτελέσματα.....</b>	<b>42</b>
<b>4.1 Χημικές Αναλύσεις Αρχικών Δειγμάτων.....</b>	<b>42</b>
4.1.1 Προσεγγιστική Ανάλυση.....	42
4.1.2 Στοιχειακή Ανάλυση και Θερμογόνος Δύναμη.....	42
4.1.3 Ορυκτολογική και Χημική Ανάλυση Τεφρών.....	43
<b>4.2 Σύσταση Τεφρών για Σταθερή Τροφοδοσία Καυσίμου και Περίσσειας Αέρα.....</b>	<b>45</b>
4.2.1 Αρχικά Δείγματα.....	45
4.2.2 Μίγματα.....	53
<b>4.3 Επίδραση της Περίσσειας του Αέρα στη Σύσταση των Τεφρών.....</b>	<b>59</b>
<b>4.4 Επίδραση του Ρυθμού Τροφοδοσίας του Καυσίμου στη Σύσταση των</b>	
<b>Τεφρών.....</b>	<b>61</b>
4.4.1 Αρχικά Δείγματα.....	61
4.4.2 Μίγματα.....	66
<b>5. Συμπεράσματα.....</b>	<b>70</b>
<b>Παράρτημα.....</b>	<b>71</b>
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>76</b>

## Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

- Διάγραμμα 2.1:** Εκτίμηση παραγωγής ζωικών αποβλήτων στην Ελλάδα
- Διάγραμμα 4.1:** Κοκκομετρική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας πυρηνόξυλου για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  και  $\lambda=1.4$
- Διάγραμμα 4.2:** Κοκκομετρική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας λυμ/λάσπης CF για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  και  $\lambda=1.4$
- Διάγραμμα 4.3:** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας σε βασικά οξείδια για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12(\text{g/min})$  και περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  (%)
- Διάγραμμα 4.4:** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας σε ιχνοστοιχεία για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12(\text{g/min})$  και περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  (ppm)
- Διάγραμμα 4.5:** Κοκκομετρική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας πυρηνόξυλου – λυμ/λάσπης CF για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  και  $\lambda=1.4$
- Διάγραμμα 4.6:** Κοκκομετρική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας πυρηνόξυλου – MBM για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  και  $\lambda=1.4$
- Διάγραμμα 4.7:** Χημική ανάλυση σε βασικά οξείδια για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12(\text{g/min})$  και περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$ . (%)
- Διάγραμμα 4.8:** Χημική ανάλυση σε ιχνοστοιχεία για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12(\text{g/min})$  και περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  (ppm)
- Διάγραμμα 4.9:** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας πυρηνόξυλου σε βασικά οξείδια για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12(\text{g/min})$  συναρτήσει της περισσειας αέρα (%)
- Διάγραμμα 4.10:** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας πυρηνόξυλου σε ιχνοστοιχεία για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12(\text{g/min})$  συναρτήσει της περισσειας αέρα (ppm)
- Διάγραμμα 4.11:** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας πυρηνόξυλου σε βασικά οξείδια για περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου (%)
- Διάγραμμα 4.12:** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας σε βασικά οξείδια για περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου (%)
- Διάγραμμα 4.13:** Χημική ανάλυση σε ιχνοστοιχεία πυρηνόξυλου για περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  (ppm)
- Διάγραμμα 4.14:** Χημική ανάλυση σε ιχνοστοιχεία λυμ/λάσπης για περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  (ppm)

**Διάγραμμα 4.15:** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας (Πυρηνόξυλου – Λυμ/λάσπης 50/50 σε βασικά οξείδια για περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  (%))

**Διάγραμμα 4.16:** Χημική ανάλυση (Πυρηνόξυλου-Λυμ/λάσπης 50/50) σε ιχνοστοιχεία για περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  συναρτήσει της συγκέντρωσης (ppm)

**Διάγραμμα 4.17:** Χημική ανάλυση (%) ιπτάμενης τέφρας σε ιχνοστοιχεία για περίσσεια αέρα  $\lambda=1,4$  (Πυρηνόξυλου – MBM 90/10)

**Διάγραμμα 4.18:** Χημική ανάλυση (Πυρηνόξυλου-MBM 90/10) σε ιχνοστοιχεία για περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  συναρτήσει της συγκέντρωσης (ppm)

**Διάγραμμα 4.19:** Ακτινοδιάγραμμα πυρηνόξυλου ιπτάμενης τέφρας και τέφρας πυθμένα για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  και  $\lambda=1.4$

**Διάγραμμα 4.20:** Ακτινοδιάγραμμα λυμ/λάσπης ιπτάμενης τέφρας και τέφρας πυθμένα για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  και  $\lambda=1.4$

**Διάγραμμα 4.21:** Ακτινοδιάγραμμα μίγματος πυρηνόξυλου-λυμ/λάσπης ιπτάμενης τέφρας και τέφρας πυθμένα για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  και  $\lambda=1.4$

**Διάγραμμα 4.22:** Ακτινοδιάγραμμα μίγματος πυρηνόξυλου-MBM ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  και  $\lambda=1.4$

### ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

**Πίνακας 3.1 :** Αποδεχόμενο μέγεθος σωματιδίων βιομάζας για αντιδραστήρες τύπου ρευστοποιημένης κλίνης.

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

**Πίνακας 4.2 :** Στοιχειακή ανάλυση και θερμογόνος δύναμη δειγμάτων (επί ξηρού %)

**Πίνακας 4.3 :** Ορυκτολογική Ανάλυση των Τεφρών ( $550^{\circ}\text{C}$ )

**Πίνακας 4.4 :** Χημική Ανάλυση Τεφρών ( $550^{\circ}\text{C}$ ) σε Κύρια Οξείδια των Δειγμάτων (%)

**Πίνακας 4.5 :** Απώλειες θερμότητας και απόδοση καυσίμου ρευστοποιημένης κλίνης για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12(\text{g/min})$  και περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$

**Πίνακας 4.6 :** Ορυκτολογική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας και τέφρας πυθμένα πυρηνόξυλου και λυμ/λάσπης για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  και  $\lambda=1.4$

**Πίνακας 4.7 :** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας σε βασικά οξείδια για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  και περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$

**Πίνακας 4.8 :** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας σε ιχνοστοιχεία για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  και περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  (ppm)

**Πίνακας 4.9 :** Απώλειες θερμότητας και απόδοση ρευστοποιημένης κλίνης για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12$  (g/min) και περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$

**Πίνακας 4.10:** Ορυκτολογική Ανάλυση ιπτάμενης τέφρας και τέφρας πυθμένα πυρηνόξυλο-λυμ/λάσπη CF 50:50 και Πυρηνόξυλο – MBM 90:10 για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  και  $\lambda=1.4$

**Πίνακας 4.11:** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας σε βασικά οξείδια για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  και περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  (%)

**Πίνακας 4.12:** Χημική ανάλυση σε ιχνοστοιχεία για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  και περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  (ppm)

**Πίνακας 4.13:** Ορυκτολογική Ανάλυση ιπτάμενης τέφρας πυρηνόξυλου

**Πίνακας 4.14:** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας πυρηνόξυλου σε βασικά οξείδια για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  συναρτήσει της περισσειας του αέρα (%)

**Πίνακας 4.15:** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας πυρηνόξυλου σε ιχνοστοιχεία για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  συναρτήσει της περισσειας αέρα (ppm)

**Πίνακας 4.16:** Ορυκτολογική Ανάλυση ιπτάμενης τέφρας πυρηνόξυλου για  $\lambda=1.4$  συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου

**Πίνακας 4.17:** Ορυκτολογική Ανάλυση ιπτάμενης τέφρας λυμ/λάσπης για  $\lambda=1.4$  συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου

**Πίνακας 4.18:** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας σε βασικά οξείδια για περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου (%)

**Πίνακας 4.19:** Χημική ανάλυση (πυρηνόξυλο-λυμ/λάσπη) σε ιχνοστοιχεία για περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  (ppm)

**Πίνακας 4.20:** Ορυκτολογική Ανάλυση ιπτάμενης τέφρας (πυρηνόξυλου-λυμ/λάσπη 50/50)

**Πίνακας 4.21:** Ορυκτολογική Ανάλυση ιπτάμενης τέφρας (πυρηνόξυλου – MBM 50/50)

**Πίνακας 4.22:** Χημική ανάλυση (%) ιπτάμενης τέφρας σε βασικά οξείδια για περίσσεια αέρα  $\lambda=1,4$

**Πίνακας 4.23:** Χημική ανάλυση (ppm) σε ιχνοστοιχεία για περίσσεια αέρα  $\lambda=1,4$

### **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ**

**Εικόνα 2.1:** Ο κύκλος της βιομάζας.

**Εικόνα 2.2:** Ο κύκλος διοξειδίου του άνθρακα.

**Εικόνα 2.3:** Δασικά υπολείμματα

**Εικόνα 3.1:** Πειραματική διάταξη συστήματος ρευστοποιημένης κλίνης.

**Εικόνα 3.2:** Όργανα προετοιμασίας δειγμάτων.

**Εικόνα 3.3:** Ο κοκκομετρικός αναλυτής Mastersizer S της Malvern.

**Εικόνα 3.4:** Περιθλασιμέτρου D – 8 Advance, της εταιρίας Bruker.

**Εικόνα 3.5:** Φασματόμετρο τύπου AAnalyst 100 της εταιρίας Perkin Elmer.

**Εικόνα 3.6:** Φασματοφωτόμετρο ορατού υπεριώδους τύπου DR/4000 U, της εταιρίας Hach.

### **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ**

**Σχήμα 2.1:** Αγροτικά υπολείμματα από την πρωτογενή παραγωγή (γεωργία)

**Σχήμα 2.2:** Οργανικά δημοτικά στερεά απόβλητα

**Σχήμα 2.3:** Βασική αρχή ρευστοποιημένης κλίνης

### **ΕΥΧΑΡΙΣΤΗΡΙΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ**

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

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αναπληρωτή καθηγητή κύριο Αλεβίζο Γ. και την επίκουρη καθηγήτρια κυρία Πεντάρη Δ. για τις πολύτιμες γνώσεις, τη σημαντική προσφορά τους και τη διάθεση των συσκευών και των μηχανημάτων των εργαστηρίων τους καθώς και τη συμμετοχή τους ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους εργαστηριακούς συνεργάτες του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων τον κ. Στέλιο Σφακιωτάκη, τον κ. Αντώνη Στρατάκη και την κα. Όλγα Παντελάκη για τη βοήθεια του στο εργαστηριακό κομμάτι της διπλωματικής αυτής μελέτης.

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

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως αντικείμενο την αξιολόγηση των τεφρών που προέκυψαν από καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη αγροτοβιομηχανικών και ζωικών αποβλήτων. Ο στόχος ήταν η μελέτη των πιθανών περιβαλλοντικών επιπτώσεων, καθώς και των χρήσεων αυτών. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πυρηνόξυλο, ζωική λυμ/λάσπη, κρεατάλευρο και μίγματα αυτών, της βιομηχανίας Creta Farm.

Πραγματοποιήθηκαν ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις των τεφρών όπως κοκκομετρική ανάλυση, προσδιορισμός άκαυστου άνθρακα, καθώς και ορυκτολογική και χημική ανάλυση σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν για ρυθμό τροφοδοσίας καυσίμου 10 έως 14 g/min στη ρευστοποιημένη κλίνη και για λόγους περίσσειας αέρα από 1.3 έως 1.7.

Οι τέφρες των καυσίμων χαρακτηρίστηκαν από υψηλή περιεκτικότητα σε Ca, P και Mg, καθώς και σε ιχνοστοιχεία Mn, Cu, Zn και Sr. Μεταβάλλοντας την περίσσεια του αέρα δεν υπήρξε ουσιαστική διαφοροποίηση στη σύσταση των ιπτάμενων τεφρών όλων των δειγμάτων. Για μικρότερη τροφοδοσία καυσίμου ευνοήθηκε η κατακράτηση Ca, K και P στις τέφρες του πυθμένα, ενώ αυξάνοντας την τροφοδοσία του καυσίμου οι ιπτάμενες τέφρες εμπλουτίστηκαν σε ιχνοστοιχεία. Οι εξεταζόμενες τέφρες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως βελτιωτικά εδάφους ή ως λιπάσματα με άλλα υπο-προϊόντα, κυρίως σε όξινα εδάφη.

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όπως είναι γνωστό η συνεχής εξάντληση των ενεργειακών αποθεμάτων σε συνδυασμό με τις δραστικές αλλαγές που εμφανίζονται στη σύνθεση και στη συμπεριφορά της ατμόσφαιρας λόγω της ταχείας απελευθέρωσης των ρυπογόνων προϊόντων καύσης καθιστά το μέλλον της ενεργειακής επάρκειας πολύ δυσοίωνο. Ένα σημαντικό μέρος των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα από τον τομέα της ενέργειας σχετίζεται με τη χρήση των ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Αν λάβουμε υπόψη μας και το γεγονός ότι η ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας αυξάνεται με ταχείς ρυθμούς οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και άλλων ρύπων από τον τομέα αυτό αναμένεται να αυξηθούν. Αυτή η αυξανόμενη ζήτηση ενέργειας, αλλά και η βαθμιαία επιδείνωση των περιβαλλοντικών προβλημάτων, οδήγησε τις σύγχρονες κοινωνίες να στραφούν αφενός σε τεχνικές εξοικονόμησης της ενέργειας, αφετέρου στην αξιοποίηση Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ). Οι γνωστές αυτές ενεργειακές πηγές αποτελούν ανεξάντλητα (ανανεώσιμα) ενεργειακά αποθέματα και η χρήση τους είναι “φιλική” προς το περιβάλλον. Μια σημαντική αυτού του είδους μορφή είναι και η βιομάζα.

Η βιομάζα είναι μία ήπια, ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, η οποία βρίσκεται αποθηκευμένη στο οργανικό και βιολογικό υλικό των φυτικών και ζωικών οργανισμών. Η παραγωγή ενέργειας από την αξιοποίηση τους αποτελεί ένα σημαντικό επίτευγμα για την ενεργειακή ανεξαρτησία, δεδομένου ότι η παγκόσμια παραγωγή βιομάζας έχει υπολογιστεί θεωρητικά ότι περιέχει ετησίως δεκαπλάσια ενέργεια από αυτή που χρειάζεται η ανθρωπότητα στο ίδιο χρονικό διάστημα.

Η **βιομάζα** διαχωρίζεται σε δύο τύπους:

- Την απόβλητη και υπολειμματική βιομάζα, η οποία περιλαμβάνει κάθε είδους φυτικά υπολείμματα, κτηνοτροφικά απόβλητα και βιομηχανικά και αστικά απορρίμματα.
- Τη βιομάζα, η οποία παράγεται από γεωργικές και δασικές ενεργειακές καλλιέργειες.

Η εκμετάλλευση των άνωθεν μορφών βιομάζας πραγματοποιείται μέσω συγκεκριμένων διεργασιών καύσης, πυρόλυσης, ζύμωσης-χώνευσης για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας.

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο την εξέταση υπολειμματικών μορφών βιομάζας, όπως είναι τα αγροτοβιομηχανικά και ζωικά απόβλητα. Τα καύσιμα που επιλέχθηκαν ήταν πυρηνόξυλο (Εταιρεία Μύλοι Κρήτης), κρεατάλευρο (MBM-Meat and bone Meal) και λυματολάσπη (animal sludge) από την εταιρεία Creta Farm. Αρχικά πραγματοποιήθηκε χημικός χαρακτηρισμός των καυσίμων προσδιορίζοντας το ποσοστό υγρασίας, καύσιμης ύλης και τέφρας, τη θερμογόνο δύναμη καθώς και τα ποσοστά C, H, N, O, S και εν συνεχεία έγινε ο ορυκτολογικός και χημικός χαρακτηρισμός της τέφρας. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο από προηγούμενη εργασία μελετήθηκε η απόδοση της καύσης, οι εκπομπές αέριων ρύπων (CO, SO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub>), καθώς και η μεταβολή των θερμοκρασιών του καυστήρα συναρτήσει του λόγου περίσσειας του αέρα και της τροφοδοσίας του καυσίμου. Για τον υπολογισμό της απόδοσης της καύσης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της απώλειας θερμότητας (heat-loss method). Η παροχή καυσίμου ρυθμιζόταν σε 0.6, 0.72 ή 0.84 kg/h, ενώ ο λόγος περίσσειας αέρα (λ) κυμαινόταν μεταξύ των τιμών 1.3 και 1.7. Οι αναλογίες ποσοτήτων στο μίγμα

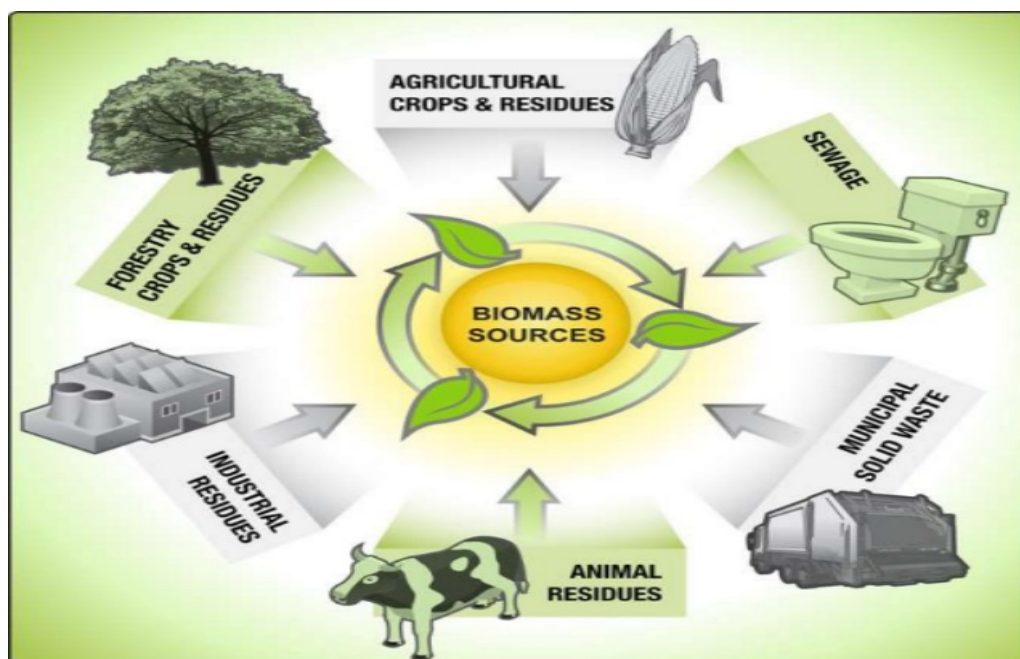
πυρηνόξυλου – λάσπης ήταν 100:0, 50:50 και 0:100, ενώ στο μίγμα πυρηνόξυλου-MBM ήταν 90/10 [3].

Στην παρούσα εργασία στις ιπτάμενες τέφρες και τις τέφρες του πυθμένα των παραπάνω πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις με τη μέθοδο της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων, φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης για τον προσδιορισμό των κύριων στοιχείων, χρωματομετρικού προσδιορισμού του φωσφόρου, περιθλασιμετρίας ακτίνων-X για την ανάλυση των ορυκτολογικών φάσεων των τεφρών και τέλος, κοκκομετρικής ανάλυσης με “laser” για την ανάλυση της κοκκομετρίας των ιπτάμενων τεφρών.

## 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Η Βιομάζα ως Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας

Με τον όρο βιομάζα ονομάζουμε οποιοδήποτε υλικό παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς (όπως είναι το ξύλο και άλλα προϊόντα του δάσους, υπολείμματα καλλιεργειών, κτηνοτροφικά απόβλητα, απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων κ.λ.π) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας.



Εικόνα 2.1: Ο κύκλος της βιομάζας.

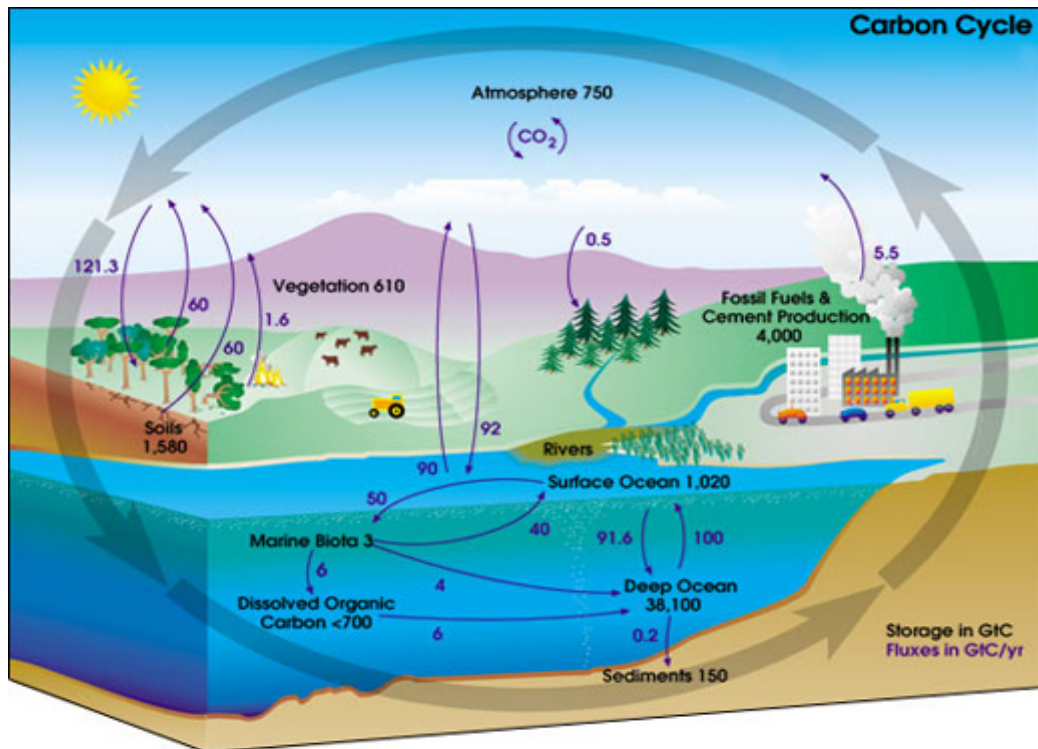
Βιομάζα είναι το σύνολο της ύλης που έχει βιολογική (οργανική) προέλευση. Η βιομάζα, συμπεριλαμβανομένων των αγροτικών και δασικών απορριμμάτων και των ενεργειακών καλλιεργειών, αποτελεί τη μεγαλύτερη πηγή ενέργειας από το σύνολο των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας. Περιλαμβάνει οποιοδήποτε υλικό προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από το ζωικό ή το φυτικό κόσμο, όπως φυτικές ύλες από φυσικά οικοσυστήματα (π.χ. δάση) ή από ενεργειακές καλλιέργειες (φυτείες που προορίζονται για παραγωγή ενέργειας), τα υποπροϊόντα και κατάλοιπα της δασικής, αγροτικής (γεωργία και κτηνοτροφία) και αλιευτικής παραγωγής, αλλά και το βιολογικής προέλευσης μέρος των αστικών λυμάτων και σκουπιδιών.

Η πηγή των περισσότερων ανανεώσιμων μορφών ενέργειας είναι ο ήλιος. Η ενέργεια που είναι δεσμευμένη στις φυτικές ουσίες προέρχεται από την ηλιακή ενέργεια. Με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, τα φυτά μετασχηματίζουν την ηλιακή ενέργεια σε βιομάζα [8]. Οι βασικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται κατά τη μετατροπή της φωτεινής σε χημική ενέργεια είναι το νερό και ο άνθρακας που είναι άφθονα στη φύση. Η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα με τη φωτοσύνθεση μας παρέχει τροφές, ίνες και χημικά, αλλά και καύσιμα, τόσο από διεργασίες οι οποίες εξελίχθηκαν στο παρελθόν και οδήγησαν στην αποθήκευση ορυκτών καυσίμων, όσο και από τη σύγχρονη παραγωγή ξύλου, φυτικών υπολειμμάτων.

Η βιομάζα από την καύση απορριμμάτων ζωικής προέλευσης είναι δυνατόν να παράξει θερμότητα ικανή να χρησιμοποιηθεί για την κάλυψη των αναγκών μικρών βιομηχανικών ή βιοτεχνικών μονάδων ή για την τηλεθέρμανση κτιρίων μέσω ενός μικρού δικτύου τηλεθέρμανσης. Επίσης, από ζωικά υπολείμματα είναι δυνατή η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας για τις λειτουργικές ανάγκες μιας μικρής παραγωγικής μονάδας. Τα υπολείμματα ξύλου, των βιομηχανιών επεξεργασίας ξύλου και τα αστικά απορρίμματα μπορούν να αξιοποιηθούν ενεργειακά για τη λειτουργία εργοστασίων ηλεκτρικής ενέργειας [8].

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρησιμοποίηση της βιομάζας για παραγωγή ενέργειας είναι τα ακόλουθα:

1. Η βιομάζα αποτελεί μια ανεξάντλητη πηγή ενέργειας και παραπροϊόν ή απόβλητο, της εν γένει δραστηριότητας του ανθρώπου καθώς παράγεται διαρκώς και συμβάλει στην προστασία του περιβάλλοντος.
2. Η αποτροπή της αύξησης του φαινομένου του θερμοκηπίου. Η καύση της βιομάζας έχει μηδενικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), επειδή οι ποσότητες του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) που απελευθερώνονται κατά την καύση της βιομάζας δεσμεύονται πάλι από τα φυτά για τη δημιουργία της βιομάζας.
3. Η αποφυγή της επιβάρυνσης της ατμόσφαιρας με το διοξείδιο του θείου ( $\text{SO}_2$ ) που παράγεται κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων και συντελεί στο φαινόμενο της “όξινης βροχής”. Η περιεκτικότητα της βιομάζας σε θείο είναι πρακτικά αμελητέα.
4. 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.
5. Η μείωση της ενεργειακής εξάρτησης, που είναι αποτέλεσμα της εισαγωγής καυσίμων από τρίτες χώρες, με αντίστοιχη εξοικονόμηση συναλλάγματος εφόσον η βιομάζα είναι εγχώρια πηγή ενέργειας.
6. Η εξασφάλιση εργασίας και η συγκράτηση των αγροτικών πληθυσμών στις παραμεθόριες και τις άλλες γεωργικές περιοχές [7].



Εικόνα 2.2 Ο κύκλος διοξειδίου του άνθρακα.

Στα μειονεκτήματα της παραγωγής ενέργειας από βιομάζα αναφέρονται το κόστος συλλογής και επεξεργασίας των υλικών, καθώς και το μικρό ενεργειακό περιεχόμενο σε σχέση με ίση μάζα καυσίμου απολιθωμάτων [8].

Αναλυτικότερα είναι τα ακόλουθα:

1. Ο μεγάλος όγκος της και η μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία, ανά μονάδα παραγόμενης ενέργειας.
2. Η δυσκολία στη συλλογή, μεταποίηση, μεταφορά και αποθήκευση της, έναντι των ορυκτών καυσίμων.
3. Οι δαπανηρότερες εγκαταστάσεις και εξοπλισμός που απαιτούνται για την αξιοποίηση της βιομάζας, σε σχέση με τις συμβατικές πηγές ενέργειας.
4. Η μεγάλη διασπορά και η εποχιακή παραγωγή της.

Εξ αιτίας των παραπάνω μειονεκτημάτων και για την πλειονηφία των εφαρμογών της, το κόστος της βιομάζας παραμένει, συγκριτικά προς το πετρέλαιο, υψηλό. Ήδη, όμως, υπάρχουν εφαρμογές στις οποίες η αξιοποίηση της βιομάζας παρουσιάζει οικονομικά οφέλη. Επιπλέον, το πρόβλημα αυτό βαθμιαία εξαλείφεται, αφ ενός λόγω της ανόδου των τιμών του πετρελαίου και του συντελεστή φορολογίας, αφ ετέρου και σημαντικότερο, λόγω της βελτίωσης και ανάπτυξης των τεχνολογιών αξιοποίησης της βιομάζας. Τέλος, πρέπει κάθε φορά να συνυπολογίζεται το περιβαλλοντικό όφελος, το οποίο, αν και συχνά δεν μπορεί να αποτιμηθεί με οικονομικά μεγέθη, εντούτοις είναι ουσιαστικής σημασίας για την ποιότητα της ζωής και τα μέλλον της ανθρωπότητας [7].

### 2.1.1 Δυναμικό στην Ευρωπαϊκή Ένωση και την Ελλάδα

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει επενδύσει με πολλούς τρόπους στην παραγωγή και αξιοποίηση της βιομάζας εδώ και αρκετά χρόνια, καθώς καλύπτει πολλαπλές ανάγκες σε ποικίλες περιοχές. Το δυναμικό της παραγωγής εναπόκειται σε πολλούς παράγοντες και διαφέρει σημαντικά από κράτος σε κράτος. Η θέρμανση είναι ο σημαντικότερος τομέας χρήσης της Βιοενέργειας αυτή τη στιγμή στην Ευρώπη, καλύπτοντας περισσότερο από το 72% της συνολικής κατανάλωσης. Η ηλεκτροπαραγωγή με χρήση της βιομάζας έχει μια σταθερή ανάπτυξη της τάξης του 13,5% κάθε χρόνο την τελευταία δεκαετία [6].

Η βιομάζα που παράγεται στην Ε.Ε είναι δύσκολο να υπολογιστεί. Ένας τρόπος αξιολόγησης του δυναμικού είναι η παραγωγικότητα ανά έκταση. Οι περιοχές με τις υψηλότερες τιμές είναι η Σουηδία, η Φινλανδία και η Σλοβενία, ενώ ακολουθούν Ρωσία, Εσθονία, Λετονία, Λευκορωσία, Τσεχία, Σλοβακία, Αυστρία, Πορτογαλία, Ιταλία, Κροατία, Αλβανία και Βουλγαρία.

Όσον αφορά την παραγωγή ηλεκτρισμού από βιοαέριο, στα πλαίσια της Ευρώπης υπολογίζεται ότι φτάνει τις συνολικά 30.300.000 κιλοβατώρες. Στο Tilbury της Αγγλίας είναι ο μεγαλύτερος σταθμός στον κόσμο που λειτουργεί με βιομάζα (750 MW). Η Ευρωπαϊκή Ένωση βρίσκεται σε πολύ υψηλό ρυθμό και στην παραγωγή και στην κατανάλωση βιοκαυσίμου. Στα υγρά καύσιμα το 2011, 25.100.000 λίτρα βιοντίζελ παράχθηκαν στην Ευρώπη που ήταν ο μεγαλύτερος παραγωγός του κόσμου, κατέχοντας το 53% του συνόλου, έχοντας παράλληλα το μεγαλύτερο σταθμό φοινικέλαιου στον κόσμο να βρίσκεται στην Ιταλία με συνολικά 100 MW. Από την πλευρά της κατανάλωσης βιοντίζελ, το μεγαλύτερο μερίδιο της παγκοσμίας παραγωγής ανήκει πάλι στην Ευρώπη.

Η στερεή βιομάζα, εξαιρώντας όμως τα ανανεώσιμα αστικά απόβλητα παρείχε θέρμανση στην Ευρώπη ύψους 2,8 EJ, ενώ η θέρμανση από βιοαέριο για το 2010 έφτασε τα 63 PJ. Οι ξυλόσομπες παράλληλα είχαν μεγάλη αύξηση στην Ελλάδα το 2011, όπως και στην Ιταλία οι σόμπες πέλετ με 14% φτάνοντας τα 1.560.000 κομμάτια, με το σύνολο της Ευρώπης να καταναλώνει περίπου το 85% των παραγόμενων πέλετ από όλο τον κόσμο κάθε χρόνο. Στην Ευρώπη το βιομεθάνιο παράγεται σε 11 συνολικά χώρες, εκ των οποίων οι 9 εξ' αυτών που είναι: η Αυστρία, η Γαλλία, η Γερμανία, το Λουξεμβούργο, η Ολλανδία, η Νορβηγία, η Σουηδία, η Ελβετία και το Ηνωμένο Βασίλειο, εγγέουν ποσότητες μέσα στο δίκτυο του Φυσικού Αερίου. Γενικώς όσον αφορά τα βιοαέρια, η κυρίως αγορά θεωρείται ότι είναι η Ευρώπη, με πρωτοστατούσα χώρα τη Γερμανία η οποία για το 2010 έφτασε να κατέχει το 61% περίπου της συνολικής κατανάλωσης [6].

Η Ελλάδα παράγει περίπου 3.8 εκατομμύρια ξηρούς τόνους από αγροτικά υπολείμματα ετησίως. Η καλλιέργεια της ελιάς στην Ελλάδα καταλαμβάνει έκταση 6.310.743 στρεμμάτων. Στην Πελοπόννησο είναι συγκεντρωμένο το 28% των εκτάσεων αυτών, 22% στην Κρήτη, 13% στα νησιά του Αιγαίου, 7% στη Θεσσαλία, 4% στη Μακεδονία, 3% στην Ήπειρο. Στην Κρήτη, η ετήσια παραγωγή από υποπροϊόντα ελιάς, όπως είναι τα φύλλα, τα κλαδιά, το πυρηνόξυλο κ.α είναι μεγάλη. Το πυρηνόξυλο αποτελεί ένα σημαντικό ενεργειακό πόρο όχι μόνο για την Κρήτη αλλά και για όλα τα μέρη που καλλιεργείται η ελιά. Η παραγωγή μόνο από πυρήνα ελιάς ισοδυναμεί σε 40-50 kTOE/y. Σήμερα το πυρηνόξυλο χρησιμοποιείται στην Κρήτη για παραγωγή θερμότητας σε βιομηχανίες, βιοτεχνίες, κτίρια και θερμοκήπια. Τελευταία ορισμένες ποσότητες εξάγονται στην Ευρώπη όπου χρησιμοποιούνται σαν πρώτη ύλη για παραγωγή μπρικετών. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι η αύξηση της ενεργειακής ζήτησης στο νησί της Κρήτης είναι πολύ υψηλή (8.5%), λόγω κυρίως της τουριστικής βιομηχανίας

που δημιουργεί προβλήματα στην παροχή ενέργειας, είναι φανερό ότι η ενσωμάτωση των τεχνολογιών καύσης βιομάζας στο τοπικό σύστημα ενέργειας μπορεί να είναι μία μακροπρόθεσμη λύση.

Στην Ελλάδα, τα κατ' έτος διαθέσιμα γεωργικά και δασικά υπολείμματα ισοδυναμούν ενεργειακά με 3-4 εκατ. τόνους πετρελαίου, ενώ το δυναμικό των ενεργειακών καλλιεργειών μπορεί, με τα σημερινά δεδομένα, να ξεπεράσει άνετα εκείνο των γεωργικών και δασικών υπολειμμάτων. Το ποσό αυτό αντιστοιχεί ενεργειακά στο 30-40% της ποσότητας του πετρελαίου που καταναλώνεται ετησίως στη χώρα μας. Σημειώνεται ότι 1 τόνος βιομάζας ισοδυναμεί με περίπου 0,4 τόνους πετρελαίου. Εντούτοις, με τα σημερινά δεδομένα, καλύπτεται μόλις το 3% περίπου των ενεργειακών αναγκών της με τη χρήση της διαθέσιμης βιομάζας.

Η βιομάζα στη χώρα μας χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή, κατά τον παραδοσιακό τρόπο, θερμότητας στον οικιακό τομέα (μαγειρική, θέρμανση), για τη θέρμανση θερμοκηπίων, σε ελαιουργεία, καθώς και, με τη χρήση πιο εξελιγμένων τεχνολογιών, στη βιομηχανία (εκκοκκιστήρια βαμβακιού, παραγωγή προϊόντων ξυλείας, ασβεστοκάμινοι κ.ά.), σε περιορισμένη, όμως, κλίμακα. Ως πρώτη ύλη σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιούνται υποπροϊόντα της βιομηχανίας ξύλου, ελαιοπυρηνόξυλα, κουκούτσια ροδακίνων και άλλων φρούτων, τσόφλια αμυγδάλων, βιομάζα δασικής προέλευσης, άχυρο σιτηρών, υπολείμματα εκκοκκισμού κ.ά.

Παρ' όλα αυτά, οι προοπτικές αξιοποίησης της βιομάζας στη χώρα μας είναι εξαιρετικά ευοίωνες, καθώς υπάρχει σημαντικό δυναμικό, μεγάλο μέρος του οποίου είναι άμεσα διαθέσιμο. Παράλληλα, η ενέργεια που μπορεί να παραχθεί είναι, σε πολλές περιπτώσεις, οικονομικά ανταγωνιστική αυτής που παράγεται από τις συμβατικές πηγές ενέργειας.

Από πρόσφατη απογραφή, έχει εκτιμηθεί ότι το σύνολο της άμεσα διαθέσιμης βιομάζας στην Ελλάδα συνίσταται από 7.500.000 περίπου τόνους υπολειμμάτων γεωργικών καλλιεργειών (σιτηρών, αραβόσιτου, βαμβακιού, καπνού, ηλίανθου, κλαδοδεμάτων, κληματίδων, πυρηνόξυλου κ.ά.), καθώς και από 2.700.000 τόνους δασικών υπολειμμάτων υλοτομίας (κλάδοι, φλοιοί κ.ά.). Πέραν του ότι το μεγαλύτερο ποσοστό αυτής της βιομάζας δυστυχώς παραμένει αναξιοποίητο, πολλές φορές αποτελεί αιτία πολλών δυσάρεστων καταστάσεων (πυρκαγιές, δυσκολία στην εκτέλεση εργασιών, διάδοση ασθενειών κ.ά.).

Από τις παραπάνω ποσότητες βιομάζας, το ποσοστό τους εκείνο που προκύπτει σε μορφή υπολειμμάτων κατά τη δευτερογενή παραγωγή προϊόντων (εκκοκκισμός βαμβακιού, μεταποίηση γεωργικών προϊόντων, επεξεργασία ξύλου κ.ά.) είναι άμεσα διαθέσιμο, δεν απαιτεί ιδιαίτερη φροντίδα συλλογής, δεν παρουσιάζει προβλήματα μεταφοράς και μπορεί να τροφοδοτήσει απ' ευθείας διάφορα συστήματα παραγωγής ενέργειας. Μπορεί, δηλαδή, η εκμετάλλευσή του να καταστεί οικονομικά συμφέρουσα. Παράλληλα με την αξιοποίηση των διαφόρων γεωργικών και δασικών υπολειμμάτων, σημαντικές ποσότητες βιομάζας είναι δυνατό να ληφθούν από τις ενεργειακές καλλιέργειες. Συγκριτικά με τα γεωργικά και δασικά υπολείμματα, οι καλλιέργειες αυτές έχουν το πλεονέκτημα της υψηλότερης παραγωγής ανά μονάδα επιφανείας, καθώς και της ευκολότερης συλλογής.

Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί ότι οι ενεργειακές καλλιέργειες αποκτούν τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερη σημασία για τις ανεπτυγμένες χώρες, που προσπαθούν, μέσω των καλλιεργειών αυτών, να περιορίσουν, πέραν των περιβαλλοντικών και ενεργειακών τους προβλημάτων, και το πρόβλημα των γεωργικών πλεονασμάτων.

Όπως είναι γνωστό, στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης τα γεωργικά πλεονάσματα, και τα οικονομικά προβλήματα που αυτά δημιουργούν, οδηγούν αναπόφευκτα στη μείωση της γεωργικής γης και της αγροτικής παραγωγής. Υπολογίζεται ότι, την προσεχή δεκαετία, θα μπορούσαν να αποδοθούν στις ενεργειακές καλλιέργειες 100-150 εκατ. στρέμματα γεωργικής γης, προκειμένου να αποφευχθούν τα προβλήματα των επιδοτήσεων των γεωργικών πλεονασμάτων και της απόρριψης αυτών στις χωματερές, με ταυτόχρονη αύξηση των ευρωπαϊκών ενεργειακών πόρων. Στη χώρα μας, για τους ίδιους λόγους, 10 εκατομμύρια στρέμματα καλλιεργήσιμης γης έχουν ήδη περιθωριοποιηθεί ή προβλέπεται να εγκαταλειφθούν στο άμεσο μέλλον. Εάν η έκταση αυτή αποδοθεί για την ανάπτυξη ενεργειακών καλλιεργειών, το καθαρό όφελος σε ενέργεια που μπορεί να αναμένεται υπολογίζεται σε 5-6 ΜΤΠΠ (1 ΜΤΠΠ= 106 ΤΠΠ, όπου ΤΠΠ σημαίνει: Τόνοι Ισοδύναμου Πετρελαίου) δηλαδή στο 50-60% της ετήσιας κατανάλωσης πετρελαίου στην Ελλάδα [7].

Στον ελληνικό χώρο έχει αποκτηθεί σημαντική εμπειρία στον τομέα των ενεργειακών καλλιεργειών. Από την πραγματοποίηση σχετικών πειραμάτων και πιλοτικών εφαρμογών, προέκυψαν τα εξής σημαντικά στοιχεία:

- Η ποσότητα βιομάζας που μπορεί να παραχθεί ανά ποτιστικό στρέμμα ανέρχεται σε 3-4 τόνους ξηρής ουσίας, ήτοι 1-1,6 ΤΠΠ.
- Η ποσότητα βιομάζας, που μπορεί να παραχθεί ανά ξερικό στρέμμα μπορεί να φτάσει τους 2-3 τόνους ξηρής ουσίας, ήτοι 0,7-1,2 ΤΠΠ [7].

### 2.1.2 Υπολειμματικές Μορφές Βιομάζας

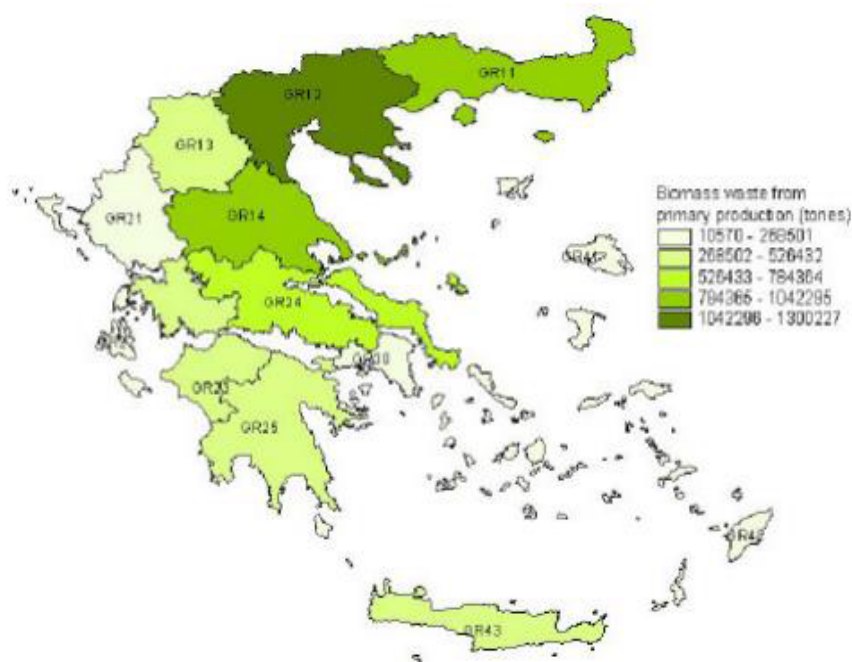
Τα υλικά που προέρχονται από φυτικά υπολείμματα, ζωικά απόβλητα και απορρίμματα καλούνται υπολειμματικές μορφές βιομάζας.

Η υπολειμματική μορφή βιομάζας παράγεται από ανθρώπινες δραστηριότητες και ορισμένα φυσικά γεγονότα και περιλαμβάνει:

#### 1. Υπολείμματα γεωργικής προέλευσης

Η Ελλάδα λόγω της έντονης αγροτικής δραστηριότητας που τη χαρακτηρίζει διαθέτει μεγάλες ποσότητες ετήσιων υπολειμμάτων και υποπροϊόντων γεωργικής προέλευσης εκ των οποίων το μεγαλύτερο μέρος μένει ανεκμετάλλευτο. Τα γεωργικά υπολείμματα ενδείκνυνται για μετατροπή σε υγρά καύσιμα ή για παραγωγή ενέργειας μέσω θερμοχημικών μεθόδων.

Η υπολειμματική γεωργική βιομάζα που θα μπορούσε να αξιοποιηθεί για παραγωγή ενέργειας διακρίνεται στη βιομάζα των υπολειμμάτων των γεωργικών καλλιεργειών (κλαδιά, φύλλα κ.λπ.) και στη βιομάζα των υπολειμμάτων επεξεργασίας γεωργικών προϊόντων (πυρηνόξυλο, πυρήνες φρούτων κ.λπ.) [11]. Στο σχήμα 2.1 αναφέρεται η ετήσια παραγωγή βιομάζας πρωτογενής προέλευσης στον ελλαδικό χώρο.

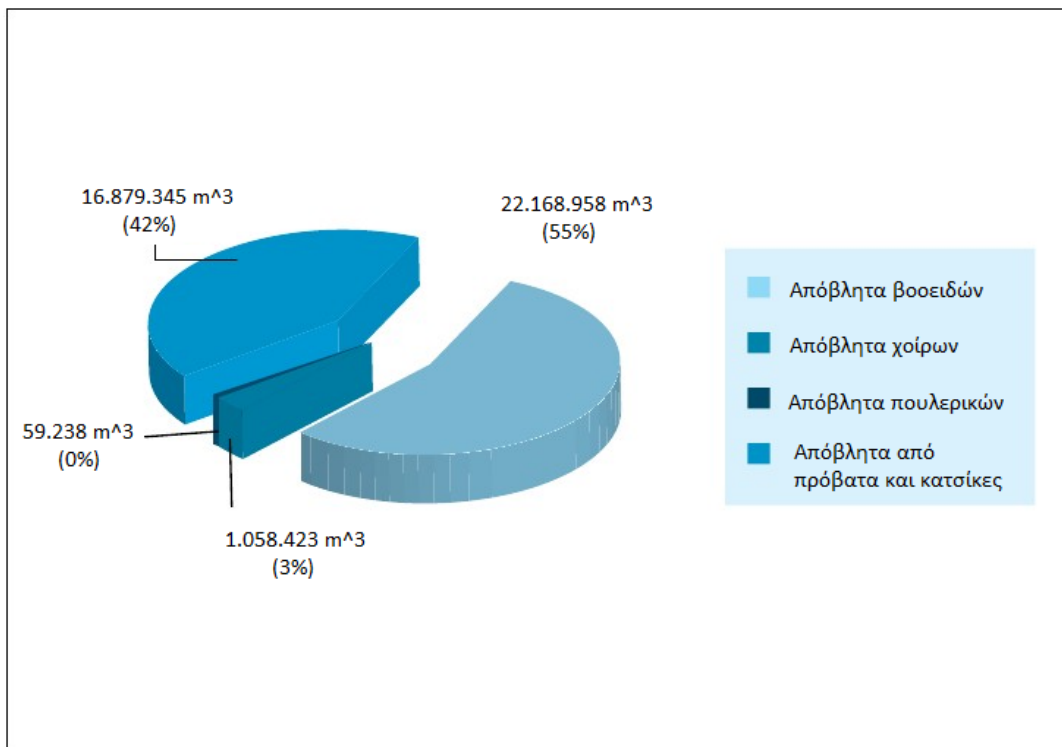


**Σχήμα 2.1** Αγροτικά υπολείμματα από την πρωτογενή παραγωγή (γεωργία) [15]

Η χρησιμοποίηση κοπριάς από εκτρεφόμενα ζώα και πουλερικά ως πηγή απόβλητης βιομάζας για παραγωγή ενέργειας θα μπορούσε να βοηθήσει στη μείωση της ρύπανσης και ταυτόχρονα να ανοίξει νέες αγορές.

## 2. Υπολείμματα ζωικής προέλευσης

Το διαθέσιμο δυναμικό υπολειμματικής βιομάζας ζωικής προέλευσης περιλαμβάνει κυρίως απόβλητα εντατικής κτηνοτροφίας από πτηνοτροφεία, χοιροτροφεία, βουστάσια και σφαγεία (κοπριά, δέρματα, εντόσθια, άχρηστα αλιεύματα κλπ). Η απουσία μονάδων διαχείρισης των αποβλήτων, δημιουργεί κινδύνους τόσο για τη μόλυνση του περιβάλλοντος όσο και για τη δημόσια υγεία, για αυτό η συλλογή και αξιοποίησή τους ως βιοαέριο είναι ιδιαίτερα ελκυστική, αφού διασφαλίζει και την απόρριψή τους [11].



Διάγραμμα 2.1 Εκτίμηση παραγωγής ζωικών αποβλήτων στην Ελλάδα [10]

## 3. Υπολείμματα δασικής προέλευσης

Το ξύλο είναι το συνηθέστερο υλικό προς καύση και απαντάται σε μεγάλες ποσότητες και διάφορες μορφές. Η βιομάζα δασικής προέλευσης αντιπροσωπεύει μακροπρόθεσμα την περισσότερο σημαντική πηγή βιομάζας στην Ελλάδα. Τα δάση, τα οποία δε σχετίζονται με κάποια βιομηχανική παραγωγή, καλύπτουν το 25% της συνολικής έκτασης της χώρας. Το δυναμικό των υπολειμμάτων υλοτομίας εκτιμάται περίπου σε 1.7 εκ. τόνους [12]. Η υπολειμματική βιομάζα προέλευσης ξύλου που αξιοποιείται ή μπορεί να αξιοποιηθεί για ενεργειακούς σκοπούς συνίσταται στα καυσόξυλα, στα υπολείμματα καλλιέργειας δασών (αραιώσεων, υλοτομιών), στα προϊόντα καθαρισμών για την προστασία τους από πυρκαγιές (φλοιοί, κλαδιά, φύλλα) καθώς και στα υπολείμματα επεξεργασίας του ξύλου (πριονίδι) [11].

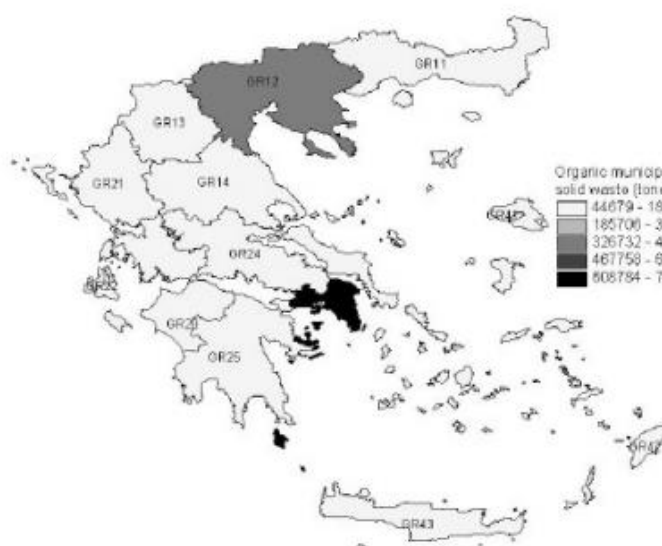


Εικόνα 2.3 Δασικά υπολείμματα

#### **4. Αστικά απορρίμματα και απόβλητα**

Ως βιομάζα αστικών αποβλήτων χαρακτηρίζεται το οργανικό τμήμα (βιοαποικοδομήσιμο) των αστικών στερεών αποβλήτων καθώς επίσης και η ιλύς που προκύπτει από τη βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων [9].

Υπάρχουν βασικά δύο τύποι αστικών απορριμμάτων, τα οποία προσφέρουν την ευκαιρία για συνδυασμένη απόθεση αποβλήτων και ανάκτηση ενέργειας: τα στερεά αστικά απόβλητα (απορρίμματα, σκουπίδια) και τα βιο-στερεά (λύματα, λάσπη). Αυτά αποτελούν ένα τύπο ενεργειακής πηγής από βιομάζα με ξεχωριστά χαρακτηριστικά. Τα στερεά απόβλητα περιλαμβάνουν τα ιδιωτικά οικιακά απορρίμματα και τα απορρίμματα από βιομηχανικές περιοχές. Όμως, τα στερεά απόβλητα μπορούν να προέλθουν από διεργασίες βιομηχανικής παραγωγής. Τα υγρά απόβλητα αποτελούνται κυρίως από λύματα από οικιστικές και βιομηχανικές περιοχές [10]. Η ετήσια παραγωγή οργανικών δημοτικών στερεών αποβλήτων στην Ελλάδα αναφέρεται στο Σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.2 Οργανικά δημοτικά στερεά απόβλητα [15].

Για τον προσδιορισμό της χρήσης των υπολειμμάτων για παραγωγή ενέργειας θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν 2 σημαντικοί παράγοντες. Πρωταρχικά αν υπάρχουν άλλες εναλλακτικές χρήσεις των υπολειμμάτων όπως ζωοτροφή, λιπάσματα κ.λ.π και μετέπειτα να προχωρήσουμε στον προσδιορισμό του τι είναι και τι δεν είναι ανακτήσιμο υπόλειμμα. Θα πρέπει να εκτιμηθεί το ποσό των υπολειμμάτων που είναι απαραίτητο να παραμείνει στο έδαφος ως οργανικό υλικό. Παρ' όλα αυτά, πολλά από αυτά τα υπολείμματα είναι διαθέσιμα και αποτελούν μια καλή ευκαιρία σε χαμηλή τιμή.

## 2.2 Η Τεχνολογία της Καύσης σε Ρευστοποιημένη Κλίνη

Ήδη από το 1960 για την καύση οικιακών και βιομηχανικών αποβλήτων χρησιμοποιήθηκαν τα συστήματα καύσης σε ρευστοποιημένη κλίνη, τα οποία συνεχίζουν μέχρι και σήμερα με αποτέλεσμα την ανάπτυξη εκατοντάδων τέτοιου είδους εγκαταστάσεων. Οι καυστήρες ρευστοποιημένης κλίνης είναι τεχνικά πολύπλοκοι από τους καυστήρες σταθερής κλίνης με αντίστοιχα μεγαλύτερα κόστη σχεδιασμού, κατασκευής και λειτουργίας.

### 2.2.1 Βασικές Αρχές – Πλεονεκτήματα Ρευστοποιημένης Κλίνης

Η χρήση αντιδραστήρων ρευστοποιημένης κλίνης εφαρμόζονται ήδη από το 1960. Μέχρι σήμερα έχουν γίνει εκατοντάδες βιομηχανικές εφαρμογές αυτής της τεχνολογίας η οποία διακρίνεται στους αντιδραστήρες αναβράζουσας ρευστοποιημένης κλίνης (BFB) και στους αντιδραστήρες κυκλοφορούσας ρευστοποιημένης κλίνης (CFB). Γενικά, μία ρευστοποιημένη κλίνη αποτελείται από έναν κυλινδρικό αντιδραστήρα μέσα στον οποίο υπάρχουν σωματίδια του μέσου πλήρωσης και σωματίδια βιομάζας σε μία ρευστοποιημένη κατάσταση. Η ρευστοποίηση της κλίνης επιτυγχάνεται τροφοδοτώντας τον αντιδραστήρα από τη βάση του, διαμέσου ενός διανομέα, με το

μέσο ρευστοποίησης που είναι ταυτόχρονα και η πρωτοβάθμια ροή αέρα καύσης. Το μέσο πλήρωσης αποτελεί το 90 % με 98 % του βάρους των σωματιδίων που ρευστοποιούνται μέσα στον αντιδραστήρα. Το υπόλοιπο ποσοστό είναι τα σωματίδια καύσιμης βιομάζας. Η θερμοκρασία καύσης στις ρευστοποιημένες κλίνες διατηρείται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα, συνήθως μεταξύ 800°C – 900°C έτσι ώστε να αποτρέπεται η πυροσυσσώματωση των σωματιδίων τέφρας μέσα στην κλίνη. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας μέσα στην ρευστοποιημένη κλίνη γίνεται με εναλλάκτες θερμότητας που τοποθετούνται μέσα στην κλίνη, με επανακυκλοφορία των καυσαερίων, ή με έγχυση νερού. Γενικά οι θερμοκρασίες καύσης στους αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης είναι 100 °C – 200 °C χαμηλότερες από τις θερμοκρασίες καύσης που έχουμε στους αντιδραστήρες τύπου σταθερής κλίνης. Λόγω της καλής ανάμειξης των σωματιδίων που επιτυγχάνεται οι ρευστοποιημένες κλίνες έχουν τη δυνατότητα να δεχθούν ως καύσιμο, μείγμα διαφορετικών ειδών βιομάζας (όπως π.χ μείγμα ξυλώδους βιομάζας με άχυρο). Το αποδεχόμενο μέγεθος σωματιδίων βιομάζας αλλάζει ανάλογα με το είδος του αντιδραστήρα όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.1). Επίσης, οι ρευστοποιημένες κλίνες χαρακτηρίζονται από σχετική αδυναμία προσαρμογής τους σε μερικό φορτίο λειτουργίας λόγω ανάγκης ρευστοποίησης της κλίνης (η παροχή του μέσου ρευστοποίησης δε μπορεί να μειωθεί κάτω από ένα συγκεκριμένο όριο).

**Πίνακας 3.1** Αποδεχόμενο μέγεθος σωματιδίων βιομάζας για αντιδραστήρες τύπου ρευστοποιημένης κλίνης.

Είδος αντιδραστήρα	Αποδεχόμενο μέγεθος σωματιδίων βιομάζας
BFB	<80mm
CFB	<40mm

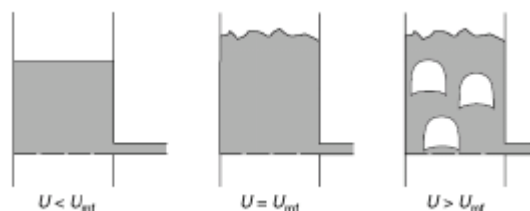
Οι αντιδραστήρες καύσης τύπου ρευστοποιημένης κλίνης χρειάζονται μεγάλο χρονικό διάστημα από τη στιγμή της εκκίνησής τους μέχρι να φθάσουν στο σημείο σταθερής λειτουργίας τους ( πχ 15 ώρες ). Σε αυτό το διάστημα της εκκίνησης χρησιμοποιούνται παράλληλα, βοηθητικά συστήματα καύσης που χρησιμοποιούν πετρέλαιο ή φυσικό αέριο προκειμένου η θερμοκρασία της ρευστοποιημένης κλίνης να βρίσκεται στα επιθυμητά επίπεδα. Όσο αναφορά τις εκπομπές των καυσαερίων μπορούν να επιτευχθούν χαμηλές εκπομπές σε NO<sub>x</sub> λόγω των καλών συνθηκών καύσης που επιτυγχάνονται.

Γενικά οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης εφαρμόζονται σε μεγάλες μονάδες καύσης με θερμική ισχύ εξόδου πάνω από 30 MW<sub>th</sub>. Σε μικρότερες εφαρμογές το αρχικό κόστος επένδυσης και στη συνέχεια το κόστος λειτουργίας των αντιδραστήρων ρευστοποιημένης κλίνης είναι μεγαλύτερο από τα αντίστοιχα κόστη των αντιδραστήρων σταθερής κλίνης. Ένα μειονέκτημα των αντιδραστήρων ρευστοποιημένης κλίνης είναι το γεγονός ότι παρασύρονται ποσότητες σωματιδίων του μέσου πλήρωσης από τη ροή των καυσαερίων γεγονός που αυξάνει τις απαιτήσεις για αποτελεσματικές διατάξεις διαχωρισμού και κατακράτησης των στερεών σωματιδίων που έχουν παρασυρθεί. Γίνεται λοιπόν απαραίτητη η περιοδική πρόσθεση νέων ποσοτήτων του μέσου πλήρωσης προς αντικατάσταση αυτών που έχουν διαφύγει του αντιδραστήρα [2].

Ρευστοποίηση καλείται η αιώρηση των στερεών σωματιδίων μίας κλίνης, η οποία οφείλεται στη ροή αερίου ρεύματος. Η έντονη ανάδευση του στερεού υλικού και η

καλή επαφή μεταξύ αερίου ρεύματος και σωματιδίων δημιουργούν ένα ισοθερμοκρασιακό σύστημα με ικανοποιητική μεταφορά μάζας. Η ρευστοποιημένη κλίνη σωματιδίων είναι ιδανική για εφαρμογές όπου απαιτείται πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων, ξήρανση προϊόντος, ανάδευση στερεών ή μεταφορά θερμότητας.

Μία διάταξη ρευστοποιημένης κλίνης αποτελείται από ένα κυλινδρικό δοχείο με μία διάτρητη πλάκα στη βάση του, πληρωμένο με μία κλίνη θερμού, αδρανούς και κοκκώδους υλικού το οποίο βρίσκεται σε αιώρηση. Ο αέρας εισέρχεται στον κλίβανο από κάτω, μέσω της πλάκας κατανομής αέρα και ρευστοποιεί την κλίνη. Το ρεύμα του αέρα πρέπει να έχει μία ελάχιστη ταχύτητα, ώστε να επιτυγχάνεται η αιώρηση των σωματιδίων. Η ταχύτητα του αερίου, που διέρχεται από τη ρευστοποιημένη κλίνη όταν αυτή είναι κενή υλικού, καλείται ελεύθερη ταχύτητα  $u_{min}$ . Η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης είναι συνάρτηση του μεγέθους των κόκκων, της πυκνότητας και της πτώσης πίεσης στην κλίνη. Για χαμηλές ταχύτητες αερίου ρεύματος, τα σωματίδια δεν κινούνται. Αυτή είναι η περίπτωση της στατικής κλίνης (Σχήμα 2.3 αριστερά). Καθώς αυξάνεται η ταχύτητα του αερίου ρεύματος, η πτώση πίεσης αυξάνεται έως ότου η δύναμη άνωσης πάνω στο κάθε σωματίδιο ξεπεράσει το βάρος αυτού. Σε αυτό το σημείο, η κλίνη υφίσταται ελάχιστη ρευστοποίηση και η συγκεκριμένη ταχύτητα του αερίου ρεύματος καλείται ταχύτητα ελάχιστης ρευστοποίησης,  $u_{mf}$ . Σε αυτή την περίπτωση, η κλίνη διαστέλλεται και τα σωματίδια είναι ελεύθερα να μετακινούνται (Σχήμα 2.3 κέντρο). Καθώς η ταχύτητα αυξάνεται περαιτέρω, δημιουργούνται φυσαλίδες. Η κίνηση των στερεών είναι περισσότερο έντονη και η κλίνη διαστέλλεται ακόμα περισσότερο, λόγω του όγκου των φυσαλίδων (Σχήμα 2.3 δεξιά). Μετά την επίτευξη ρευστοποίησης, η κλίνη σωματιδίων έχει συμπεριφορά ρευστού [14]. Σε ταχύτητες μεγαλύτερες είτε ίσες με την ταχύτητα ελεύθερης πτώσης των σωματιδίων, τα σωματίδια παρασύρονται έξω από τον κλίβανο, συλλέγονται σε κυκλώνες και ανακυκλώνονται στην κλίνη.



Σχήμα 2.3 Βασική αρχή ρευστοποιημένης κλίνης [14].

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

καθαρισμού του λέβητα. Το υλικό της κλίνης χάνεται επίσης με την τέφρα, καθιστώντας αναγκαία την περιοδική προσθήκη νέου υλικού στη μονάδα.

Η ανάμιξη με στροβιλισμό του αέρα με το καύσιμο σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο ανάφλεξης του, προκαλεί την καύση. Τα συνηθισμένα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται για την κλίνη είναι η πυριτική άμμος και ο δολομίτης. Το υλικό της κλίνης αποτελεί το 90-98% του μίγματος καυσίμου και υλικού κλίνης.

Η έντονη μεταφορά θερμότητας και η πολύ καλή ανάμιξη του καυσίμου, του αέρα και του υλικού κλίνης αποτελούν βασικά πλεονεκτήματα των ρευστοποιημένων κλινών, τα οποία σε συνδυασμό με τον υψηλό χρόνο παραμονής του καυσίμου στο θάλαμο καύσης, παρέχουν καλές συνθήκες για πλήρη καύση με χαμηλές ανάγκες για περίσσεια αέρα. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται πιο αποτελεσματική μεταφορά θερμότητας και μάζας και κατά συνέπεια ταχύτερες χημικές αντιδράσεις και περισσότερο ομοιόμορφες θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις συστατικών. Η έντονη μεταφορά θερμότητας και η πολύ καλή ανάμιξη του καυσίμου, του αέρα και του υλικού κλίνης, σε συνδυασμό με τον υψηλό χρόνο παραμονής του καυσίμου στο θάλαμο καύσης, παρέχει καλές συνθήκες για πλήρη καύση με χαμηλές ανάγκες για περίσσεια αέρα. Η θερμοκρασία της καύσης έχει ομοιόμορφη κατανομή και πρέπει να παραμένει χαμηλή (συνήθως μεταξύ 800-900 οC), ώστε να αποφεύγεται η τήξη της τέφρας στην κλίνη.

Η ευελιξία στις αλλαγές του σχήματος και του μεγέθους των σωματιδίων όπως και του είδους του καυσίμου καθώς και η δυνατότητα λειτουργίας με χρήση καυσίμου που περιέχει ποσοστό τέφρας μεγαλύτερο από 50%, καθιστούν τους καυστήρες ρευστοποιημένης κλίνης καταλληλότερους για καύση βιομάζας, από ότι τους καυστήρες σταθερής κλίνης.

Επίσης η δυνατότητα μιας πιο συμπαγούς κατασκευής, που επιτρέπει υψηλό ποσοστό εναλλαγής θερμότητας και υψηλούς ρυθμούς αντιδράσεων, λόγω πολύ καλής αναμιξιμότητας στην κλίνη, καθώς και λειτουργίας με μικρότερους λόγους περίσσειας αέρα (περίπου 1.2 – 1.4), γεγονός που υποδηλώνει μικρές απώλειες θερμότητας από τα απαέρια που διαφεύγουν από τις καμινάδες δικαιολογούν την υπεροχή της ρευστοποιημένης κλίνης έναντι της σταθερής.

## 2.2.2 Συμπεριφορά ανόργανης ύλης κατά την καύση

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

Κατά κανόνα, στις μονάδες μετατροπής βιομάζας σε ενέργεια, ξεχωρίζουν τρία διαφορετικά κλάσματα τέφρας: **(α)** η τέφρα του πυθμένα. Το κλάσμα αυτό παράγεται στην εσχάρα και στον κύριο θάλαμο καύσης, αναμιγνύεται συχνά με ορυκτά ξένα σώματα, τα οποία ενυπάρχουν στη βιομάζα, όπως άμμο, πέτρες και έδαφος ή με υλικό από την κλίνη, στην περίπτωση μονάδων καύσης ρευστοποιημένης κλίνης.

**(β)** η ιπτάμενη τέφρα από τον κυκλώνα. Λεπτά, κυρίως ανόργανα σωματίδια τέφρας, τα οποία παρασύρονται με το απαέριο και καθιζάνουν στη δευτερεύουσα ζώνη καύσης στο λέβητα και ειδικότερα σε συστήματα πολλαπλών κυκλώνων, οι οποίοι είναι

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

Τα κύρια στοιχεία τα οποία ευρίσκονται στην τέφρα είναι Ca, Si, Mg, K και P, ενώ άλλα δευτερεύουσας σημασίας στοιχεία είναι τα Al, Fe, Mn και Na. Τα στοιχεία στην τέφρα του πυθμένα και στην ιπτάμενη τέφρα του κυκλώνα είναι οξείδια, υδροξείδια, ανθρακικά άλατα ή θειικά άλατα. Η ποσότητα ανθρακικών αλάτων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διάρκεια, κατά την οποία η τέφρα ήταν εκτεθειμένη σε υγρή ατμόσφαιρα, πλούσια σε CO<sub>2</sub>, καθώς και από τη θερμοκρασία του κλιβάνου. Ένας ακόμα παράγοντας ο οποίος επηρεάζει το σχηματισμό ανθρακικών αλάτων, είναι η συγκέντρωση Ca και Mg στην τέφρα. Το στοιχειακό θείο, S, είναι σε μεγάλο βαθμό πτητικό και κατά συνέπεια συγκεντρώνεται στην ιπτάμενη τέφρα του κυκλώνα. Τα στοιχεία Ca, Mg, P, K, Na, Fe και Mn είναι ουσιαστικά θρεπτικά στοιχεία για τα φυτά. Λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης του θείου στην ανόργανη ύλη της βιομάζας, το στοιχείο αυτό μπορεί να αξιολογηθεί σαν ένα θρεπτικό στοιχείο.

Η τέφρα της βιομάζας περιέχει βαρέα μέταλλα, όπως Cu, Zn, Co, Mo, As, Ni, Cr, Pb, Cd, V και Hg. Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα τα οποία επηρεάζουν το περιβάλλον (Zn, Pb, Cd) περιέχονται στο κλάσμα της ιπτάμενης τέφρας, η οποία συγκρατείται στο φίλτρο και όχι στο κλάσμα της τέφρας του πυθμένα. Αυτό οφείλεται στον υψηλό βαθμό πτητικότητας των στοιχείων αυτών [10].

#### ➤ Επίδραση του καλίου

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

Όταν το κάλιο υγροποιηθεί σε ένα σωματίδιο ιπτάμενης τέφρας, σχηματίζει ένα σωματίδιο εμπλουτισμένο σε κάλιο, συνεπώς η θερμοκρασία τήξης και η κολλώδης υφή της επιφάνειας του θα εξαρτώνται από τους ρυθμούς υγροποίησης και διάχυσης του καλίου στον πυρήνα του σωματιδίου και θα είναι μικρότερες από αυτές των κόκκων SiO<sub>2</sub> που εξ αρχής βρίσκεται στο σωματίδιο [14].

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

### ➤ Επίδραση του νατρίου

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

### ➤ Επίδραση ασβεστίου και μαγνησίου

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

### ➤ Επίδραση του θείου

Γενικά, τα βιοκαύσιμα που είναι πλούσια σε θείο προκαλούν επικαθίσεις πλούσιες σε  $K_2SO_4$  και  $CaSO_4$ . Το θείο, όπως και τα αλκάλια εξεαerώνεται κατά την καύση και υγροποιείται, αφού αντιδράσει με τα αλκάλια και το χλώριο στα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας ή απευθείας πάνω στις επιφάνειες που είναι παράλληλες στο ρέον αέριο, σχηματίζοντας μία λευκή επίστρωση. Το θείο με τη μορφή του  $CaSO_4$  λειτουργεί ως σύνδεσμος μεταξύ των σωματιδίων που είναι προσκολλημένα στις σωληνώσεις των υπερθερμαντών. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι το θείο δεν αντιδρά με αλκάλια δεσμευμένα σε πυριτικές ενώσεις [14].

### ➤ Επίδραση του χλωρίου

Κατά τη διάρκεια της καύσης παράγονται κάποια αέρια, που περιέχουν χλώριο υπό μορφή χλωρικών αλκαλίων και υδροχλωρίου (HCl). Ιδιαίτερα σημαντική είναι η καταλυτική δράση του χλωρίου στην αεριοποίηση των αλκαλίων. Το χλώριο είναι από τα λίγα στοιχεία που αντιδρούν εύκολα με τις πυριτικές ενώσεις αλκαλίων. Η αντίδραση αυτή σχηματίζει αέριο χλωρικό αλκάλιο, το οποίο είναι συγχρόνως σταθερό και πτητικό, ενώ έχει την ιδιότητα να προκαλεί την υγροποίηση των αερίων που βρίσκονται μέσα στον καυστήρα. Η περιεκτικότητα του χλωρίου καθορίζει το ποσό των αλκαλίων που εξεαerώνονται και μέσω αυτών το βαθμό των εναποθέσεων. Για το λόγο αυτό, η περιεκτικότητα του χλωρίου και των αλκαλίων σε ένα καύσιμο είναι πολύ σημαντικοί παράγοντες στο σχηματισμό επικαθίσεων. Είναι συνηθισμένο, καύσιμα με μεγάλη περιεκτικότητα σε αλκάλια και μικρή σε χλώριο να προκαλούν λιγότερα προβλήματα επικαθίσεων, σε σύγκριση με καύσιμα μέσης συγκέντρωσης αλκαλίων και μεγαλύτερη σε χλώριο. Ο εμπλουτισμός της τέφρας σε χλώριο και θείο, καθώς και των παραγώγων τους (χλωρίδια, σουλφίδια και οξείδια), εμφανίζεται μεγαλύτερος στην ιπτάμενη τέφρα του φίλτρου. Μια σημαντική ποσότητα χλωρίου και θείου παραμένει στην αέρια φάση και εκπέμπεται με το ρέον αέριο, γεγονός που ενισχύει τη σημασία της σωστής λειτουργίας του φίλτρου [16].

➤ Επίδραση του πυριτίου, υπό μορφή διοξειδίου του πυριτίου

Το  $\text{SiO}_2$  σχηματίζει εύτηκτα μίγματα χαμηλής θερμοκρασίας τήξης, αντιδρώντας με ενώσεις αλκαλίων. Έτσι, ενώ το  $\text{SiO}_2$  ως ένωση τήκεται στους  $1700^\circ\text{C}$ , ως μίγμα 68%  $\text{SiO}_2$  και 32%  $\text{K}_2\text{O}$  τήκεται στους  $769^\circ\text{C}$ . Σημειώνεται ότι το ποσοστό των αλκαλίων που βρίσκονται στην τέφρα είναι της τάξης του 25 με 35%. Οι επικαθίσεις σε ρευστοποιημένες κλίνες σε θερμοκρασίες  $760^\circ\text{C}$ - $900^\circ\text{C}$  αποτελούνται κυρίως από αργιλοπυριτικές ενώσεις αλκαλίων [14].

➤ Επίδραση των βαρέων μετάλλων

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

Ο υδράργυρος (Hg) διαφεύγει εξ' ολοκλήρου με το ρέον αέριο, λόγω της υψηλής του πίεσης εξάερωσης (vapor pressure). Οι συγκεντρώσεις όμως Hg στα μη χημικά επεξεργασμένα βιοκαύσιμα είναι πολύ χαμηλές και συγκεκριμένα μεταξύ 0,01 και 0,1mg/kg [16].

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

Έχει αποδειχθεί ότι η θερμοκρασία αποτελεί την πιο σημαντική παράμετρο για τον καθορισμό της συμπεριφοράς των μετάλλων κατά την καύση της βιομάζας. Εκτός της θερμοκρασίας, το μέγεθος των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας, καθώς και η αέρια ατμόσφαιρα στη ζώνη καθίζησης παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο [16].

Η συγκέντρωση χρωμίου (Cr), χαλκού (Cu), νικελίου (Ni), αρσενικού (As), κοβαλτίου (Co), μολυβδαινίου (Mo) και βολφραμίου (W) στην τέφρα βιομάζας έχουν σημαντική περιβαλλοντική σπουδαιότητα [16].

Πολύ σημαντική για τη διεργασία της καύσης είναι η ανόργανη ύλη στη βιομάζα.

Η ύλη αυτή, συνεισφέρει σε μεγάλο βαθμό στις εκπομπές των καπνοδόχων, μειώνει τη μεταφορά θερμότητας στον κλίβανο, τροποποιεί τη ροή των αερίων και επικάθεται στις επιφάνειες του συστήματος καύσης. Οι εναποθέσεις τέφρας στους λέβητες κατά την καύση, επηρεάζουν την καθαρή αποδοτικότητα, μειώνουν την εναλλαγή θερμότητας του λέβητα και σταδιακά δημιουργούν διάφορα προβλήματα στη λειτουργία και συντήρηση των λεβήτων όπως έμφραξη, φθορά των σωληνώσεων καθώς και βλάβες στον εξοπλισμό. Τα προβλήματα αυτά σχετίζονται με την ποσότητα και τον τρόπο σύνδεσης των ανόργανων συστατικών της βιομάζας, τις συνθήκες καύσης (θερμότητα, χρόνο παραμονής) και τη γεωμετρία του συστήματος. Σε υψηλές ή και μέσες θερμοκρασίες καύσης η ύπαρξη πυριτίου και καλίου και η υψηλή περιεκτικότητα σε χλώριο είναι δυνατόν να προξενήσουν σοβαρά προβλήματα εναπόθεσης τέφρας.

Οι αιτίες των προβλημάτων αυτών είναι:

- ✓ Η αντίδραση των αλκαλίων με το πυρίτιο για το σχηματισμό πυριτικών αλκαλίων, τα οποία τήκονται ή μαλακώνουν σε χαμηλές θερμοκρασίες ακόμα και χαμηλότερα από 700°C.
- ✓ Η αντίδραση των αλκαλίων με το θείο για το σχηματισμό θεικών αλκαλίων

Ορισμένα συστατικά που σχηματίζουν τέφρα, περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες ασβεστίου παρά πυριτίου. Το ασβέστιο αντιδρά με το θείο για το σχηματισμό θεικών αλάτων που ευνοούν τη διατήρηση της λειτουργίας του λέβητα.

Ένας άλλος παράγοντας για το σχηματισμό εναποθέσεων είναι το χλώριο που διευκολύνει την κινητικότητα πολλών ανόργανων ενώσεων διευκολύνοντας τη μεταφορά των αλκαλίων από τις επιφάνειες των καυσίμων.

### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 3.1 Σύστημα Καύσης Παραγωγής Τεφρών.

##### 3.1.1 Αντιδραστήρας Ρευστοποιημένης Κλίνης

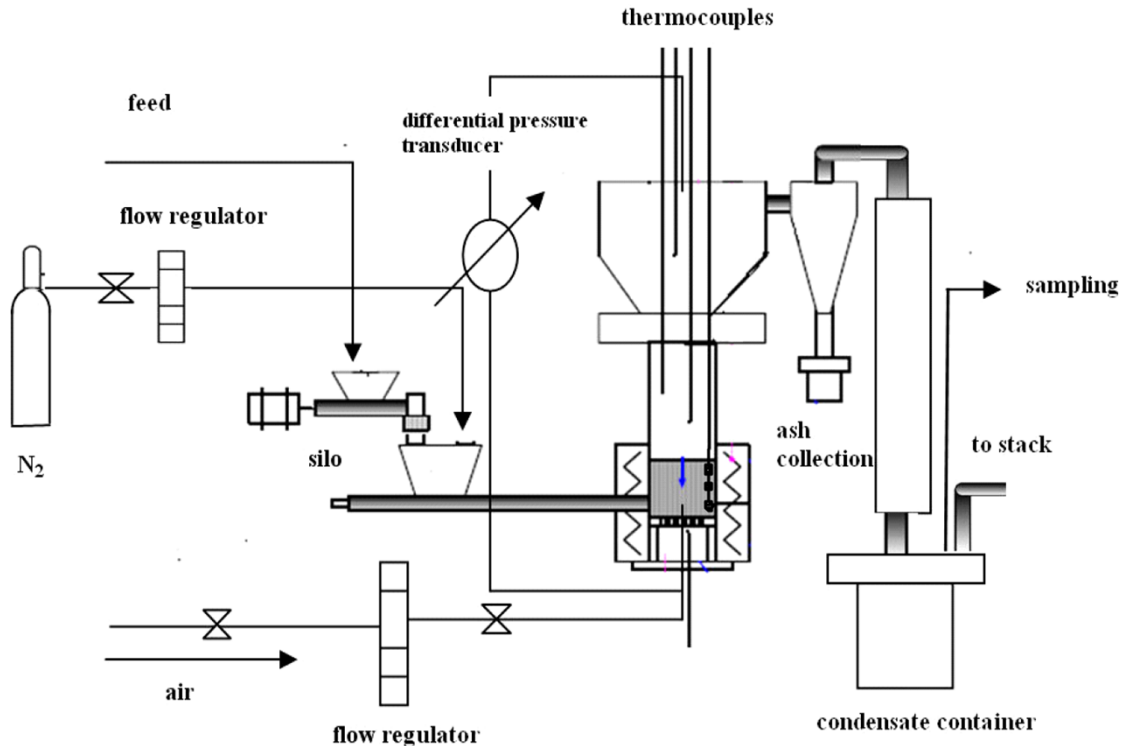
Ο αντιδραστήρας ο οποίος χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα πειραματική εργασία ανήκει στην κατηγορία αντιδραστήρων αναβράζουσας ρευστοποιημένης κλίνης, οι οποίοι εφαρμόζονται σε μονάδες καύσης με θερμική ισχύ εξόδου πάνω από 20 MWth. Το μέσο πλήρωσης που συνήθως είναι άμμος πυριτίου με μέση διάμετρο κόκκων 1 mm καταλαμβάνει τα χαμηλότερα τμήματα του αντιδραστήρα. Η πρωτοβάθμια ροή αέρα εισέρχεται μέσω ενός διανομέα από τη βάση του αντιδραστήρα με ταχύτητα που κυμαίνεται μεταξύ 1 m/sec – 2,5 m/sec και ρευστοποιεί την κλίνη. Η δευτεροβάθμια ροή αέρα εισάγεται από διάφορα οριζοντίως διατεταγμένα ακροφύσια που είναι τοποθετημένα σε υψηλότερα επίπεδα της ρευστοποιημένης κλίνης. Η εισαγωγή του αέρα καύσης από διαφορετικά επίπεδα της ρευστοποιημένης κλίνης διασφαλίζει μειωμένες εκπομπές σε NOx. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα είναι η ευελιξία του όσον αφορά το μέγεθος των σωματιδίων που μπορούν να δεχθεί και την περιεχόμενη υγρασία του. Ακόμη είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν μείγματα διαφορετικών ειδών βιομάζας.



**Εικόνα 3.1** Πειραματική διάταξη συστήματος ρευστοποιημένης κλίνης.

Η πειραματική διάταξη του συστήματος ρευστοποιημένης κλίνης του εργαστηρίου Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων αποτελείται από τα εξής μέρη (Διάγραμμα 3.1, Εικόνα 3.1):

- ❖ Το σύστημα τροφοδοσίας
- ❖ Τον αντιδραστήρα
- ❖ Σύστημα συλλογής της ιπτάμενης τέφρας
- ❖ Σύστημα καταγραφής αερίων εξόδου
- ❖ Σύστημα καταγραφής παραμέτρων



Διάγραμμα 3.1 Σύστημα ρευστοποιημένης κλίνης

Η τροφοδοσία του συστήματος επιτυγχάνεται μέσω δύο σιλό, τα οποία περιέχουν κοχλίες που περιστρέφονται από ηλεκτρικό κινητήρα και μειωτήρα.

Στο πρώτο σιλό γίνεται η αποθήκευση του καυσίμου στη βάση του οποίου βρίσκεται ο πρώτος ατέρμονας κοχλίας, ο οποίος καλείται δοσιμετρικός. Ο δοσιμετρικός κοχλίας τροφοδοτεί το δεύτερο σιλό με μικρά «πακέτα» καυσίμου μέσω κατακόρυφα τοποθετημένου σωλήνα διαμέτρου 2΄. Ακολούθως, στη βάση του δεύτερου σιλό υπάρχει ο τροφοδοτικός κοχλίας, ο οποίος τροφοδοτεί το καύσιμο μέσα στην κλίνη.

Η περιστροφή του κοχλία στο δεύτερο σιλό γίνεται πιο γρήγορα, για την αποφυγή της συγκέντρωσης καυσίμου και έτσι επιτυγχάνεται εξομάλυνση παροχής καυσίμου στην κλίνη. Η παροχή του καυσίμου καθορίζεται από την ταχύτητα περιστροφής του κινητήρα που δίνει κίνηση στον τροφοδοτικό κοχλία.

Στο δεύτερο σιλό διοχετεύεται μια μικρή ροή αζώτου, προκειμένου να αποφευχθεί αναστροφή της ροής των καυσαερίων. Ένα υδρόψυκτο στεφάνι τοποθετήθηκε γύρω από το σωλήνα που καλύπτει τον κοχλία τροφοδοσίας, για να αποτρέψει την καύση των καυσίμων στο εσωτερικό του σωλήνα, πριν από την είσοδο τους στον καυστήρα. Οι κοχλίες τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκαν αποτελούνται από ανοξείδωτο χάλυβα.

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

Ο πυρήνας του αντιδραστήρα αποτελείται από ένα κύλινδρο από ανοξείδωτο ατσάλι, διαμέτρου 7 εκατοστών και ύψους 160 εκατοστών, καθώς και από έναν δεύτερο κύλινδρο, ο οποίος ολισθαίνει εσωτερικά από τη βάση του πυρήνα. Στο πάνω μέρος

του κυλίνδρου αυτού τοποθετείται μια πορώδης πλάκα από χαλαζία, η οποία συγκρατεί το αδρανές υλικό στο κέντρο περίπου του πυρήνα, ενώ επιτρέπει στον αέρα, ο οποίος εισέρχεται από τη βάση του 2ου κυλίνδρου, να περνάει και να προκαλεί τη ρευστοποίηση του αδρανούς υλικού. Ο χώρος πάνω από την κλίνη του αδρανούς υλικού ονομάζεται freeboard (ελεύθερο όριο), και μέσα σε αυτόν επιτυγχάνεται η μείωση της ταχύτητας του καυσαερίου και ο περιορισμός της απομάκρυνσης του υλικού της κλίνης λόγω συμπαρασυρμού. Η θέρμανση του αντιδραστήρα γίνεται μέσω ηλεκτρικών αντιστάσεων, οι οποίες είναι τοποθετημένες γύρω από τον πυρήνα. Ο πυρήνας με τις αντιστάσεις μονώνεται θερμικά από κεραμικό υλικό, ενώ οι σωληνώσεις που οδηγούν τα απαέρια εκτός αντιδραστήρα καλύπτονται με κεραμοβάμβακα.

Ο έλεγχος της θερμοκρασίας πραγματοποιείται μέσω ενός ρυθμιστή θερμοκρασιών με 6 θερμοστοιχεία Ni/Cr-Ni, τύπου K, εσωτερικά του πυρήνα του αντιδραστήρα και μέσω ενός ενσωματωμένου στις αντιστάσεις θερμοστοιχείου. Τα ύψη των θερμοστοιχείων, με απόσταση μετρούμενη από τον διασκορπιστή, είναι 3cm, 8cm, 15cm, 25cm, 45cm και τέλος το υψηλότερο θερμοστοιχείο ορίζεται σε ύψος 25cm κάτω από το ανώτατο όριο του μέσου κωνικού τμήματος του αντιδραστήρα[3].

### 3.1.2 Καθορισμός Συνθηκών Λειτουργίας Καύσης

Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί η ρευστοποιημένη κλίνη, θα πρέπει να καθοριστούν κάποιοι παράμετροι. Οι παράμετροι αυτοί έχουν να κάνουν τόσο με τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα, όσο και με χαρακτηριστικά του αδρανούς και του καυσίμου που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν. Οι συνθήκες που αφορούν τη λειτουργία καύσης είναι:

1. Η θερμοκρασία λειτουργίας του
2. Η ελάχιστη ταχύτητα του εισαγόμενου αέρα (ώστε να επιτυγχάνεται ρευστοποίηση του αδρανούς)
3. Ο ρυθμός του εισαγόμενου αέρα
4. Η ποσότητα του εισαγόμενου αέρα
5. Ο χρόνος παραμονής του καυσίμου στη κλίνη

Ως θερμοκρασία λειτουργίας της κλίνης επιλέχθηκε αυτή των 810-860°C. Αυτή η περιοχή τιμών αντιπροσωπεύει τη θερμοκρασία υπό την οποία λειτουργούν οι καυστήρες ρευστοποιημένης κλίνης, ενώ ταυτόχρονα είναι δυνατή η μελέτη της επίδρασης που ασκεί αυτή, στην ορυκτολογία και τη χημεία της ιπτάμενης τέφρας που προκύπτει, καθώς και στη τάση του καυσίμου να προκαλεί επικαθίσεις, επισκωριώσεις και συσσωματώματα [1].

Η ροή καυσίμου ρυθμιζόταν σε 0.6, 0.72 ή 0.84 kg/h, ενώ ο λόγος περίσσειας αέρα ( $\lambda$ ) κυμαινόταν μεταξύ των τιμών 1.3 και 1.7.

### 3.1.3 Πειραματική Διαδικασία

Η παρούσα πειραματική διαδικασία έλαβε χώρο στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης με την χρησιμοποίηση της εργαστηριακής συσκευής ρευστοποιημένης κλίνης.

Τα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη ήταν το πυρηνόξυλο (Εταιρεία Μύλοι Κρήτης), κρεατάλευρο (Meat and bone Meal) και λυματολάσπη (χοιροστασίου) από την εταιρεία Creta Farm.

Τα κρεατάλευρα, παράγονται μετά από βρασμό υπό πίεση του σώματος ή μερών του σώματος χερσαίων ζώων, αφαίρεση του μεγαλύτερου μέρους του περιεχόμενου λίπους, αφυδάτωση και άλεση. Όλα τα υποπροϊόντα οδηγούνται σε ένα κατάλληλο διαμορφωμένο κλίβανο, όπου αφυδατώνονται και θερμαίνονται για 20 λεπτά σε θερμοκρασία 133°C. Η πίεση που επικρατεί είναι 3 bar. Με το πέρας της διεργασίας αυτής διαχωρίζεται το λίπος από το κρεατάλευρο και ακολουθεί η άλεση του κρεατάλευρου ώστε να πάρει τη μορφή σκόνης. Για τη λυματολάσπη δεν υπάρχει κάποια ιδιαίτερη επεξεργασία. Η πρωτοβάθμια λάσπη αποτελείται από όλα εκείνα τα στερεά (οργανικά κατά το μεγαλύτερο μέρος) που διαχωρίζονται από το υγρό των αποβλήτων του χοιροστασίου πριν από οποιαδήποτε άλλη φυσικοχημική επεξεργασία. Ο διαχωρισμός γίνεται με φυγοκεντρικούς διαχωριστές (decanters). Η δευτεροβάθμια λάσπη είναι αυτή που προκύπτει από το διαχωρισμό της περίσσειας βιομάζας του βιολογικού με τη χρήση φιλτρόπρεσσας. Στην πειραματική διαδικασία ως καύσιμο χρησιμοποιήθηκε η πρωτοβάθμια λάσπη.

Τα δείγματα αρχικά προξηράνθηκαν με φυσικές μεθόδους (ήλιος), λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε υγρασία και έπειτα ξηράνθηκαν σε φούρνο (Εικόνα 3.2α) στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων σε θερμοκρασία από 80-100 °C, έπειτα χρησιμοποιήθηκε μαχαιρόμυλος (Pulverisette 15 της εταιρίας FRITSCH) (Εικόνα 3.2β) για την άλεση του πυρηνόξυλου και κατόπιν πραγματοποιήθηκε κοσκίνηση με τη χρήση συσκευής δονούμενων κοσκίνων (Analysette 3 PRO της εταιρείας FRITSCH) (Εικόνα 3.2γ), προκειμένου να αποκτήσουν τα υλικά κοκκομετρία +850-2800μm. Για τη λάσπη χρησιμοποιήθηκε σιαγωνοτός σπαστήρας (Pulverisette 1 της εταιρίας FRITSCH) (Εικόνα 3.2δ), σφαιρόμυλος (ball mill της εταιρίας SEPOR INC) (Εικόνα 3.2ε) και δονούμενα κόσκινα. Στο κρεατάλευρο χρησιμοποιήθηκε μόνο κοσκίνηση. Η κοκκομετρία των δειγμάτων προσδιορίστηκε με βάση την συμπεριφορά τους σε πειραματική βαθμονόμηση στη ρευστοποιημένη κλίνη [3].



α) Φούρνος ξήρανσης



β) Μαχαιρόμυλος



γ) Δονούμενα κόσκινα



δ) Σιαγωνοτός σπαστήρας



ε) Σφαιρόμυλος (ball mill)

**Εικόνα 3.2** Όργανα προετοιμασίας δειγμάτων.

Κατά την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας, πραγματοποιείται το άδειασμα του αντιδραστήρα και των σιλό, η αφαίρεση και ο καθαρισμός του διασκορπιστή, καθώς και ο καθαρισμός του δοχείου της τέφρας, προκειμένου να διασφαλιστεί η καθαρότητα των παραγόμενων τεφρών. Εν συνεχεία γίνεται προσεκτικός καθαρισμός του αντιδραστήρα με πεπιεσμένο αέρα που διοχετεύεται από το πάνω μέρος του κωνικού τμήματος και από τη μέση του κυλινδρικού τμήματος του αντιδραστήρα. Κατόπιν, ελέγχονται τα θερμοστοιχεία ώστε να βρίσκονται στις προκαθορισμένες θέσεις και γίνεται το κλείσιμο και η συναρμολόγηση του αντιδραστήρα.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται η προθέρμανση της κλίνης με κατάλληλη ρύθμιση των ηλεκτρικών αντιστάσεων και κατόπιν ξεκινάει η τροφοδοσία του καυσίμου. Η παροχή του καυσίμου στην κλίνη ρυθμίζεται μέσω inverter που ελέγχει τον κινητήρα του τροφοδοτικού κοχλία. Παράλληλα με την τροφοδοσία του καυσίμου, τροφοδοτείται το δεύτερο σιλό με αέριο άζωτο. Μετά τη συμπλήρωση 15 λεπτών από την έναρξη του πειράματος, η λειτουργία του καυστήρα θεωρείται ότι βρίσκεται σε σταθερή κατάσταση (steady state) και γίνονται μόνο μικρές ρυθμίσεις στην παροχή αέρα, όταν παρατηρούνται κάποιες αυξομειώσεις. Η παροχή του καυσίμου διατηρείται σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Με τη συμπλήρωση της προβλεπόμενης διάρκειας πειράματος, διακόπτεται η παροχή καυσίμου και αρχίζει η ψύξη της κλίνης, μέσω της παροχής αέρα που συντηρεί τη ρευστοποίηση. Μόλις η κλίνη αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου, περίπου 18 ώρες αργότερα, αφαιρείται η βάση του αντιδραστήρα, αποσπώντας τον εσωτερικό κύλινδρο του πυρήνα και το αδρανές συλλέγεται σε σακούλα. Ακολουθεί ζύγιση του αδρανούς, προκειμένου να διασφαλιστεί ότι όλη η ποσότητά του παρέμενε στον αντιδραστήρα και λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος για αναλύσεις. Τέλος, αφαιρείται η τέφρα από το δοχείο συλλογής του κυκλώνα, ζυγίζεται και τοποθετείται σε σακουλάκια για περαιτέρω εργαστηριακή ανάλυση [5].

## 3.2 Ποιοτικές και Ποσοτικές Αναλύσεις

### 3.2.1 Κοκκομετρική Ανάλυση

Η μέθοδος των ακτινών Laser παρέχει με καλή ακρίβεια τη δυνατότητα προσδιορίσους του μεγέθους των κόκκων αρκετά μικρής διαμέτρου έως και  $0,1\mu\text{m}$  και επιπλέον απαλλάσσει από τη χρήση κοσκίνων μικρής διαμέτρου.

Για την μέτρηση των προϊόντων ταξινόμησης των υλικών χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής Mastersizer S της Malvern (εικόνα 3.3) με ισχύς 2mW He/Ne laser.

Η αρχή λειτουργίας του οργάνου αυτού βασίζεται στην εκτροπή των ακτινών Laser, όταν αυτές προσπίπτουν σε κόκκους. Η γωνία εκτροπής εξαρτάται από το μέγεθος του κόκκου και συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερο το μέγεθος, τόσο μικρότερη η γωνία και αντίστροφα. Κάθε δείγμα ξεχωριστά προστίθενται σε μια δεξαμενή (μονάδα διασποράς δείγματος) με νερό, η οποία συνδέεται με την κυψελίδα μμέτρησης (κελί ροής). Ο πολφός με τη βοήθεια μίας αντλίας κυκλοφορεί συνεχώς μεταξύ της δεξαμενής και της κυψελίδας. Οι ακτίνες οδηγούνται πάνω στη κυψελίδα, διέρχονται από τον πολφό και συγκεντρώνονται στους ανιχνευτές του οργάνου με τη βοήθεια φακών εστίασης. Ειδικό πρόγραμμα, με δεδομένες τις γωνίες εκτροπής των ακτινών από τους κόκκους και τις τιμές ορισμένων οπτικών ιδιοτήτων των στερεών και του μέσου διασποράς, υπολογίζει την κατανομή όγκου κατά μέγεθος του υλικού.

Σε ποτήρι ζέσεως αραιώνεται μικρή ποσότητα δείγματος με νερό και το ποτήρι τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων. Στη συνέχεια γίνεται ευθυγράμμιση της ακτίνας Laser, μετρείται το υπόστρωμα (background) και στη συνέχεια αποχύνεται το δείγμα στη δεξαμενή του νερού. Ακολουθεί η μέτρηση και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Το φύλλο των αποτελεσμάτων περιλαμβάνει το ποσοστό όγκου του υλικού το οποίο βρίσκεται σε κάθε εύρος μεγέθους κόκκων καθώς και το αθροιστικό ποσοστό του κάθε μεγέθους αυτού.

Τα στοιχεία που προκύπτουν από τις μετρήσεις του αναλυτή Laser παρουσιάζονται γραφικά σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα. Οι καμπύλες περιγράφουν τις κατανομές και την αθροιστική καμπύλη επί τοις εκατό κατά όγκο (% κ.ο.) των θεωρητικά συκρατούμενων και διερχόμενων κόκκων από συγκεκριμένα εύρη διαμέτρων.



Εικόνα 3.3 Ο κοκκομετρικός αναλυτής Mastersizer S της Malvern.

### 3.2.2 Προσεγγιστική Ανάλυση

Ένας πιο τυπικός τρόπος κατηγοριοποίησης της οργανικής σύστασης της βιομάζας είναι η λεγόμενη προσεγγιστική ανάλυση: ο διαχωρισμός της σύστασης της βιομάζας σε υγρασία, πτητικά, μόνιμο άνθρακα και τέφρα. Η προσεγγιστική ανάλυση δίνεται συνήθως επί ξηρού και μετράται σε εργαστήριο με χρήση των σχετικών Ευρωπαϊκών προτύπων (EN 15148 για τα πτητικά, EN 14775 για τέφρα και υγρασία EN 14774).

#### ➤ Προσδιορισμός υγρασίας:

Η περιεκτικότητα σε υγρασία της βιομάζας είναι η ποσότητα νερού στο υλικό, εκφρασμένη ως ποσοστό στο βάρος του υλικού. Το βάρος μπορεί να εκφραστεί σε υγρή βάση, σε ξηρή βάση και σε ξηρή-και- απαλλαγμένη τέφρας βάση.

Σύμφωνα με τα πρότυπα BS EN 14774, η περιεκτικότητα σε υγρασία προσδιορίστηκε πειραματικά ξηραίνοντας αντιπροσωπευτικό δείγμα 2g σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 0,1mg ( $m_1$ ) στους 100-105°C σε ατμοσφαιρική πίεση και στη συνέχεια ξανά ζυγίστηκε ( $m_2$ ). Η διαδικασία επαναλαμβάνεται, μέχρι 2 διαδοχικές τιμές να έχουν διαφορά βάρους μικρότερη των 0,2mg.

Η υγρασία υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\text{Υγρασία \%} = [(m_1 - m_2) / m_1] * 100 \quad (3.2\alpha)$$

Όπου:  $m_1$  = αρχικό βάρος του δείγματος σε g

$m_2$  = τελικό βάρος του δείγματος μετά την ξήρανση σε g

#### ➤ Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα:

Ως μόνιμος άνθρακας χαρακτηρίζεται το υλικό που παραμένει μετά την απομάκρυνση της υγρασίας, των πτητικών συστατικών και της τέφρας.

Το ποσοστό επί τις εκατό του μόνιμου άνθρακα δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\text{Μόνιμος Άνθρακας \%} = 100 - (\text{πτητικά ξηρού γαιάνθρακα})\% - (\text{τέφρα ξηρού γαιάνθρακα})\% \quad (3.2\beta)$$

#### ➤ Προσδιορισμός τέφρας:

Ο όρος τέφρα χρησιμοποιείται για την περιγραφή των ανόργανων συστατικών ενός καυσίμου.

Βάσει του σχετικού προτύπου EN 14775 ο προσδιορισμός της τέφρας πραγματοποιείται σε δείγματα τα οποία καίγονται σε θερμοκρασία 550°C. Μετά την καύση τα δείγματα αφήνονται να φτάσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και εν συνεχεία ζυγίζονται στον αναλυτικό ζυγό. Ο προσδιορισμός της τέφρας υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\text{Τέφρα \%} = (\text{υπόλειμμα καύσης}) / (\text{αρχικό βάρος}) \quad (3.2\gamma)$$

Ο προσδιορισμός των τεφρών των δειγμάτων σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του οργάνου ICP – MS τύπου 7500 cx της εταιρίας

Agilent Technologies, στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος.

### 3.2.3 Ορυκτολογική Ανάλυση

Η ορυκτολογική ανάλυση των τεφρών πραγματοποιήθηκε με χρήση του περιθλασιμέτρου D-8 Advance της εταιρείας Bruker (Εικόνα 3.4) στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων με πηγή ακτίνων – X CuKα και καταμέτρηση LynxEye με φίλτρο Ni. Οι συνθήκες μελέτης ήταν: από 4-70° ,με βήμα 0.02° /0.2sec, τάση ρεύματος 35KV και ένταση ρεύματος 35mA. Η περιθλασιμετρία ακτίνων X, είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος προσδιορισμού των κρυσταλλικών φάσεων των ορυκτών του δείγματος.



**Εικόνα 3.4** Περιθλασιμέτρου D – 8 Advance, της εταιρίας Bruker.

Το φαινόμενο της περίθλασης ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους οφείλεται στην αλληλεπίδραση τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων, που έχει σαν αποτέλεσμα τη σκέδαση των ακτίνων-X. Η ικανότητα ενός ατόμου να σκεδαννύει ακτίνες-X είναι, μεταξύ άλλων, ανάλογη προς τον αριθμό των ηλεκτρονίων του. Το φαινόμενο αυτό ερμήνευσε ο Bragg, σύμφωνα με τον οποίο περίθλαση είναι η ανάκλαση των ακτίνων -X, οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία στα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου.

Σύμφωνα με τον Bragg ισχύει:

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

(3.1)

- όπου:
- $\lambda$ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,
  - $d$ : η απόσταση των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλογραφική διεύθυνση,
  - $\theta$ : η γωνία περίθλασης (ή γωνία Bragg),
  - $n$ : ένας ακέραιος που δείχνει την τάξη της περιθλώμενης ακτινοβολίας.

Η γωνία μεταξύ αρχικής και περιθλασμένης δέσμης ( $2\theta$ ) δίνει την ανάκλαση με τη μέγιστη ένταση και αποκαλείται γωνία Bragg.

Με τη μέθοδο του περιθλασιμέτρου ακτίνων-X είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-X που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.

Η προετοιμασία των δειγμάτων περιέλαβε τη λειοτρίβηση κάθε τέφρας σε αχάτη και τοποθέτηση της σκόνης του δείγματος στην κοιλότητα κατάλληλου πλαστικού υποδοχέα επιφάνειας μερικών cm, δημιουργώντας λεία και επίπεδη επιφάνεια. Ο υποδοχέας τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου, ο οποίος βρισκόταν σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διέγραφε ο απαριθμητής ακτίνων X. Ο απαριθμητής περιστρεφόταν με σταθερή γωνιακή ταχύτητα  $2\theta/\text{min}$  και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα  $\theta/\text{min}$ , ούτως ώστε, ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος, όπως και το σημείο εξόδου των ακτίνων X.

Με εφαρμογή της εξίσωσης του Bragg για σταθερό μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (μονοχρωματική ακτινοβολία) και μετρούμενη γωνία  $\theta$ , προσδιορίστηκαν οι αποστάσεις  $d$  που χαρακτήριζαν τα πλεγματικά επίπεδα στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι ανακλάσεις. Με τη βοήθεια βιβλιογραφικών πινάκων αναφοράς και χρήση του λογισμικού EVA programme, έγινε αντιστοίχιση των  $d$  στα κατάλληλα ορυκτά κι έτσι προσδιορίστηκαν τα ορυκτά που αποτελούσαν τις κρυσταλλικές φάσεις σε κάθε τέφρα.

### 3.2.4 Χημική Ανάλυση

#### ➤ Ατομική Απορρόφηση:

Με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του πυριτίου (Si) στις τέφρες. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση του φασματόμετρου τύπου AAnalyst 100, της εταιρίας Perkin Elmer (Εικόνα 3.5), στο εργαστήριο Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.



**Εικόνα 3.5** Φασματόμετρο τύπου AAnalyst 100 της εταιρίας Perkin Elmer.

Η λειτουργία του φασματόμετρου βασίζεται στην μέθοδο φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης, μιας οπτικής μεθόδου ενόργανης ανάλυσης. Συγκεκριμένα, όταν τα άτομα ενός μεταλλοειδούς, τα οποία βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση, εκτεθούν σε ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος, απορροφούν μέρος αυτής και κατ' αυτό τον τρόπο παρέχεται στα ηλεκτρόνια του ατόμου η απαραίτητα ενέργεια για να μεταβούν σε υψηλότερες ενεργειακά στάθμες, σε σχέση με αυτές που βρίσκονταν, να περάσουν δηλαδή από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μια διεγερμένη.

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων του Si απαιτείται η διαλυτοποίηση των τεφρών καθώς το φασματόμετρο μετράει υγρά διαλύματα. Ποσότητα από κάθε τέφρα, της τάξης 0,1g περίπου, τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο από λευκόχρυσο μαζί με την πενταπλάσια ποσότητα (0,5g) συντηκτικού (τετραβορικό λίθιο). Τα χωνευτήρια τοποθετήθηκαν στο φούρνο σε θερμοκρασία 937°C, για περίπου 20 λεπτά. Το υλικό λόγω του συντηκτικού μετατράπηκε από σκόνη σε υαλώδες τήγμα ευδιάλυτο σε αραιά οξέα. Έπειτα κάθε χωνευτήριο τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως τα οποία μαζί με την προσθήκη μικρής ποσότητας HNO<sub>3</sub> οδηγήθηκαν σε οριζόντιο αναταράκτη, όπου ακολούθησε ανάδευση για περίπου μια ώρα, έως ότου τα τήγματα διαλυτοποιήθηκαν

πλήρως. Τα διαυγή πλέον διαλύματα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες και αραιώθηκαν μέχρι τα 100mL με προσθήκη απιονισμένου νερού. Τα διαλύματα οδηγήθηκαν στο φασματοόμετρο για τη διεξαγωγή των μετρήσεων αφού πρωτίστως είχε πραγματοποιηθεί η προετοιμασία μιας σειράς διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης (πρότυπα): 1ppm και 10ppm. Στις παρόν μετρήσεις πέρα από τα παραπάνω πρότυπα χρησιμοποιήθηκε και το πρότυπο δείγμα αναφοράς 1633α.

Με την έναρξη της διαδικασίας, η πηγή παρείχε ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος, η οποία διερχόταν μέσα από τη φλόγα (διαδρομή δείγματος), αλλά και έξω από αυτή (διαδρομή αναφοράς) με τη βοήθεια τεμαχιστή δέσμης.

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

### ➤ Χρωματομετρικός Προσδιορισμός Φωσφόρου:

Ο προσδιορισμός του φωσφόρου που περιέχονταν στις τέφρες πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου ορατού υπεριώδους τύπου DR/4000 U, της εταιρίας Hach (Εικόνα 3.6), στο εργαστήριο Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.



**Εικόνα 3.6** Φασματοφωτόμετρο ορατού υπεριώδους τύπου DR/4000 U, της εταιρίας Hach.

Ο φώσφορος προσδιορίστηκε με το σχηματισμό ενός κίτρινου συμπλόκου, του μολυβδοβαναδοφωσφορικού οξέος, το οποίο απορροφά ακτινοβολία μήκους κύματος 460nm.

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων απαιτήθηκε αρχικά η παρασκευή 5 πρότυπων διαλυμάτων από διάλυμα φωσφορικών γνωστής συγκέντρωσης: 0mL, 1mL, 3mL, 5mL, και 10mL. Κάθε διάλυμα μεταφέρθηκε σε ογκομετρικές φιάλες των 50mL στις προστέθηκε ποσότητα 2,5 mL πυκνού  $\text{HNO}_3$ , 5ml βαναδικού αμμωνίου και 10ml μολυβδαινικού αμμωνίου. Στη συνέχεια κάθε φιάλη αραιώθηκε μέχρι τα 50mL με την προσθήκη απιονισμένου νερού, παρέμεινε σε ηρεμία για 10 λεπτά και ακολούθησε η μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο.

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

➤ **Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP – MS):**

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

Η φασματομετρία μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) είναι η σύζευξη δύο τεχνικών. Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι μια πηγή ιόντων για την ανόργανη φασματομετρία μάζας (Inorganic Mass Spectrometry). Με την υψηλή θερμοκρασία που παρέχει στην περιοχή του διασπά πλήρως τις ενώσεις του δείγματος στα άτομά τους και προσφέρει ικανοποιητικό ιονισμό των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Έτσι σχεδόν όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα μπορούν να προσδιοριστούν με την τεχνική ICP-MS. Με όρια ανίχνευσης 0,01-1ng/mL, η τεχνική εφαρμόζεται επιτυχώς στους τομείς της γεωχημικής έρευνας, του περιβάλλοντος, της πυρηνικής χημείας κ.α.

Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι ένας ειδικός τύπος πλάσματος που τροφοδοτείται με ισχύ από μια γεννήτρια ραδιοσυχνότητας εξ επαγωγής. Τα αέρια που χρησιμοποιούνται είναι το αργό, ήλιο και αέρας. Τα πιο διαδεδομένα είναι το αργό και ακολουθεί το ήλιο, διότι παρουσιάζουν καλύτερα χαρακτηριστικά για ατομοποίηση, ιονισμό και διέγερση του προσδιοριζόμενου στοιχείου και επιπλέον είναι ευρύτατα διαθέσιμα στο εμπόριο.

Για την ανάλυση των τεφρών από το όργανο ICP απαιτείται αρχικά η διαλυτοποίηση τους σύμφωνα με την μέθοδο EPA 3051a καθώς η μέτρηση γίνεται σε υγρά δείγματα. Η διαδικασία της διαλυτοποίησης έγινε ως εξής: αντιπροσωπευτική ποσότητα 0,2g από κάθε τέφρα αναμείχθηκε με 9mL  $HNO_3$  69% μέσα σε οβίδα η οποία εν συνεχεία τοποθετήθηκε σε χωνευτή μικροκυμάτων τύπου Multiwave 3000, της εταιρίας Anton Paar. Στο χωνευτή εφαρμόστηκε αύξηση της πίεσης και της θερμοκρασίας και το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την ακτινοβολία των μικροκυμάτων προκάλεσε αύξηση της ταχύτητας θερμικής αποσύνθεσης του δείγματος και της διαλυτοποίησης των βαρέων μετάλλων στο διάλυμα. Το διάλυμα που προέκυψε αραιώθηκε μέχρι τα 45mL με την προσθήκη  $NaNO_3$ . Τα διαλύματα αφέθηκαν σε ηρεμία, έως ότου καθιζάνουν τα αιωρούμενα στερεά που δε διαλυτοποιήθηκαν και ακολούθησε διήθησή τους, για μέτρηση των προς προσδιορισμό στοιχείων στο υπερκείμενο διάλυμα από το όργανο ICP – MS.

Το διάλυμα του δείγματος εισήχθη με αντλία στον εκνεφωτή, όπου νεφοποιείθηκε, σχηματίζοντας ένα λεπτό αερόλυμα (aerosol). Το αερόλυμα θερμάνθηκε επαγωγικά σε υψηλή θερμοκρασία (6000-10000 K) πλάσματος αργού (Ar), το οποίο διασπά και ιονίζει το δείγμα για να παράγει ένα νέφος θετικά φορτισμένων ιόντων. Τα ιόντα του δείγματος εκχυλίστηκαν από το πλάσμα σε ένα σύστημα κενού που περιείχε ένα τετραπολικό αναλυτή ή μάζα φίλτρου. Τα ιόντα που δημιουργήθηκαν στην περιοχή του πλάσματος οδηγήθηκαν στη συνέχεια στον αναλυτή μάζας, όπου διαχωρίστηκαν και ταξινομήθηκαν με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο m/z. Έτσι, προέκυψε ένα φάσμα

μάζας, που ουσιαστικά ήταν η καταγραφή του πλήθους των ιόντων που αντιστοιχούσαν σε κάθε τιμή  $m/z$ . Έπειτα, ο ανιχνευτής ιόντων, ο οποίος ανιχνεύει εντάσεις ρεύματος μικρότερες από  $10^{-15}$  A, μέσα από μια σειρά διαφόρων διεργασιών πολλαπλασίασε το σήμα αυτό, ώστε να μπορέσει να καταγράψει από τον επεξεργαστή σήματος. Ο ρυθμός καταμέτρησης που λαμβάνεται για ένα συγκεκριμένο ιόν συγκρίνεται με την καμπύλη βαθμονόμησης για να δώσει τη συγκέντρωση του εν λόγω στοιχείου στο δείγμα (Agilent 7500 series ICP-MS, Hardware Manual).

Το όριο ανίχνευσης υπολογίστηκε από τη μέση τιμή του τυφλού, την τυπική απόκλιση του τυφλού και κάποιον παράγοντα εμπιστοσύνης. Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει το όριο ανίχνευσης είναι και η ακρίβεια του οργάνου.

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 4.1 Χημικές Αναλύσεις Αρχικών Δειγμάτων

#### 4.1.1 Προσεγγιστική Ανάλυση

**Πίνακας 4.1** Προσεγγιστική ανάλυση δειγμάτων (% επί ξηρού)

ΔΕΙΓΜΑ	Υγρασία	Πτητικά	Μόνιμος Άνθρακας	Τέφρα
Λυμ/λάσπη CF	11.1	60.9	11.7	27.4
Ζωικά Απόβλητα CF	2.0	58.7	9.3	32.0
Πυρηνόξυλο	5.3	73.6	19.3	7.1

Από την προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων που μελετήθηκαν στον Πίνακα 4.1, παρατηρείται ότι το πυρηνόξυλο εμφανίζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πτητικά και μόνιμο άνθρακα και μικρότερο ποσοστό τέφρας σε σύγκριση με τα άλλα δυο είδη καυσίμων. Η υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά του πυρηνόξυλου, το καθιστά καύσιμο με υψηλή αντιδραστικότητα.

#### 4.1.2 Στοιχειακή Ανάλυση και Θερμογόνος Δύναμη

**Πίνακας 4.2** Στοιχειακή ανάλυση και θερμογόνος δύναμη δειγμάτων (επί ξηρού %)

ΔΕΙΓΜΑ	C	H	N	S	O	Cl	Τέφρα	ΑΘΔ* (MJ/kg)
Λυμ/λάσπη CF	43.3	6.5	4.3	1.15	17.3	0.08	27.4	18.0
Ζωικά Απόβλητα CF	35.0	5.2	8.7	0.51	18.6	0.01	32.0	15.6
Πυρηνόξυλο	49.7	6.6	2.0	0.33	34.2	0.06	7.1	20.8

\*Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη

Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη του πυρηνόξυλου όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.2, οφείλεται στην αυξημένη ποσότητα πτητικών, τη χαμηλή ποσότητα τέφρας, καθώς επίσης στον υψηλό στοιχειακό άνθρακα (C) και υδρογόνο (H). Τα ζωικά απόβλητα παρουσιάζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση σε N σε σύγκριση με τα άλλα καύσιμα, επομένως και δυνητικά περισσότερες εκπεμπόμενες ποσότητες οξειδίων αζώτου στην περίπτωση της καύσης.

Οι περιεκτικότητες σε θείο και χλώριο των δειγμάτων, οι οποίες σχετίζονται με τις εκπομπές, τη ρύπανση και τη διάβρωση στους λέβητες, είναι χαμηλές.

Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη της λυμ/λάσπης είναι 3-4 βαθμούς μεγαλύτερη από αυτή που αναφέρεται στη βιβλιογραφία [3].

## 4.1.3 Ορυκτολογική και Χημική Ανάλυση Τεφρών

**Πίνακας 4.3** Ορυκτολογική Ανάλυση των Τεφρών (550°C)

Ορυκτολογικές Φάσεις	Λυμ/λάσπη CF	Ζωικά Απόβλητα CF	Πυρηνόζυλο
Χαλαζίας $\text{SiO}_2$	++		++
Ασβεστίτης $\text{CaCO}_3$	+++	+	++
Ανυδρίτης $\text{CaSO}_4$	++	+	+
Γουιτλοκίτης μαγνησιούχος $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$	++		
Περίκλαστο $\text{MgO}$	+		+
Αιματίτης $\text{Fe}_2\text{O}_3$	+		+
Φαιρχιλντίτης $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$			+++
Ροδολικοΐτη $\text{FePO}_4$	++	+	
Υδροξυαπατίτης $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	+	+++	++
Φωσφορικό νάτριο ασβεστίου $\text{NaCaPO}_4$		++	
Δολομίτης $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$			++
Μικροκλινή $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$			+
Νταυζονίτης $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$			+
Συλβίτης $\text{KCl}$	+	+	+
Αρκανίτης $\text{K}_2\text{SO}_4$			++

Τα αποτελέσματα της κατανομής των στοιχείων της τέφρας στις διάφορες ορυκτολογικές φάσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.

Η κατανομή του πυριτίου στην τέφρα της λυμ/λάσπης CF βρίσκεται με τη μορφή ου χαλαζία, που αποτελεί σταθερή μορφή ως προς τη θερμοκρασία καύσης της τέφρας, με υψηλό σημείο τήξεως. Το ασβέστιο κυριαρχεί στις μορφές του ασβεστίτη, ανυδρίτη και του γουιτλοκίτη μαγνησίου, ενώ στην τελευταία μορφή ορυκτού και στο ροδολικοΐτη αντικατοπτρίζεται και ένα μέρος της υψηλής περιεκτικότητας σε φώσφορο.

Υψηλά ποσοστά ασβεστίου παρατηρούνται πέραν της λυμ/λάσπης CF και στα ζωικά απόβλητα CF. Στα ζωικά απόβλητα CF παρατηρείται υψηλή κυριαρχία του φωσφόρου, η οποία συνδέεται με το ασβέστιο και αποτυπώνεται με τη μορφή του υδροξυαπατίτη που αποτελεί σταθερή ένωση και δεν αποδομείται σε θερμοκρασίες ρευστοποιημένης κλίνης και του φωσφορικού ασβεστίου-νατρίου. Η υψηλή συγκέντρωση των στοιχείων αυτών στα ζωικά απόβλητα CF δεν είναι τυχαία, καθώς ο φώσφορος και το ασβέστιο είναι βασικά συστατικά των οστών.

Η τέφρα του πυρηνόζυλου περιείχε σημαντικές ποσότητες ασβεστίου κυρίως υπό τη μορφή φαιρχιλντίτη, ασβεστίτη, υδροξυαπατίτη και δολομίτη. Το σχετικά υψηλό ποσοστό πυριτίου που βρέθηκε κατά τη χημική ανάλυση στο πυρηνόζυλο και τη λυμ/λάσπη, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.4, επιβεβαιώνεται από την ορυκτολογική ανάλυση κατά την οποία το πυρίτιο φέρεται να είναι υπό τη μορφή χαλαζία. Τέλος, το μαγνήσιο ανιχνεύεται εκτός από τη μορφή του δολομίτη και στη μορφή του περίκλαστου στα δείγματα του πυρηνόζυλου.

**Πίνακας 4.4** Χημική Ανάλυση Τεφρών (550°C) σε Κύρια Οξείδια των Δειγμάτων (%)

ΔΕΙΓΜΑ	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Α.Π* (%)
Λυμ/λάσπη CF	10.0	3.0	2.0	0.14	0.04	26.2	3.1	12.3	22.8	3.3	9.6	7.5
Ζωικά Απόβλητα CF	2.6	2.5	0.3	-	-	44.3	1.7	9.7	31.6	4.1	0.9	2.6
Πυρηνόξυλο	8.3	2.6	1.8	0.01	-	22.3	21.3	6.5	10.3	-	3.5	23.4

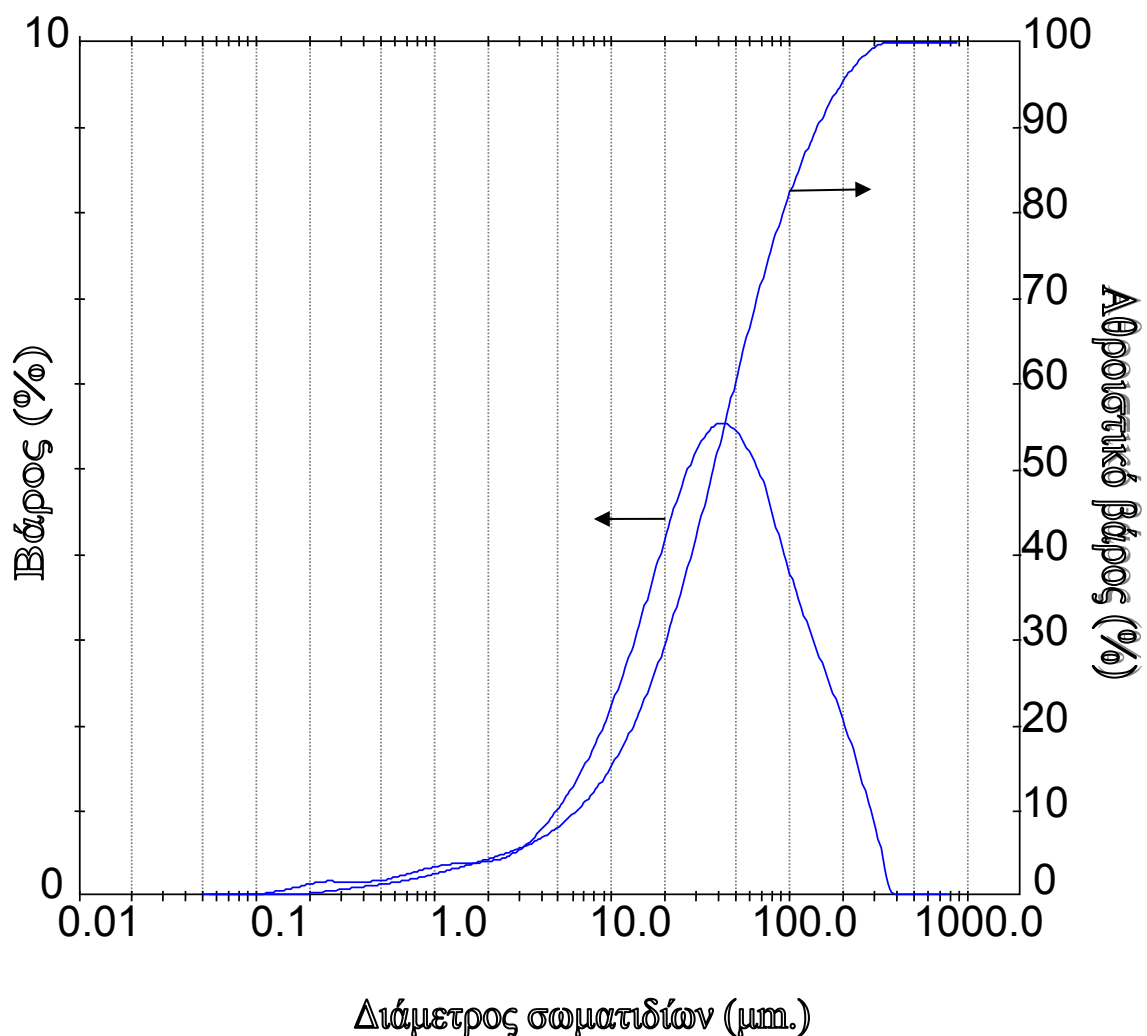
\*Απώλεια Πύρωσης

Στη χημική ανάλυση τέφρας των δειγμάτων (Πίνακας 4.4), παρατηρείται ότι οι τέφρες των καυσίμων περιέχουν αυξημένες ποσότητες Ca, P και Mg. Το Mg είναι στοιχείο χαρακτηριστικό της τέφρας της βιομάζας που προέρχεται από τη χλωρίδα, καθώς αποτελεί βασικό συστατικό της χλωροφύλλης, περιέχεται σε πολλά λιπάσματα και είναι ιδιαίτερα διαλυτό στο νερό, με αποτέλεσμα να μεταφέρεται σε δέντρα και φυτά μέσω του εδάφους και να περιλαμβάνεται στην τροφική αλυσίδα των ζώων. Το ξύλο είναι ένα υλικό πλούσιο σε άνθρακα(C) , οξυγόνο(O<sub>2</sub>), υδρογόνο(H<sub>2</sub>), άζωτο(N<sub>2</sub>) και ανόργανες ουσίες. Στην κατηγορία των ανόργανων ουσιών απαντώνται κυρίως ασβέστιο(Ca), κάλιο(K) και μαγνήσιο(Mg) και μάλιστα σε υψηλές τιμές εξαιτίας της χρήσης λιπασμάτων. Κατά αυτόν τον τρόπο δικαιολογείται και η υψηλή περιεκτικότητα Ca και K στο πυρηνόξυλο. Το ασβέστιο και ο φώσφορος αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό των ανόργανων ουσιών στα ζώα και απαντώνται κυρίως στα οστά. Έτσι δικαιολογείται η υψηλή περιεκτικότητα των στοιχείων αυτών που παρατηρείται στα ζωικά απόβλητα.

## 4.2 Σύσταση Τεφρών για Σταθερή Τροφοδοσία Καυσίμου και Περίσσεια Αέρα

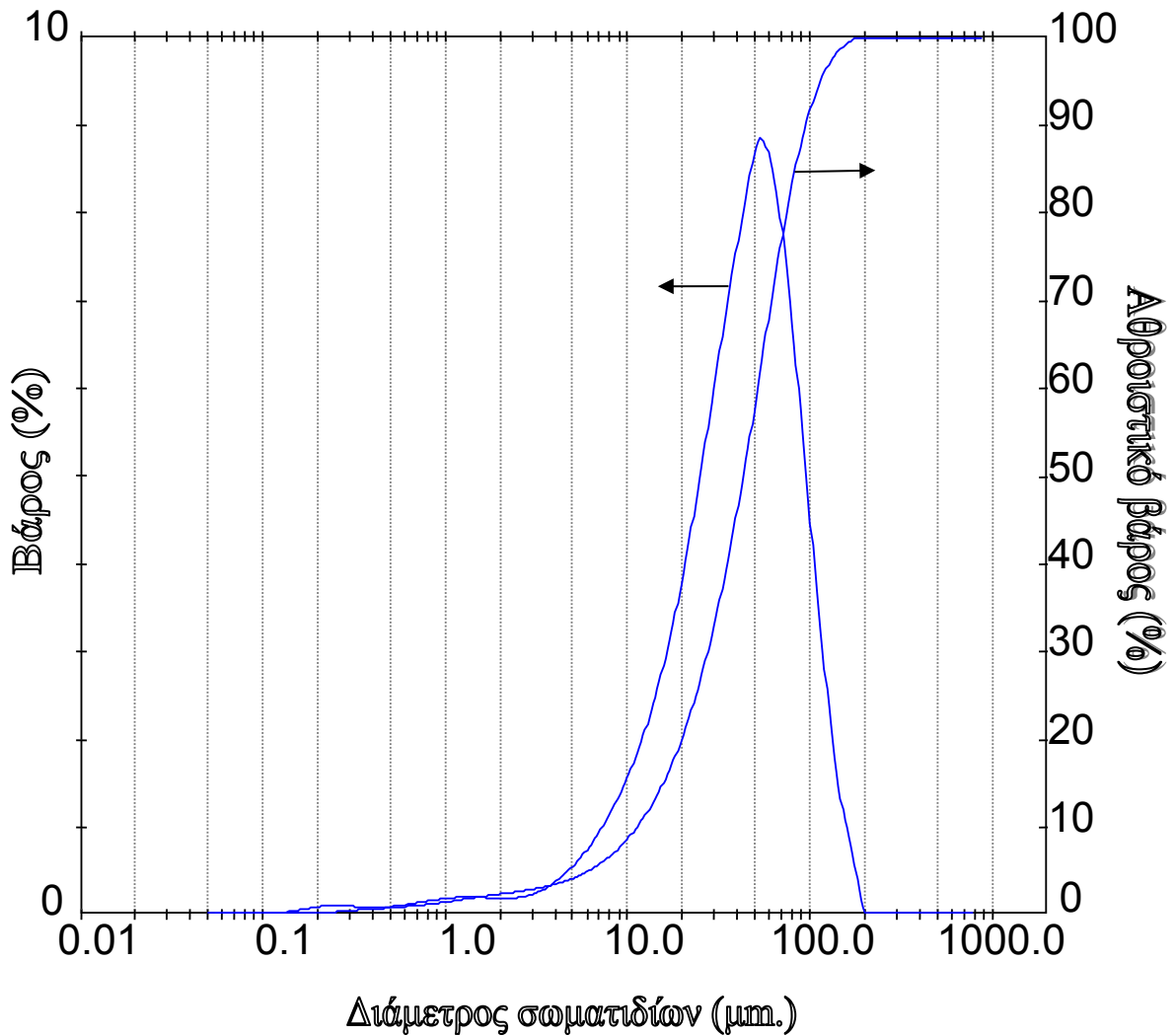
### 4.2.1 Αρχικά Δείγματα

Ιδιότητες όπως η κατανομή των σωματιδίων της τέφρας και ο μόνιμος άνθρακας είναι σημαντικές, επειδή σχετίζονται άμεσα με την πιθανή χρήση της τέφρας. Είναι γνωστό ότι οι ποζολανικές ιδιότητες είναι πιο έντονες όταν τα σωματίδια είναι λεπτότερα και ο άνθρακας είναι κάτω από 6% [17,18], ενώ υψηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα αυξάνει το εμβαδόν της επιφάνειας και τη δυνατότητα αποθήκευσης στο έδαφος σε περίπτωση εναπόθεσης της τέφρας.



**Διάγραμμα 4.1** Κοκκομετρική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας πυρηνόξυλου για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  και  $\lambda=1.4$

Στο παραπάνω διάγραμμα απεικονίζεται η κοκκομετρική ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας του Πυρηνόξυλου. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.1 η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται από σχετικά λεπτά σωματίδια τα οποία κυμαίνονται μεταξύ 0.1 και 410  $\mu\text{m}$ . Το 90% των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας ήταν κάτω από 146  $\mu\text{m}$ , ενώ το μέσο μέγεθος αυτών ήταν περίπου 37  $\mu\text{m}$ .



**Διάγραμμα 4.2** Κοκκομετρική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας λυμ/λάσπης CF για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  και  $\lambda=1.4$

Η κατανομή των κόκκων της ιπτάμενης τέφρας από τα πειράματα ρευστοστερεάς κλίνης, για το δείγμα της λυμ/λάσπης, απεικονίζονται στο Διάγραμμα 4.2.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται από σωματίδια τα οποία κυμαίνονται μεταξύ 0.1 και 190  $\mu\text{m}$ . Περίπου το 90% των σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας ήταν κάτω από 96  $\mu\text{m}$ . Η σωρευτική κατανομή ήταν μια καμπύλη σχήματος S με μέσο μέγεθος σωματιδίων περίπου 43  $\mu\text{m}$ .

**Πίνακας 4.5** Απώλειες θερμότητας και απόδοση καυσίμου ρευστοποιημένης κλίνης για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12(\text{g/min})$  και περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$

ΔΕΙΓΜΑ	Θερμοκρασία (°C)	Απώλειες Θερμότητας (%)			Απόδοση (%)
		$L_{co}$	$L_{ba}$	$L_{fa}$	
Πυρηνόξυλο	854 - 861	0.75	0.09	0.11	99.05
Λυμ/λάσπη CF	814 - 817	1.11	0.07	0.54	98.28

Οι αποδόσεις καύσης και των δύο καυσίμων με ρυθμό τροφοδοσίας  $12 \text{ g/min}$  φαίνεται, σύμφωνα με τον Πίνακα 4.5, να είναι υψηλές κυμαινόμενες μεταξύ 98.3 και 99%. Οι τιμές αυτές ελέγχονται από τα επίπεδα CO που υπάρχουν στα καπναέρια, τα οποία αντιπροσωπεύουν τις κύριες απώλειες θερμότητας λόγω ατελούς καύσης των καυσαερίων ( $L_{CO}$ ). Ο άκαυστος άνθρακας στην ιπτάμενη τέφρα ( $L_{fa}$ ) είχε το μεγαλύτερο μέρος της συνολικής απώλειας άνθρακα στην τέφρα ( $L_{fa}$  και  $L_{ba}$ ). Οι εκπομπές ρύπων στα καυσαέρια μελετήθηκαν σε προηγούμενη εργασία στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων[3].

Ο Πίνακας 4.6 παραθέτει τις ορυκτολογικές φάσεις ιπτάμενης τέφρας και τέφρας πυθμένα για το πυρηνόξυλο και τη λυμ/λάσπη, οι οποίες αναγνωρίστηκαν από τα ακτινοδιαγράμματα, τα οποία παραθέτονται στο Παράρτημα (Διάγραμμα 4.19 και 4.20). Το αδρανές υλικό της κλίνης περιείχε κυρίως αλβίτη και σε μικρές ποσότητες μοσχοβίτη, χαλαζία και μικροκλίνη. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, τα κύρια ορυκτά είδη σε όλες τις τέφρες ήταν ορυκτά του Ca, ακολουθούμενα από ορυκτά με βάση τα Si και K.

Το ασβέστιο ήταν με τη μορφή ασβεστίτη, φαιρχιλνίτη, ανυδρίτη και δολομίτη σε χαμηλότερο ποσοστό, ενώ ο ασβεστίτης ήταν η κυρίαρχη φάση. Άλλες ενώσεις ασβεστίου σε μικρότερες ποσότητες ήταν δεσμευμένες σε φωσφορικά άλατα, όπως το γουιτλοκίτη μαγνησιούχο (σε ζωικά απόβλητα και λυμ/λάσπη) και τον υδροξυλαπατίτη (στο πυρηνόξυλο). Ο δολομίτης συγκεντρώθηκε στην τέφρα του πυθμένα του πυρηνόξυλου.

Το οξείδιο του ασβεστίου που ανιχνεύθηκε στην τέφρα πυθμένα της λυμ/λάσπης πιθανότατα σχηματίστηκε με καύση οργανικής ύλης ασβεστίου. Επιπλέον, ο ανυδρίτης σε όλα τα υλικά τέφρας θα μπορούσε να έχει σχηματιστεί με αφυδάτωση γύψου ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) ή από αντιδράσεις μεταξύ ασβεστίου και θείου που απελευθερώνονται κατά την καύση ( $\text{CaO} + \text{SO}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$ ).

Ο φώσφορος ήταν ενσωματωμένος σε υψηλότερες ποσότητες στη λυμ/λάσπη σε σύγκριση με το πυρηνόξυλο, σε γουιτλοκίτη μαγνησιούχο και ροδολικοίτη. Η παρουσία υδροξυλαπατίτη στο πυρηνόξυλο συνδέεται με τη χρήση λιπασμάτων στη γεωργία, όπως το  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Ο Πίνακας 4.6 δείχνει ότι οι ιπτάμενες τέφρες ήταν εμπλουτισμένες σε φωσφορικά ορυκτά, τα οποία εξαιτίστηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ρευστοστερεάς κλίνης και συμπυκνώθηκαν σε σωματίδια τέφρας που συλλέχθηκαν στον κυκλώνα.

Η ιπτάμενη τέφρα της λυμ/λάσπης περιείχε νέες ορυκτολογικές φάσεις με τη μορφή, νεομερίτη, ασβεστίτη μαγνησιούχο και κοβδορσκήτη, πλούσιες σε μαγνήσιο και φώσφορο.

Όλες οι τέφρες βιομάζας περιείχαν σημαντικές ποσότητες χαλαζία. Οι μικρές ποσότητες αλβίτη και μοσχοβίτη που ανιχνεύθηκαν σε όλες τις ιπτάμενες τέφρες ήταν υπολείμματα του αδρανούς υλικού της κλίνης που είχε παρασυρθεί στον κυκλώνα.

Οι ορυκτολογικές φάσεις του καλίου, οι οποίες αναγνωρίστηκαν σε υψηλότερες αναλογίες σε φάσματα XRD στο πυρηνόξυλο, ήταν ανθρακικά άλατα, θειικά άλατα, χλωρίδια και άστριοι με τη μορφή φαιρχιλντίτη (σε όλες τις τέφρες), αρκανίτη, σιλβίτη και μικροκλινή (στο πυρηνόξυλο).

Ο εμπλουτισμός του αρκανίτη και του σιλβίτη στην ιπτάμενη τέφρα του πυρηνόξυλου, πιθανότατα οφείλεται στην εξάτμιση μικρών κρυστάλλων κατά τη διάρκεια των δοκιμών, οι οποίοι συμπυκνώθηκαν στην τέφρα του κυκλώνα. Από την άλλη πλευρά, το νάτριο βρέθηκε σε αισθητή ποσότητα μόνο στο πυρηνόξυλο, υπό τη μορφή νταυζονίτη.

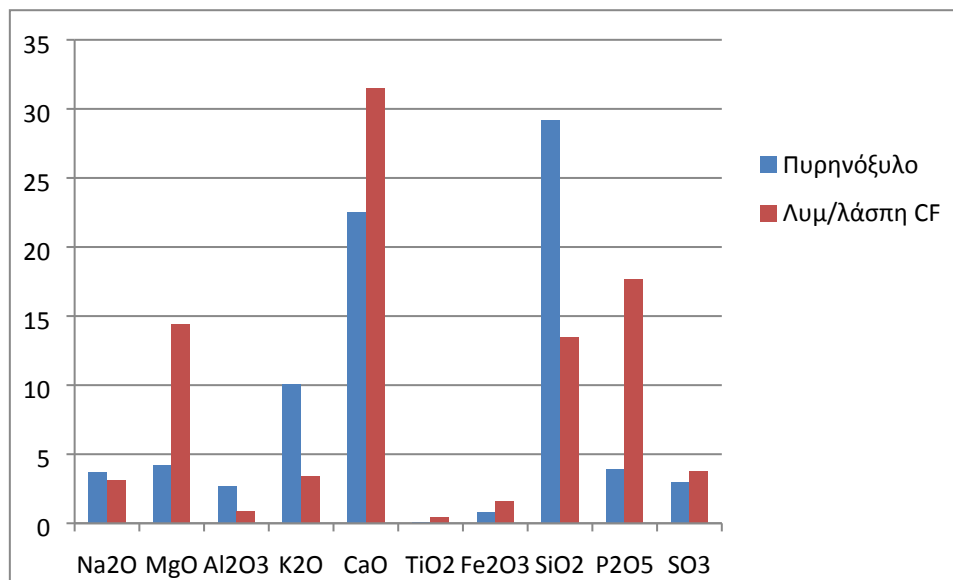
## ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

**Πίνακας 4.6** Ορυκτολογική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας και τέφρας πυθμένα για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  και  $\lambda=1.4$

Ορυκτολογικές Φάσεις	Πυρηνόζυλο		Λυμ/λάσπη CF	
	Ιπτάμενη τέφρα	Τέφρα πυθμένα	Ιπτάμενη τέφρα	Τέφρα πυθμένα
Περίκλαστο $\text{MgO}$	+	+		
Υδροξυαπατίτης $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	+	++		
Ασβεστίτης $\text{CaCO}_3$	++	++	+++	+++
Αρκανίτης $\text{K}_2\text{SO}_4$	++	++		
Αιματίτης $\text{Fe}_2\text{O}_3$	+	+	+	+
Φαιρχιλνίτης $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	++	+++	+	+
Αλβίτης $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	+		+	
Μοσχοβίτης $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	+		+	
Συλβίτης $\text{KCl}$	+	+		
Μικροκλινής $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	+	+		
Νταυζονίτης $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	+	+		
Ανυδρίτης $\text{CaSO}_4$	++	+	++	++
Χαλαζίας $\text{SiO}_2$	+++	++	++	++
Γουιτλοκίτης μαγνησιούχος $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$			++	++
Νεομπερίτης $\text{MgH}(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			+	
Ασβεστίτης μαγνησιούχος $\text{Mg}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{CO}_3$			+	
Κοβδοσκίτης $\text{Mg}_2\text{PO}_4\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$			+	
Δολομίτης $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$		++		
Οξειδίο ασβεστίου $\text{CaO}$				+
Ροδολικοϊτης $\text{FePO}_4$			++	++

**Πίνακας 4.7** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας σε βασικά οξείδια για τροφοδοσία καυσίμου  
F=12(g/min) και περίσσεια αέρα λ=1.4

Δείγμα	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
Πυρηνόξυλο	3.7	4.2	2.7	10.1	22.5	0.11	0.77	29.2	3.9	3.0
Λυμ/λάσπη CF	3.1	14.4	0.9	3.4	31.5	0.42	1.6	13.5	17.7	3.8

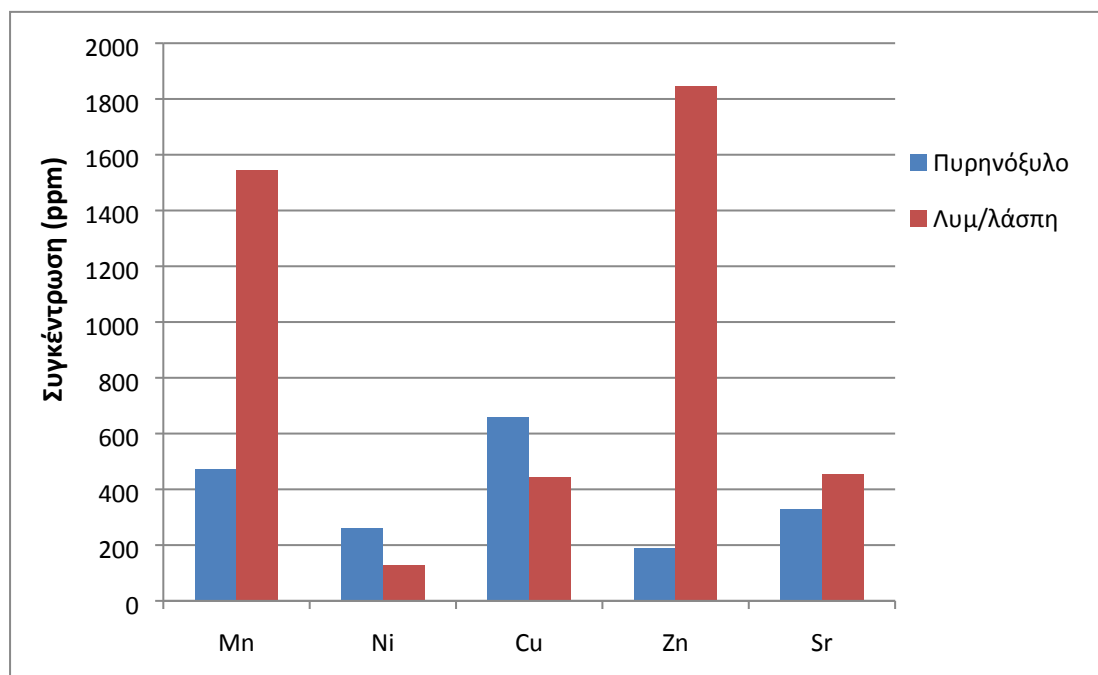


**Διάγραμμα 4.3** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας σε βασικά οξείδια για τροφοδοσία καυσίμου F=12(g/min) και περίσσεια αέρα λ=1.4 (%)

Η χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας (%) εκφρασμένη σε βασικά οξείδια απεικονίζεται στο παραπάνω Διάγραμμα 4.3. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, οι τέφρες ήταν πλούσιες σε Ca, Si, P, Mg και K. Το υψηλό ποσοστό CaO στο πυρηνόξυλο, σχετίζεται με την παρουσία του ασβεστίτη, ανυδρίτη, φαιρχιλνίτη και υδροξυαπατίτη, όπως προσδιορίστηκε από την ανάλυση XRD, που είναι λογικό λόγω του υψηλού επιπέδου Ca που απαντάται φυσικά στο ξύλο. Η αυξημένη συγκέντρωση του πυριτίου στο πυρηνόξυλο πιθανόν να οφείλεται σε κάποια παράσυρση αδρανούς υλικού της κλίνης στον κυκλώνα. Πολύ υψηλό είναι όμως και το ποσοστό Ca και P στη λυματολάσπη, υπό μορφή ασβεστίτη, ανυδρίτη, φαιρχιλνίτη και γουιτλοκίτη, αντίστοιχα, όπως παρουσιάστηκε προηγουμένως, που είναι χαρακτηριστικό των ζωικών ιλύων. Από την άλλη μεριά η συγκέντρωση του P στο πυρηνόξυλο ήταν χαμηλότερη από αυτή της λυματολάσπης, ενώ αυτή του K ήταν σημαντικά υψηλότερη και αποδόθηκε στη χρήση των λιπασμάτων. Επιπλέον, από τη χημική ανάλυση αυτών των τεφρών, είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι το θείο αυτών των δειγμάτων, που ούτως ή άλλως ήταν χαμηλό (Πίνακας 4.2), διατηρήθηκε σε τέφρα με τη μορφήθεικών αλάτων (ανυδρίτη, αρκανίτη) και δεν εκπέφθηκε στα καυσαέρια.

**Πίνακας 4.8** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας σε ιχνοστοιχεία για τροφοδοσία καυσίμου  
F=12(g/min) και περίσσεια αέρα λ=1.4 (ppm)

Δείγμα	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Hg	Pb
Πυρηνόξυλο	471.9	4.6	258.7	657.5	187.8	3.6	327.5	<DL	<DL	7.3
Λυμ/λάσπη CF	2049.7	7.2	111.9	605.4	3006.8	6.0	496.1	<DL	<DL	5.5



**Διάγραμμα 4.4** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας σε ιχνοστοιχεία για τροφοδοσία καυσίμου F=12(g/min) και περίσσεια αέρα λ=1.4 (ppm)

Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων των τεφρών, όπως προσδιορίστηκαν από την ανάλυση ICP-MS, απεικονίζονται στο Διάγραμμα 4.4. Επίπεδα βαρέων μετάλλων μεγάλης περιβαλλοντικής ανησυχίας, όπως As, Hg, Pb και Cd, παρελήφθησαν από τα γραφήματα, καθώς κυμαίνονταν από <0.4 ppb έως 7 ppm.

Γενικά, όλες οι ιπτάμενες τέφρας εμπλουτίστηκαν σε Cu, Mn και Sr, ενώ η ιπτάμενη τέφρα της λυμ/λάσπης εμπλουτίστηκε και σε Zn. Μια σύγκριση των Διαγραμμάτων 4.3 και 4.4 δείχνει μια συσχέτιση μεταξύ του Sr και του Ca.

Τα ιχνοστοιχεία που απελευθερώθηκαν υπό συνθήκες ρευστοποιημένης κλίνης, με μέτρια έως χαμηλή πτητικότητα, βρέθηκαν να απορροφούνται σε μικρά σωματίδια ιπτάμενης τέφρας σε μικρότερες ποσότητες μετά από συμπύκνωση με ψύξη των καυσαερίων, με εξαίρεση τα Cu και Ni, υποδηλώνοντας ότι αυτά συγκεντρώθηκαν στο κάτω μέρος της διαμορφωμένης ρευστοστερεάς κλίνης.

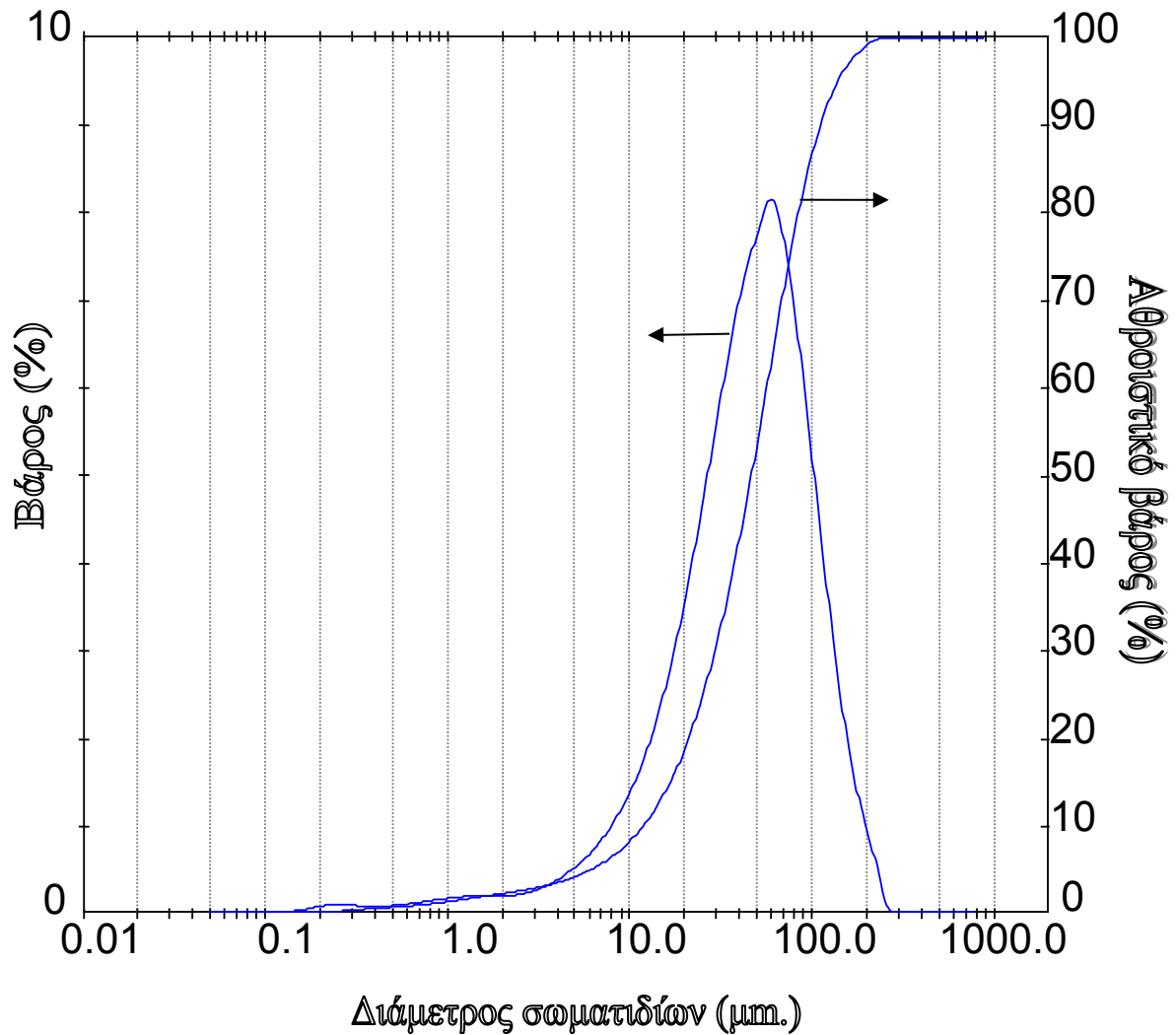
Οι τρέχουσες τιμές των βαρέων μετάλλων της τέφρας της λυματολάσπης και του πυρηνόξυλου είναι κάτω από το ανώτατο όριο όπως ορίζει η Ευρωπαϊκή Ένωση για τη διάθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής [20]. Για παράδειγμα, οι υψηλότερες τιμές που πάρθηκαν από αυτή τη μελέτη για το Zn 3006.8 ppm (όριο 4000 ppm), για Cu 657.5 ppm (όριο 1750 ppm) και για το Νί 258.7 ppm (όριο 400 ppm).

Όσον αφορά την πιθανή αξιοποίηση της τέφρας που μελετήθηκε, μπορεί να παρατηρηθεί ότι η περιεκτικότητα αυτών των τέφρων σε ασβέστιο είναι αρκετά υψηλή για την ανάπτυξη υδραυλικών ιδιοτήτων. Παρόλα αυτά, η απουσία αργιλοπυριτικών ενώσεων, παρά το πολύ χαμηλό θείο, δεν θα μπορούσε να καταστήσει αυτές τις τέφρες κατάλληλες για εφαρμογές στη βιομηχανία τσιμέντου, ενώ η περιεκτικότητά τους σε SiO<sub>2</sub> είναι υψηλή, χαρακτηριστική των ποζολανικών υλικών.

Οι σημαντικές ποσότητες Ca, Mg, P, Zn, Cu και Mn στη λυμ/λάσπη και η χαμηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα, θα μπορούσαν να επιτρέψουν τη χρήση αυτής ως βελτιωτικό εδάφους.

Ωστόσο, η απόδοση όλων των υλικών τέφρας θα μπορούσε να ενισχυθεί, αν μπορούσαμε να τα χρησιμοποιήσουμε ως λιπάσματα σε όξινα εδάφη, όπου μπορεί να συμβεί διαλυτοποίηση φωσφορικών ορυκτών, ή αν μπορούσαμε να τα αναμίξουμε με άλλα οργανικά ή ανόργανα υποπροϊόντα.

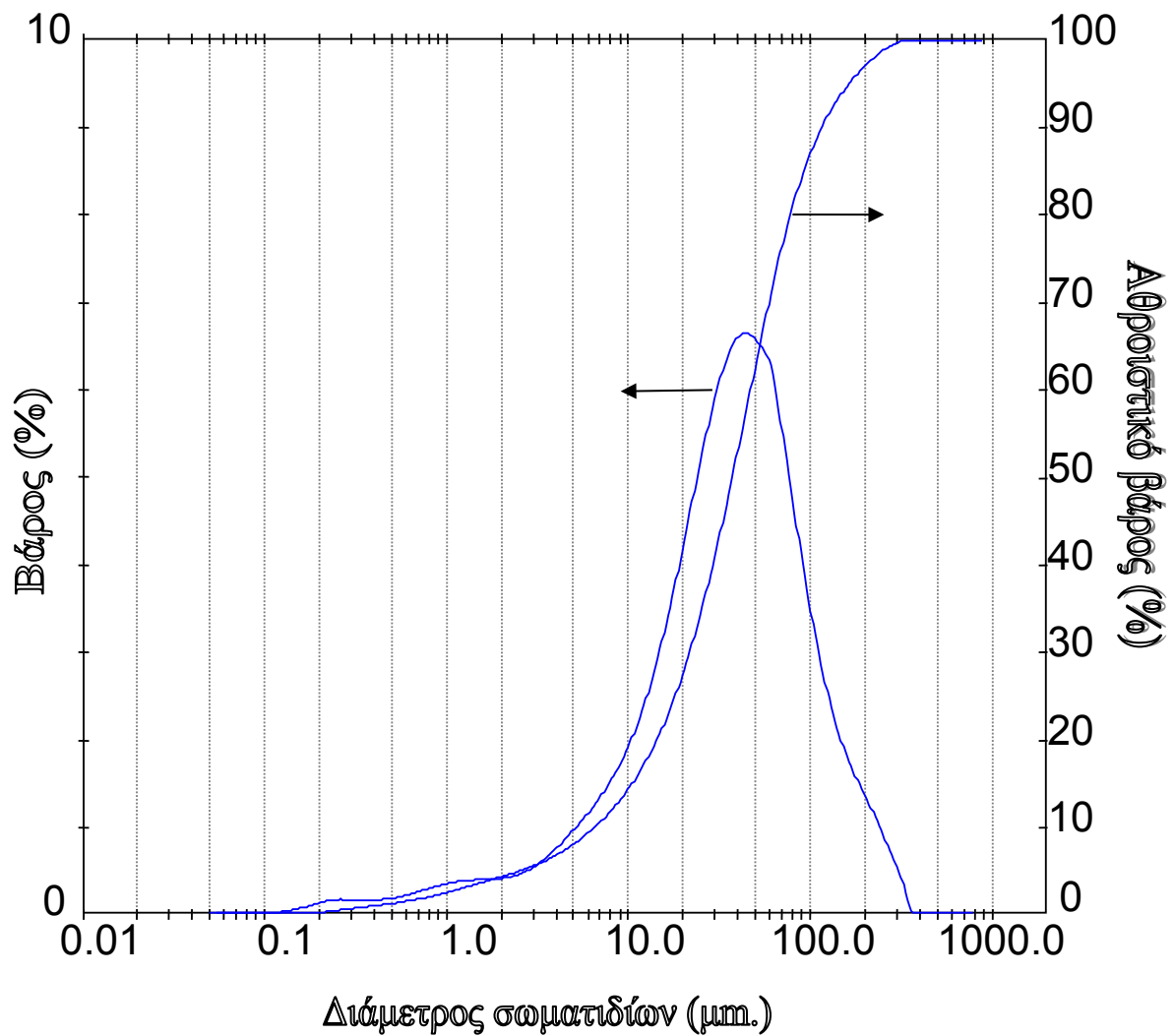
#### 4.2.2 Μίγματα



**Διάγραμμα 4.5** Κοκκομετρική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας πυρηνόξυλου - λυμ/λάσπης CF για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  και  $\lambda=1.4$

Τα ποσοστά βάρους των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας, για το μίγμα πυρηνόξυλου-λυμ/λάσπης CF, απεικονίζονται στο Διάγραμμα 4.5.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται από σωματίδια τα οποία κυμαίνονται μεταξύ 0.1 και 259  $\mu\text{m}$ . Περίπου το 90% των σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας ήταν κάτω από 113  $\mu\text{m}$ , ενώ το 50% αυτών δεν ξεπερνούσε τα 47  $\mu\text{m}$ .



**Διάγραμμα 4.6** Κοκκομετρική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας Πυρηνόξυλου – MBM για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  και  $\lambda=1.4$

Τα αποτελέσματα του παραπάνω διαγράμματος δείχνουν ότι η ιπτάμενη τέφρα του μίγματος πυρηνόξυλου – MBM, αποτελείται από σχετικά λεπτόκοκκα σωματίδια τα οποία κυμαίνονται μεταξύ 0.1 και 350 μm. Περίπου το 90% των σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας ήταν κάτω από 120 μm, ενώ η σωρευτική κατανομή έχει μέσο μέγεθος σωματιδίων περίπου 38 μm.

**Πίνακας 4.9** Απώλειες θερμότητας και απόδοση ρευστοποιημένης κλίνης για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12$  (g/min) και περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$

ΔΕΙΓΜΑ	Θερμοκρασία (°C)	Απώλειες Θερμότητας (%)			Απόδοση (%)
		$L_{co}$	$L_{ba}$	$L_{fa}$	
Πυρηνόξυλο - Λυμ/λάσπη CF 50:50	840 - 845	0.85	0.10	0.27	98.78
Πυρηνόξυλο –MBM 90:10	845 - 854	0.89	0.15	0.10	98.86

Κάνοντας μια σύγκριση μεταξύ των Πινάκων 4.5 και 4.9 παρατηρούμε ότι με τη ανάμειξη της λυματολάσπης και του MBM στο πυρηνόξυλο μειώθηκε λίγο η απόδοση καύσης. Αυτό συμβαίνει, λόγω των μειωμένων θερμοκρασιών του αντιδραστήρα, που συνδέονται με την υψηλότερη περιεκτικότητα των μιγμάτων σε τέφρα.

Ο Πίνακας 4.10 παραθέτει τις ορυκτολογικές φάσεις ιπτάμενης τέφρας και τέφρας πυθμένα για τα μίγματα πυρηνόξυλο – λυμ/λάσπη CF 50:50 και πυρηνόξυλο – MBM 90:10, όπως αναγνωρίστηκαν από τα ακτινοδιαγράμματα που παρουσιάζονται στο Παράρτημα (Διάγραμμα 4.21 και 4.22). Στην περίπτωση του μίγματος πυρηνόξυλου - MBM 90:10, παρουσιάστηκαν υψηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου και καλίου με τη μορφή υδροξυαπατίτη, ασβεστίτη, αρκανίτη, αλβίτη και φαιρχιλνίτη, καθώς και σημαντικές ποσότητες μαγνησίου και φωσφόρου με τη μορφή γουιτλοκίτη μαγνησιούχου και φωσφορικού μαγνησίου-νατρίου, προφανώς προερχόμενων από το MBM, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης αυτών στα οστά.

Όσον αφορά το μίγμα πυρηνόξυλο – λυμ/λάσπη CF 50:50, παρουσίασε σχετικά παρόμοιες ορυκτολογικές φάσεις με το προηγούμενο μίγμα, με τη διαφορά ότι παρουσιάστηκε μεγαλύτερη ποσότητα γουιτλοκίτη μαγνησιούχου και εψομίτη, το οποίο πιθανότατα να σχηματίστηκε από την αντίδραση του περικόλαστου με  $SO_2$  από τα καυσαέρια.

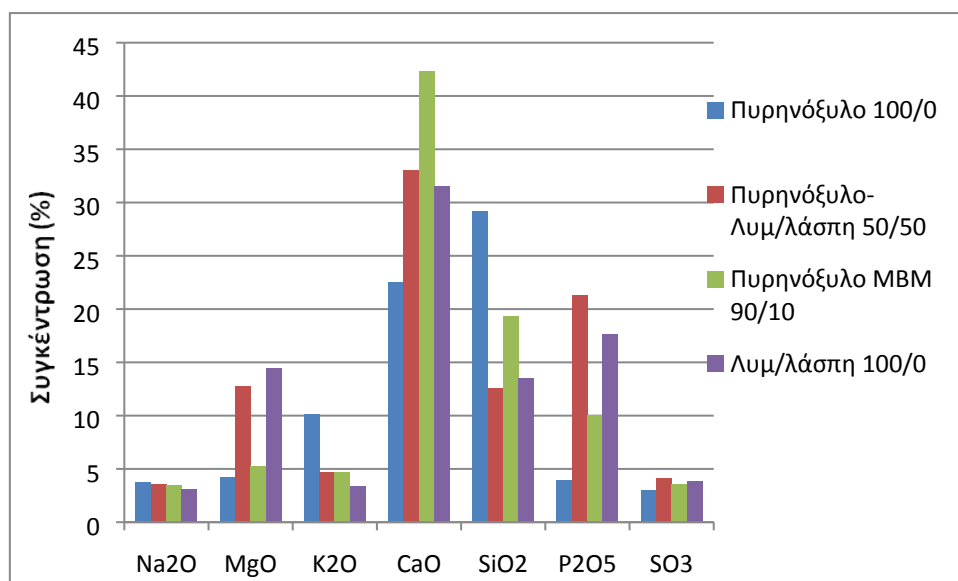
## ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

**Πίνακας 4.10** Ορυκτολογική Ανάλυση ιπτάμενης τέφρας και τέφρας πυθμένα πυρηνόξυλο-λυμ/λάσπη CF 50:50 και Πυρηνόξυλο – MBM 90:10 για τροφοδοσία καυσίμου F=12g/min και λ=1.4

Ορυκτολογικές Φάσεις	Πυρηνόξυλο - Λυμ/λάσπη CF 50:50		Πυρηνόξυλο – MBM 90:10	
	Ιπτάμενη τέφρα	Τέφρα πυθμένα	Ιπτάμενη τέφρα	Τέφρα πυθμένα
Περίκλαστο MgO			+	+
Υδροξυαπατίτης $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$		+	++	+++
Ασβεστίτης $\text{CaCO}_3$	++	++	++	++
Αρκανίτης $\text{K}_2\text{SO}_4$	+	+	++	++
Αιματίτης $\text{Fe}_2\text{O}_3$	+	+	+	+
Φαιρχιλνίτης $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	+	++	++	++
Αλβίτης $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	+	+	++	++
Μοσχοβίτης $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	+	+	+	+
Συλβίτης KCl	+	+	+	+
Μικροκλινής $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$		+	+	+
Νταυζονίτης $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	+	+	+	
Ανυδρίτης $\text{CaSO}_4$	++	++	+++	
Χαλαζίας $\text{SiO}_2$	++	++	+	++
Γουιτλοκίτης μαγνησιούχος $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$	+++	++	+	+
Νεομπερίτης $\text{MgH}(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+	+		
Εψομίτης $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		+		
Φωσφορικό νάτριο ασβεστίου $\text{NaCaPO}_4$			+	+

**Πίνακας 4.11** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας σε βασικά οξείδια για τροφοδοσία καυσίμου F=12(g/min) και περίσσεια αέρα λ=1.4 (%)

Δείγμα	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
Πυρηνόξυλο 100:0	3.7	4.2	2.7	10.1	22.5	0.11	0.06	0.77	29.2	3.9	3.0
Πυρηνόξυλο -Λυμ/λάσπη CF 50:50	3.6	12.8	0.90	4.7	33.0	0.37	0.20	1.5	12.6	21.3	4.1
Πυρηνόξυλο - MBM 90:10	3.5	5.2	0.97	4.7	42.3	0.28	0.04	0.69	19.3	10.0	3.6
Λυμ/λάσπη 100:0	3.1	14.4	0.90	3.4	31.5	0.42	0.26	1.6	13.5	17.6	3.8



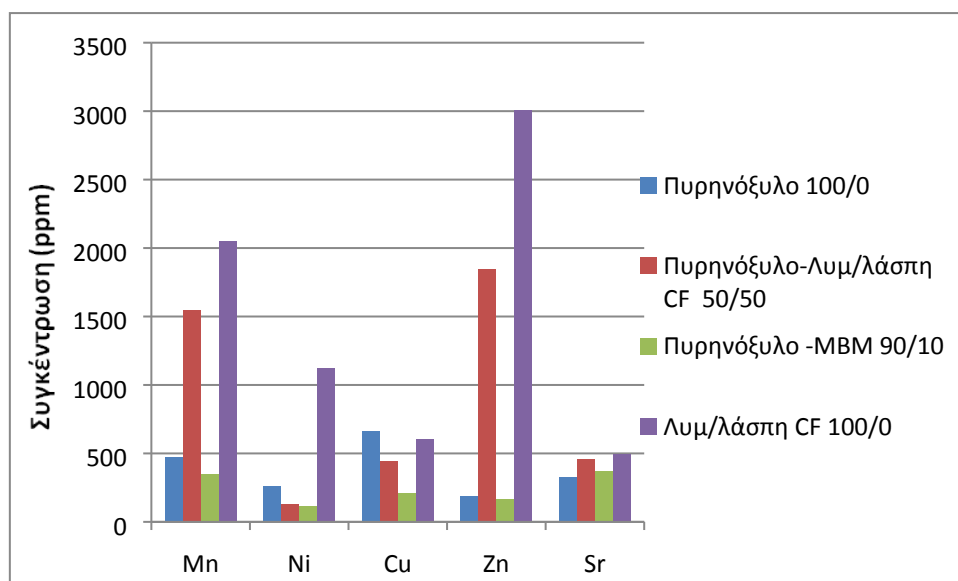
**Διάγραμμα 4.7** Χημική ανάλυση σε βασικά οξείδια για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12(\text{g/min})$  και περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$ . (%)

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των μιγμάτων εκφρασμένα σε βασικά οξείδια αποτυπώνονται στο παραπάνω διάγραμμα. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, όταν το πυρηνόξυλο αναμείχθηκε με τη λυμ/λάσπη και το MBM, η συγκέντρωση του Ca, του Mg και του P αυξήθηκε σημαντικά, επιβεβαιώνοντας την παρουσία των αντίστοιχων ορυκτολογικών φάσεων που παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 4.10.

Επιπλέον, στο μίγμα του πυρηνόξυλου με τη λυμ/λάσπη παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό του Mg αυξήθηκε κατά πολύ, λόγω της ύπαρξης γουιτλοκίτη μαγνησιούχου, το οποίο εμπεριέχεται στο δείγμα της λυμ/λάσπης όπως μπορούμε να διακρίνουμε από τον Πίνακα 4.6. Τέλος, όταν το πυρηνόξυλο αναμείχθηκε με τη λυμ/λάσπη και το MBM, η συγκέντρωση του K μειώθηκε αρκετά.

**Πίνακας 4.12** Χημική ανάλυση σε ιχνοστοιχεία για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12(\text{g/min})$  και περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  (ppm)

Δείγμα	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Hg	Pb
Πυρηνόξυλο 100/0	471.9	4.6	258.7	657.5	187.8	3.6	327.5	<DL	<DL	7.3
Πυρηνόξυλο-Λυμ/λάσπη CF 50:50	1543.5	6.2	128.0	444.6	1844.8	4.3	452.9	<DL	<DL	2.5
Πυρηνόξυλο - MBM 90:10	346.8	3.2	113.9	206.8	162.2	2.6	366.0	<DL	<DL	0.54
Λυμ/λάσπη CF 100:0	2049.7	7.2	111.9	605.4	3006.8	6.0	496.1	<DL	<DL	5.5



**Διάγραμμα 4.8** Χημική ανάλυση σε ιχνοστοιχεία για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12(\text{g/min})$  και περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  (ppm)

Στο Διάγραμμα 4.8 απεικονίζεται η χημική ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας των μιγμάτων σε ιχνοστοιχεία. Τα τοξικά βαρέα μέταλλα As, Cd, Hg, Co και Pb δε συμπεριλήφθηκαν στο γράφημα, επειδή κυμάνθηκαν από  $<0,4$  ppb έως 7ppm. Όλες οι τιμές ήταν κάτω από το ανώτατο όριο διάθεσης σε χώρους υγειονομικής ταφής σύμφωνα με τις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης [21].

Οι συγκεντρώσεις του Mn και του Zn στο μίγμα του πυρηνόξυλου με τη λυμ/λάσπη CF, τα οποία είναι γνωστό ότι έχουν μέτρια κινητικότητα [22], αυξήθηκαν κατά πολύ σε σύγκριση με αυτές του πυρηνόξυλου 100:0. Αυτή η αύξηση δικαιολογείται από το γεγονός ότι η λυμ/λάσπη από μόνη της περιείχε υψηλό ποσοστό Mn και Zn. Οι τιμές οι οποίες προέκυψαν στον παραπάνω πίνακα, για το αναφερόμενο μίγμα, κυμαίνονται μεταξύ των τιμών των δύο αρχικών δειγμάτων.

Όταν το πυρηνόξυλο αναμείχθηκε με υλικό MBM, ανιχνεύθηκαν ιχνοστοιχεία σε σωματίδια ιπτάμενης τέφρας, εκτός του Sr, σε μικρότερα ποσά, υποδηλώνοντας με αυτό τον τρόπο ότι συσχετίζονται με ορυκτές φάσεις, οι οποίες συγκεντρώθηκαν στον πυθμένα της ρευστοστερεάς κλίνης.

### 4.3 Επίδραση της Περίσσειας του Αέρα στην Σύσταση των Τεφρών

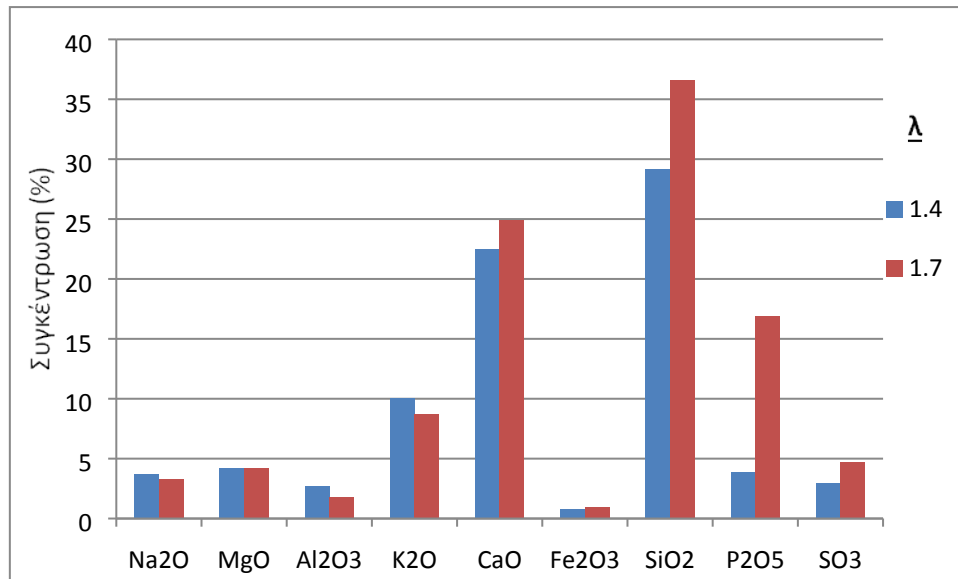
**Πίνακας 4.13** Ορυκτολογική Ανάλυση ιπτάμενης τέφρας πυρηνόξυλου για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12(\text{g/min})$

Ορυκτολογικές Φάσεις	$\lambda=1,7$
Χαλαζίας $\text{SiO}_2$	+++
Ασβεστίτης $\text{CaCO}_3$	++
Ανυδρίτης $\text{CaSO}_4$	++
Αιματίτης $\text{Fe}_2\text{O}_3$	+
Φαιρχιλνίτης $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	++
Αλβίτης $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	+
Μοσχοβίτης $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	+
Υδροξυαπατίτης $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	++
Αρκανίτης $\text{K}_2\text{SO}_4$	++
Περίκλαστο $\text{MgO}$	+
Συλβίτης $\text{KCl}$	+
Μικροκλινή $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	+
Νταυζονίτης $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	+

**Πίνακας 4.14** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας πυρηνόξυλου σε βασικά οξείδια για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12(\text{g/min})$  συναρτήσει της περίσσειας του αέρα (%)

$\lambda$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_3$
1.4	3.7	4.2	2.7	10.1	22.5	0.11	0.77	29.2	3.9	3.0
1.7	3.3	4.2	1.8	8.7	24.9	0.08	0.97	36.6	16.9	4.7

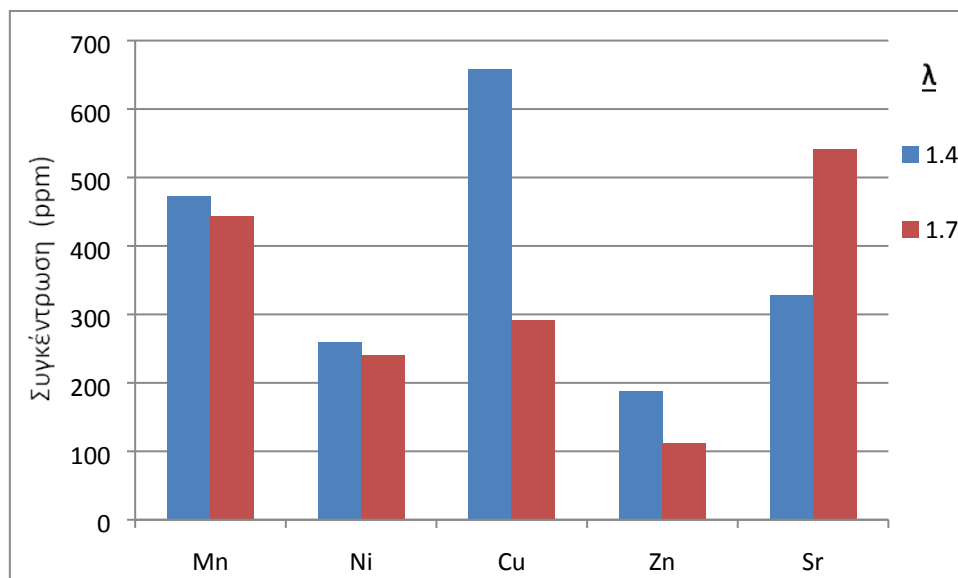
Από τον Πίνακα 4.14 και το Διάγραμμα 4.9, παρατηρείται η αυξημένη συγκέντρωση  $\text{SiO}_2$  και  $\text{P}_2\text{O}_5$  για  $\lambda=1.7$ . Οι υψηλές συγκεντρώσεις αυτές δικαιολογούνται, εξαιτίας μεγαλύτερης παράσυρσης αδρανούς υλικού στον κυκλώνα και λόγω της ύπαρξης υδροξυαπατίτη αντίστοιχα, ο οποίος συγκεντρώθηκε σε μεγαλύτερο ποσοστό στην τέφρα του κυκλώνα αυξάνοντας την περίσσεια του αέρα στην κλίνη. Η ύπαρξη υδροξυαπατίτη στο πυρηνόξυλο για περίσσεια αέρα ( $\lambda=1.7$ ), επιβεβαιώνεται από τη σύγκριση μεταξύ των Πινάκων 4.6 και 4.13.



**Διάγραμμα 4.9** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας πυρηνόξυλου σε βασικά οξείδια για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12(\text{g/min})$  συναρτήσει της περίσσειας αέρα (%)

**Πίνακας 4.15** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας πυρηνόξυλου σε ιχνοστοιχεία για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12(\text{g/min})$  συναρτήσει της περίσσειας αέρα (ppm)

λ	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Hg	Pb
1.4	471.9	4.6	258.7	657.5	187.8	3.6	327.5	<DL	<DL	7.3
1.7	443.1	6.2	239.6	291.2	111.3	3.0	541.5	<DL	<DL	0.50



**Διάγραμμα 4.10** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας πυρηνόξυλου σε ιχνοστοιχεία για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12(\text{g/min})$  συναρτήσει της περίσσειας αέρα (ppm)

Όπως μπορούμε να διακρίνουμε από τον Πίνακα 4.15 και το Διάγραμμα 4.10, η αλλαγή στην τιμή της περισσειας αέρα είχε ως αποτέλεσμα μια μικρή διαφοροποίηση στη συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων, εκτός του Cu και του Sr όπου παρατηρείται μείωση και αύξηση της συγκέντρωσης, αντίστοιχα, με αύξηση της περισσειας αέρα.

### 4.4 Επίδραση του Ρυθμού Τροφοδοσίας του Καυσίμου στη Σύσταση των Τεφρών

#### 4.4.1 Αρχικά Δείγματα

**Πίνακας 4.16** Ορυκτολογική Ανάλυση ιπτάμενης τέφρας πυρηνόξυλου για  $\lambda=1.4$  συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου

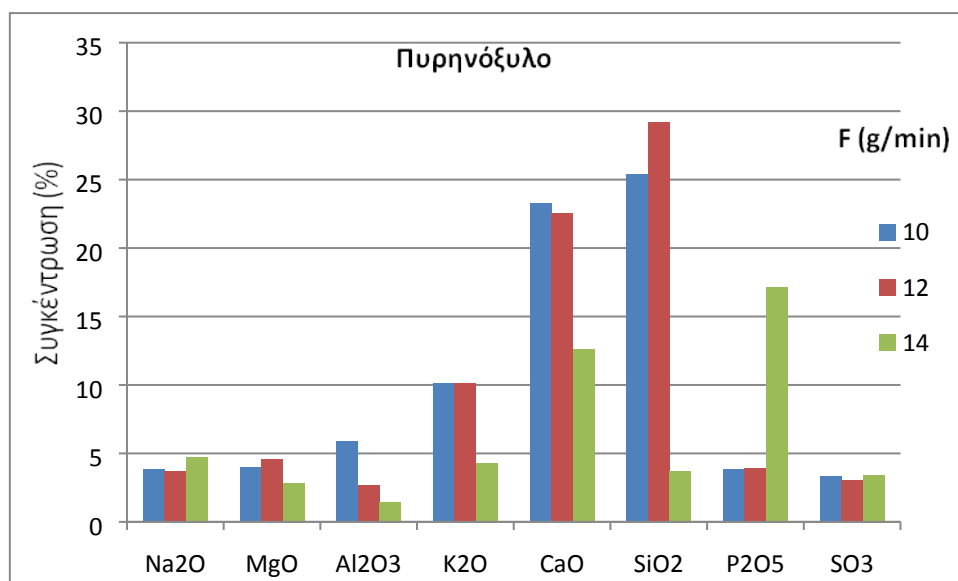
Ορυκτολογικές Φάσεις	Τροφοδοσία (g/min)		
	10	12	14
Χαλαζίας $\text{SiO}_2$	++	+++	
Περίκλαστο $\text{MgO}$	+	+	+
Υδροξυαπατίτης $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	+	+	++
Ασβεστίτης $\text{CaCO}_3$	++	++	++
Αρκανίτης $\text{K}_2\text{SO}_4$	++	++	+
Αιματίτης $\text{Fe}_2\text{O}_3$	+	+	+
Φαιρχιλντίτης $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	++	++	+
Αλβίτης $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	+	+	+
Μοσχοβίτης $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	+	+	+
Συλβίτης $\text{KCl}$	+	+	+
Μικροκλινής $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	+	+	+
Νταυζονίτης $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	+	+	+
Ανυδρίτης $\text{CaSO}_4$	++	++	+
Εψομίτης $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$			+

**Πίνακας 4.17** Ορυκτολογική Ανάλυση ιπτάμενης τέφρας λυμ/λάσπης για  $\lambda=1.4$  συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου

Ορυκτολογικές Φάσεις	Τροφοδοσία (g/min)		
	10	12	14
Χαλαζίας $\text{SiO}_2$	++	++	+
Γουιτλοκίτης μαγνησιούχος $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$	++	++	++
Ασβεστίτης $\text{CaCO}_3$	+++	+++	+++
Ανυδρίτης $\text{CaSO}_4$	++	+++	++
Αιματίτης $\text{Fe}_2\text{O}_3$	+	+	+
Φαιρχλιντίτης $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	+	+	+
Αλβίτης $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	+	+	+
Μοσχοβίτης $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	+	+	+
Νεομπερίτης $\text{MgH}(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+	+	+
Ασβεστίτης μαγνησιούχος $\text{Mg}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{CO}_3$		+	+
Κοβδοσκίτης $\text{Mg}_2\text{PO}_4\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$		+	+
Ροδολικοίτης $\text{FePO}_4$	++		

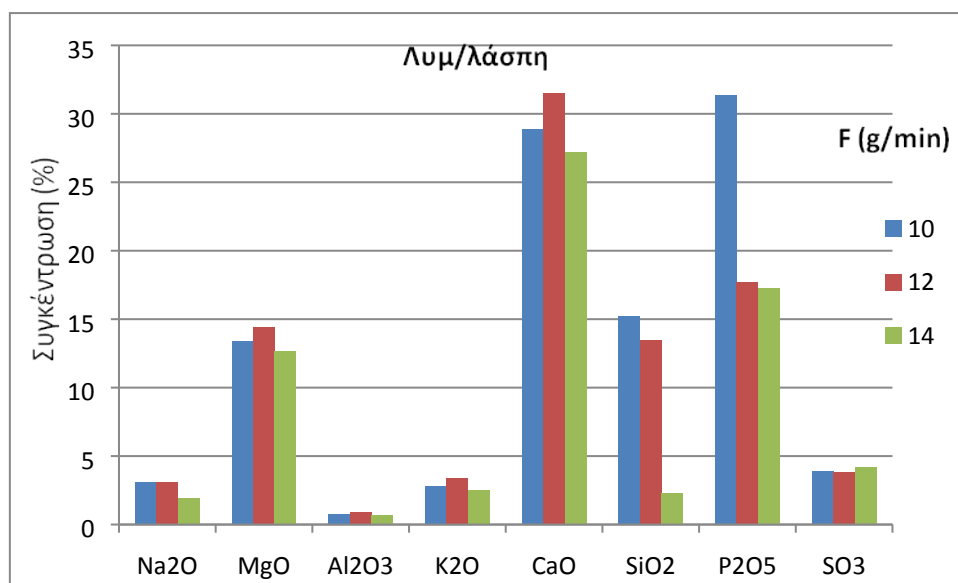
**Πίνακας 4.18** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας σε βασικά οξείδια για περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου (%)

Δείγμα	F g/min	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_3$
Πυρηνό- ξύλο	10	3.8	4.0	5.9	10.1	23.3	0.1	1.4	25.4	3.8	3.3
	12	3.7	4.6	2.7	10.1	22.5	0.1	0.8	29.2	3.9	3.0
	14	4.7	2.8	1.4	4.3	12.6	0.1	0.6	3.7	17.1	3.4
Λυμ/λάσπη	10	3.1	13.4	0.8	2.8	28.9	0.4	1.4	15.2	31.4	3.9
	12	3.1	14.4	0.9	3.4	31.5	0.4	1.6	13.5	17.7	3.8
	14	1.9	12.7	0.7	2.5	27.2	0.3	1.4	2.3	17.3	4.2



**Διάγραμμα 4.11** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας πυρηνόξυλου σε βασικά οξείδια για περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου (%)

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε στον Πίνακα 4.18 και το Διάγραμμα 4.11, ιδιαίτερες διαφορές στη σύσταση της ιπτάμενης τέφρας μεταξύ της τροφοδοσίας 10 και 12 g/min για το πυρηνόξυλο δεν υπάρχουν. Όμως για ρυθμό τροφοδοσίας 14 g/min παρατηρούμε μια μεγάλη πτώση σε  $K_2O$  και  $CaO$ , η οποία οφείλεται στη μικρότερη συγκέντρωση αρκανίτη, φαιρχιλντίτη και ανυδρίτη στην ιπτάμενη τέφρα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.16. Επιπλέον, βλέπουμε και μια αύξηση σε  $P_2O_5$  με αύξηση της τροφοδοσίας σε 14 g/min, η οποία δικαιολογείται από την ύπαρξη υδροξυαπατίτη όπως μπορούμε να διακρίνουμε στον Πίνακα 4.16. Γενικά, φαίνεται ότι για μικρότερη ποσότητα καυσίμου και επομένως αέρα, η χαμηλότερη θερμοκρασία και ο αυξημένος χρόνος παραμονής στην κλίνη ευνόησαν την κατακράτηση του Ca και του K στην τέφρα του πυθμένα.

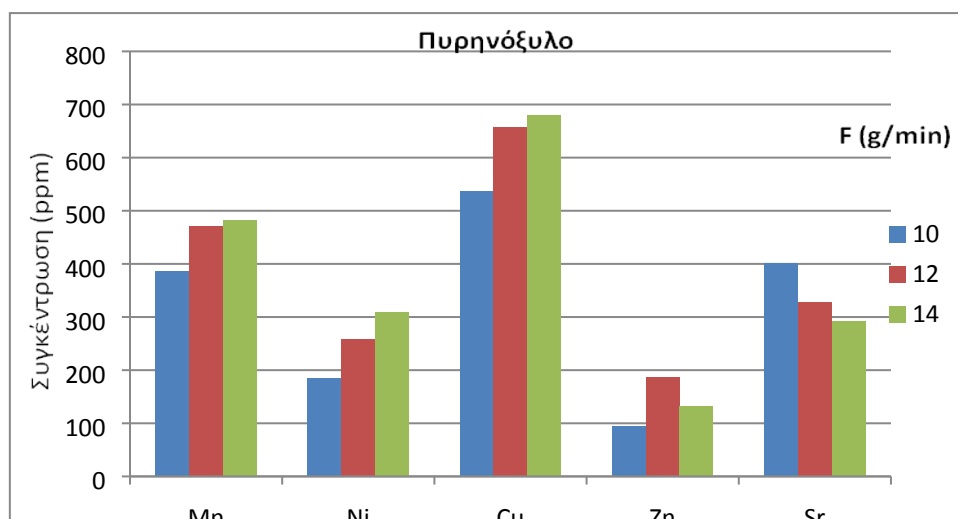


**Διάγραμμα 4.12** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας σε βασικά οξείδια για περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου (%)

Όσον αφορά τη λυμ/λάσπη, με την αύξηση της τροφοδοσίας, από το Διάγραμμα 4.12 διακρίνουμε μια πτώση του  $\text{SiO}_2$  και του  $\text{P}_2\text{O}_5$ , η οποία δικαιολογείται από τη μείωση της ποσότητας του χαλαζία και την απουσία του ροδολικοΐτη στην ιπτάμενη τέφρα για τροφοδοσία καυσίμου μεγαλύτερη από 10 g/min (Πίνακας 4.17).

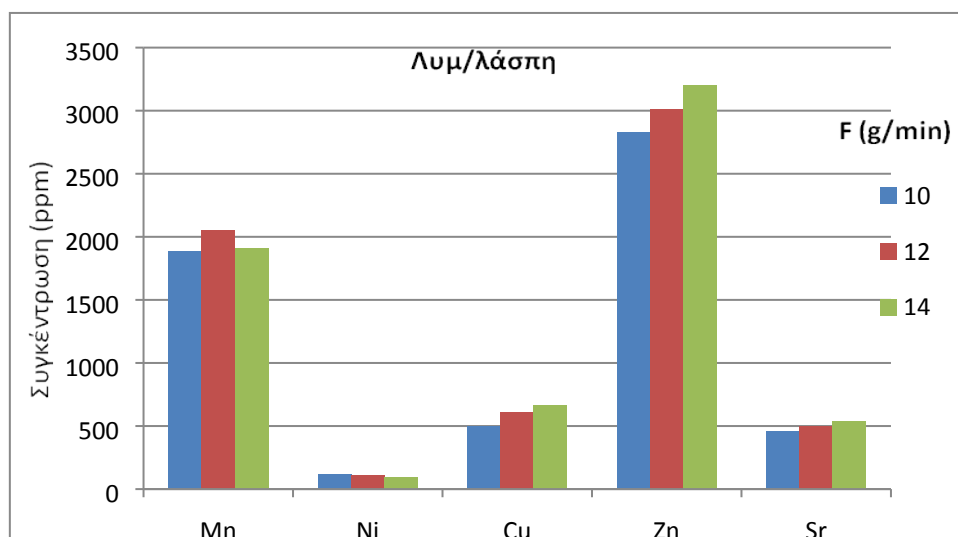
**Πίνακας 4.19** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας σε ιχνοστοιχεία για περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου (%)

Δείγμα	F (g/min)	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Hg	Pb
Πυρηνό- ξύλο	10	387	5.9	185.2	536.3	94.3	6.2	401.5	<DL	<DL	3.0
	12	471.9	4.6	258.7	657.5	187.8	3.6	327.5	<DL	<DL	7.3
	14	482.0	5.0	309.3	680.0	132.7	3.2	292.7	<DL	<DL	0.32
Λυμ/λάσπη	10	1877.1	6.6	112.8	496.7	2828.8	5.1	459.2	<DL	<DL	3.4
	12	2049.7	7.2	111.9	605.4	3006.8	6.0	496.1	<DL	<DL	5.5
	14	1905.1	6.2	95.5	667.4	3196.8	5.1	534.2	<DL	<DL	4.8



**Διάγραμμα 4.13** Χημική ανάλυση σε ιχνοστοιχεία Πυρηνόξυλου για περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  (ppm)

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στην ιπτάμενη τέφρα του πυρηνόξυλου συναρτήσει της τοφοδοσίας του καυσίμου απεικονίζονται στον Πίνακα 4.19 και το Διάγραμμα 4.13. Παρατηρούμε ότι με την αύξηση της τροφοδοσίας αυξάνεται η συγκέντρωση Mn, Ni, Cu και Zn, ενώ μειώνεται η συγκέντρωση Sr. Βαρέα μέταλλα, όπως Co, As, Sr, Cd, Hg και Pb παρελήφθησαν από το Διάγραμμα 4.13, καθώς τα ποσοστά των συγκεντρώσεων τους ήταν πολύ χαμηλά και δεν ξεπερνούσαν τα 7ppm.



**Διάγραμμα 4.14** Χημική ανάλυση σε ιχνοστοιχεία λυμ/λάσπης για περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  (ppm)

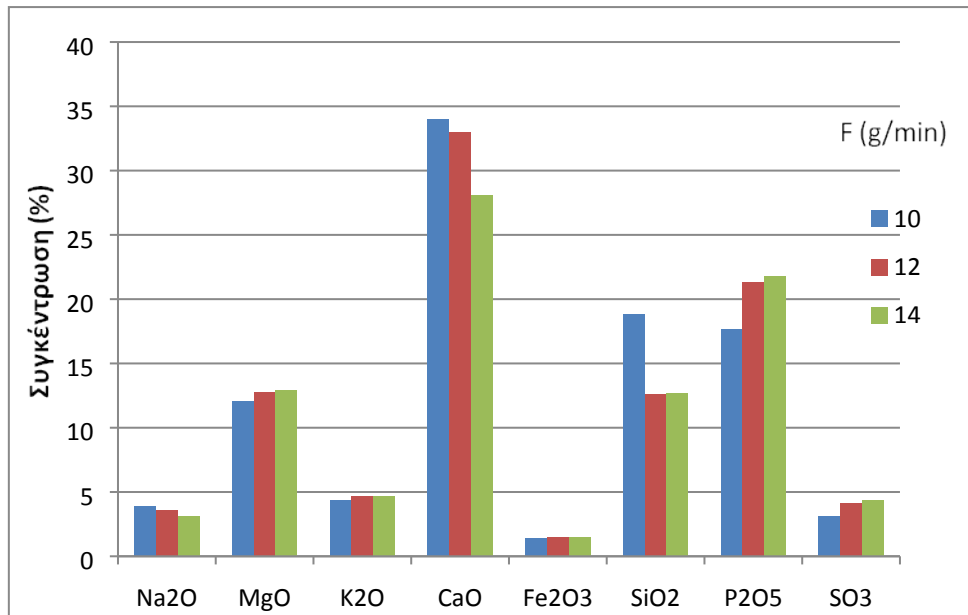
Και στην περίπτωση της λυμ/λάσπης παρατηρούμε ότι αυξάνοντας την ποσότητα του καυσίμου και επομένως και του αέρα (για σταθερή περίσσεια), η ιπτάμενη τέφρα εμπλουτίζεται σε ιχνοστοιχεία.

## 4.4.2 Μίγματα

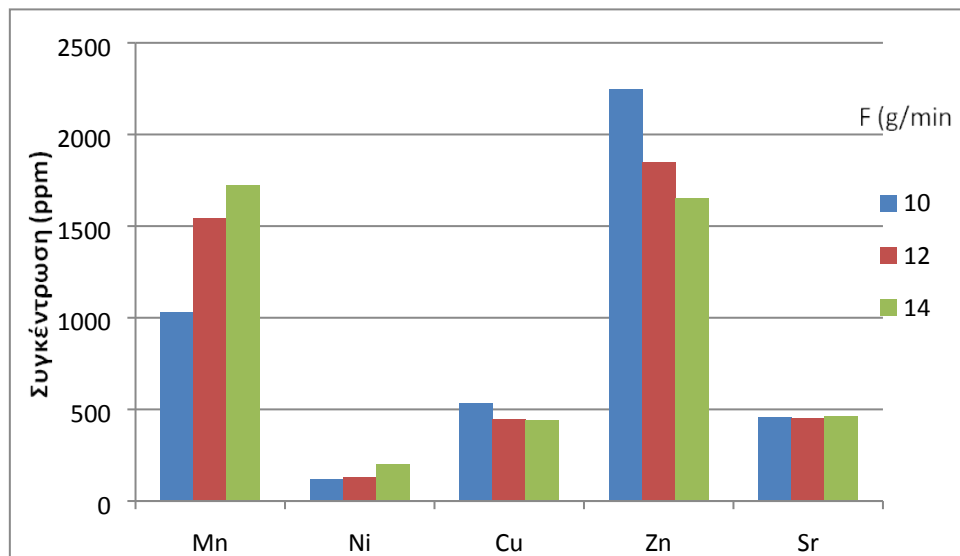
**Πίνακας 4.20** Ορυκτολογική Ανάλυση ιπτάμενης τέφρας Πυρηνόξυλου – Λυμ/λάσπης 50:50 για  $\lambda=1.4$  συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου

Ορυκτολογικές Φάσεις	Τροφοδοσία (g/min)		
	10	12	14
Χαλαζίας $\text{SiO}_2$	++	++	++
Γουιτλοκίτης μαγνησιούχος $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$	++	+++	+++
Ασβεστίτης $\text{CaCO}_3$	++	++	++
Ανυδρίτης $\text{CaSO}_4$	++	++	+
Αιματίτης $\text{Fe}_2\text{O}_3$	+	+	+
Φαιρχιλνίτης $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	+	+	+
Αλβίτης $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	+	+	+
Μοσχοβίτης $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	+	+	+
Υδροξυαπατίτης $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	+		+
Αρκανίτης $\text{K}_2\text{SO}_4$	+	+	+
Περίκλαστο $\text{MgO}$	+		+
Συλβίτης $\text{KCl}$	+	+	+
Μικροκλινής $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	+		+
Νταυζονίτης $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	+	+	+
Νεομπερίτης $\text{MgH}(\text{PO}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+	+	+

Από το Διάγραμμα 4.15 καταλαβαίνουμε ότι σε γενικές γραμμές δεν υπάρχουν σημαντικές διακυμάνσεις στα βασικά οξείδια της ιπτάμενης τέφρας των μιγμάτων με την αλλαγή του ρυθμού τροφοδοσίας του καυσίμου. Αυτό άλλωστε αποδεικνύεται και από τον Πίνακα 4.20, στον οποίο βλέπουμε ότι οι ορυκτολογικές φάσεις και στους τρεις ρυθμούς τροφοδοσίας είναι ίδιες. Οι τιμές κυμάνθηκαν μεταξύ αυτών των δύο καυσίμων.



**Διάγραμμα 4.15** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας Πυρηνόξυλου - Λυμ/λάσπης 50:50 σε βασικά οξείδια για περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  συναρτήσει της τροφοδοσίας (%)

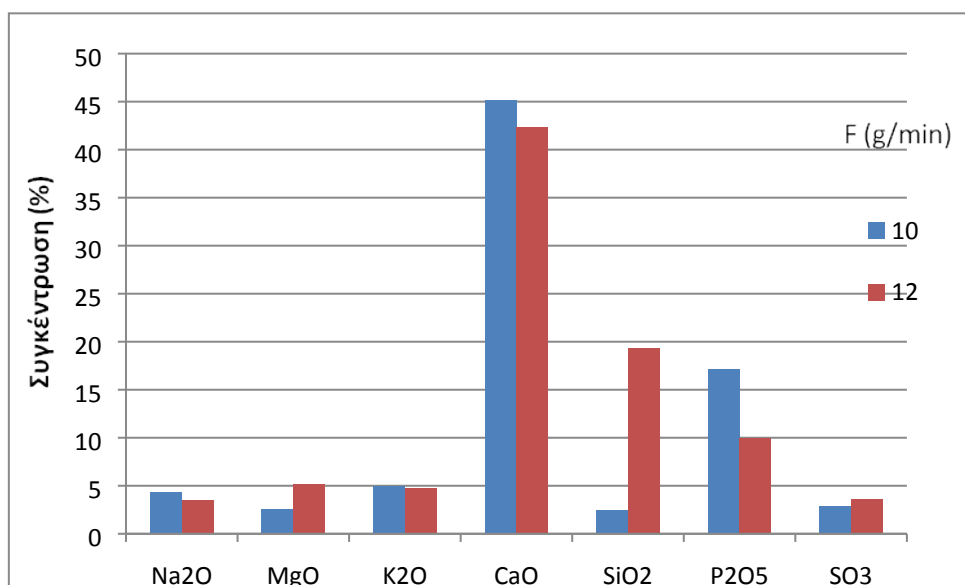


**Διάγραμμα 4.16** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας Πυρηνόξυλου - Λυμ/λάσπης 50:50 σε ιχνοστοιχεία για περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  συναρτήσει της τροφοδοσίας (ppm)

Οι τιμές των ιχνοστοιχείων των ιπτάμενων τεφρών των μιγμάτων πυρηνόξυλου – λυμ/λάσπης κυμάνθηκαν επίσης μεταξύ αυτών των δύο καυσίμων (Διάγραμμα 4.16). Ουσιαστικά διαφοροποιήθηκαν τα Mn και τα Zn, τα οποία αυξάνοντας την ποσότητα του καυσίμου αυξήθηκαν και μειώθηκαν, αντίστοιχα, στην ιπτάμενη τέφρα.

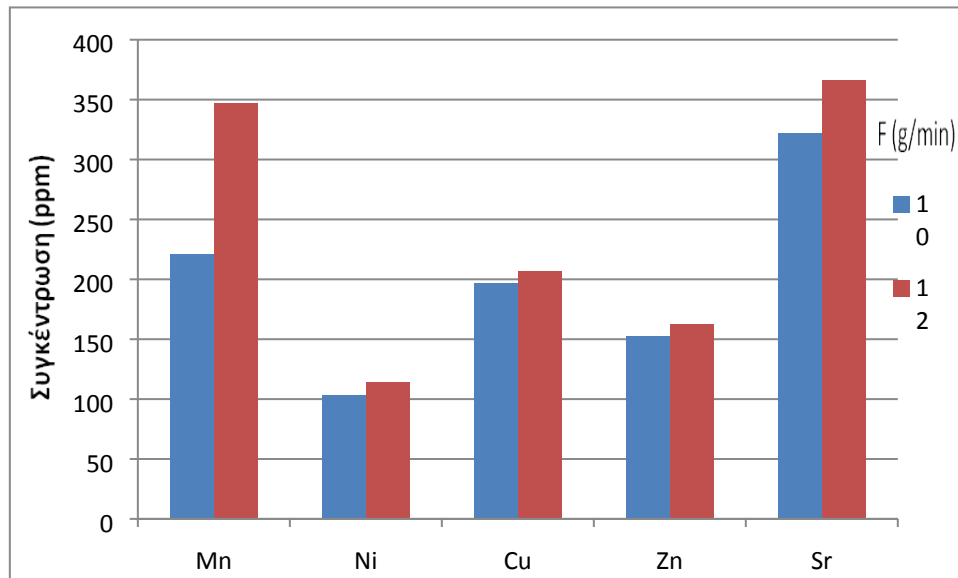
**Πίνακας 4.21** Ορυκτολογική Ανάλυση ιπτάμενης τέφρας πυρηνόξυλου – MBM 50:50 για  $\lambda=1.4$  συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου

Ορυκτολογικές Φάσεις	Τροφοδοσία (g/min)	
	10	12
Χαλαζίας $\text{SiO}_2$	+	+
Γουιτλοκίτης μαγνησιούχος $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$	+	+
Ασβεστίτης $\text{CaCO}_3$	++	++
Ανυδρίτης $\text{CaSO}_4$	++	+++
Αιματίτης $\text{Fe}_2\text{O}_3$	+	+
Φαιρχιλνίτης $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	++	++
Αλβίτης $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	+	++
Μοσχοβίτης $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	+	+
Υδροξυαπατίτης $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	++	++
Αρκανίτης $\text{K}_2\text{SO}_4$	++	++
Περίκλαστο $\text{MgO}$	+	+
Συλβίτης $\text{KCl}$	+	+
Μικροκλινή $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	+	+
Νταυζονίτης $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	+	+
Φωσφορικό νάτριο ασβεστίου $\text{NaCaPO}_4$	+	+



**Διάγραμμα 4.17** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας Πυρηνόξυλου - MBM 90:10 σε ιχνοστοιχεία για περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  συναρτήσει της τροφοδοσίας (%)

Αν παρατηρήσουμε τον Πίνακα 4.21, βλέπουμε ότι οι ορυκτολογικές φάσεις και για τις δυο τροφοδοσίες είναι ίδιες. Αυτό άλλωστε αντανακλάται στο Διάγραμμα 4.17, με εξαίρεση το  $\text{SiO}_2$ , το οποίο αυξήθηκε κατά πολύ όταν αυξήθηκε και η τροφοδοσία του καυσίμου, λόγω της αντίστοιχης αύξησης της ποσότητας του αέρα, που παρέσυρε αδρανές υλικό στον κυκλώνα.



**Διάγραμμα 4.18** Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας Πυρηνόξυλου-MBM 90:10 σε ιχνοστοιχεία για περίσσεια αέρα  $\lambda=1.4$  συναρτήσει της τροφοδοσίας (ppm)

Στο παραπάνω γράφημα απεικονίζεται η χημική ανάλυση του μίγματος πυρηνόξυλου-MBM 90:10 σε ιχνοστοιχεία, συναρτήσει της τροφοδοσίας του καυσίμου. Όπως και για τα μεμονωμένα δείγματα, με αύξηση της τροφοδοσίας η ιπτάμενη τέφρα εμπλουτίστηκε σε ιχνοστοιχεία.

### 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων των πειραμάτων καύσης καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα :

- Από την προσεγγιστική ανάλυση, παρατηρείται ότι το πυρηνόξυλο εμφανίζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά και μικρότερο ποσοστό σε τέφρα απ'ότι η λυμ/λάσπη και τα ζωικά απόβλητα. Η ανώτερη θερμογόνο δύναμη των δειγμάτων είναι παραπλήσια με τους γαιάνθρακες χαμηλής τάξης. Η περιεκτικότητα σε άζωτο είναι αυξημένη μόνο στη λυμ/λάσπη και στα ζωικά απόβλητα. Τέλος, η συγκέντρωση θείου είναι χαμηλή σε όλα τα δείγματα.
- Οι τέφρες των καυσίμων χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε Ca, P και Mg, ενώ το πυρηνόξυλο εμφανίζει και υψηλό ποσοστό σε K. Στα ζωικά απόβλητα οι περιεκτικότητες σε Ca και P είναι πολύ υψηλές.
- Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις στις οποίες εμπεριέχονται τα παραπάνω στοιχεία είναι ο ασβεστίτης, ο ανυδρίτης, ο φαιρχιλντίτης, ο γουιτλοκίτης, ο υδροξυαπατίτης και ο αρκανίτης.
- Γενικά, όλες οι ιπτάμενες τέφρες παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων Mn, Cu, Zn και Sr, με το τελευταίο να δείχνει κάποια συσχέτιση με το Ca. Τα ιχνοστοιχεία των δειγμάτων κυμαίνονται γενικά σε χαμηλά επίπεδα και δεν υπερβαίνουν τα ευρωπαϊκά περιβαλλοντικά όρια.
- Όταν το πυρηνόξυλο αναμείχθηκε με τη λυμ/λάσπη και το κρεατάλευρο, η συγκέντρωση των στοιχείων Ca, Mg και P στις ιπτάμενες τέφρες αυξήθηκε σημαντικά. Οι τιμές των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στις ιπτάμενες τέφρες των μιγμάτων κυμάνθηκε μεταξύ αυτών των αρχικών δειγμάτων.
- Μεταβάλλοντας την περίσσεια του αέρα δεν υπήρξε ουσιαστική διαφοροποίηση στη σύσταση των ιπτάμενων όλων των δειγμάτων.
- Για μικρότερη τροφοδοσία καυσίμου ευνοήθηκε η κατακράτηση Ca, K και P στις τέφρες του πυθμένα, ενώ αυξάνοντας την τροφοδοσία του καυσίμου οι ιπτάμενες τέφρες εμπλουτίστηκαν σε ιχνοστοιχεία.

Όσον αφορά την πιθανή χρησιμοποίηση των εξεταζόμενων μιγμάτων τέφρας, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι, παρά την υψηλή περιεκτικότητά τους σε ασβέστιο και πυρίτιο και τη χαμηλή περιεκτικότητά τους σε θείο, αυτές οι τέφρες δεν είναι κατάλληλες για τις βιομηχανίες τσιμέντου λόγω της απουσίας τους σε αργιλοπυριτικές ενώσεις. Ωστόσο, οι αυξημένες συγκεντρώσεις σε ενώσεις Ca, K και P και ο εμπλουτισμός τους σε θρεπτικά συστατικά Zn, Cu και Mn, θα μπορούσαν να επιτρέψουν τη χρήση αυτών των υλικών ως βελτιωτικά εδάφους. Επίσης, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε μίγματα με άλλα υποπροϊόντα ως λιπάσματα σε όξινα εδάφη.

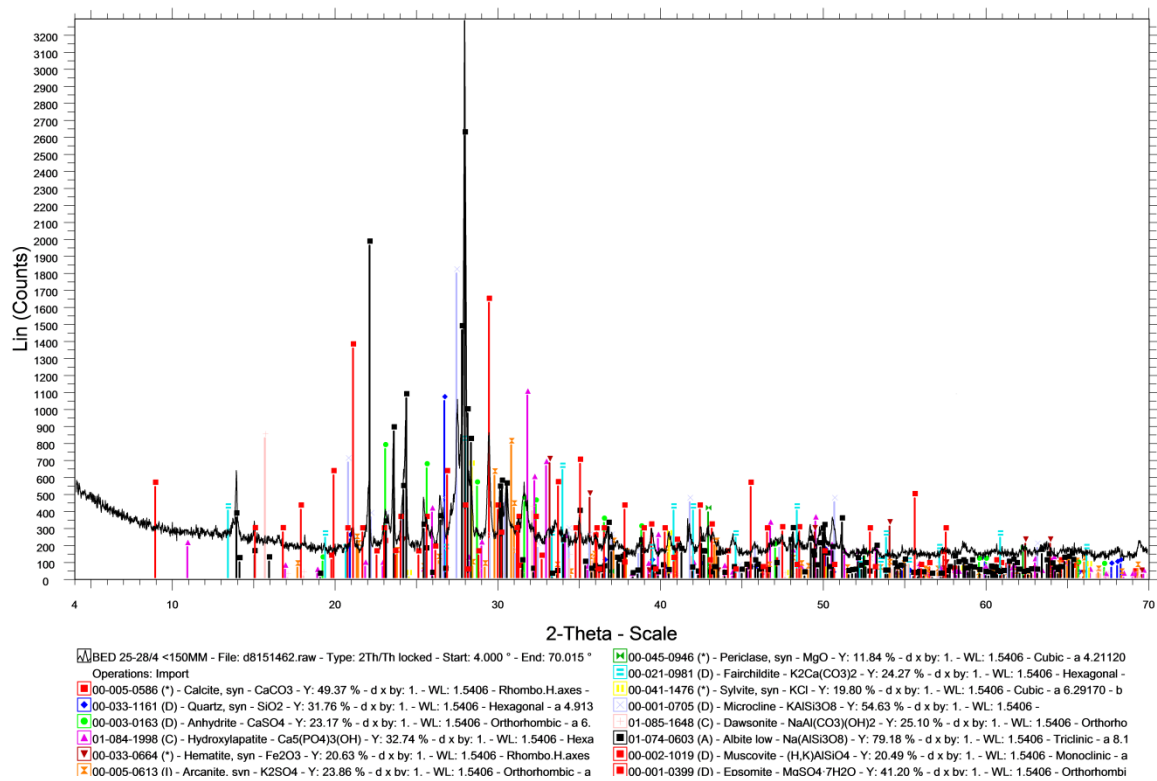
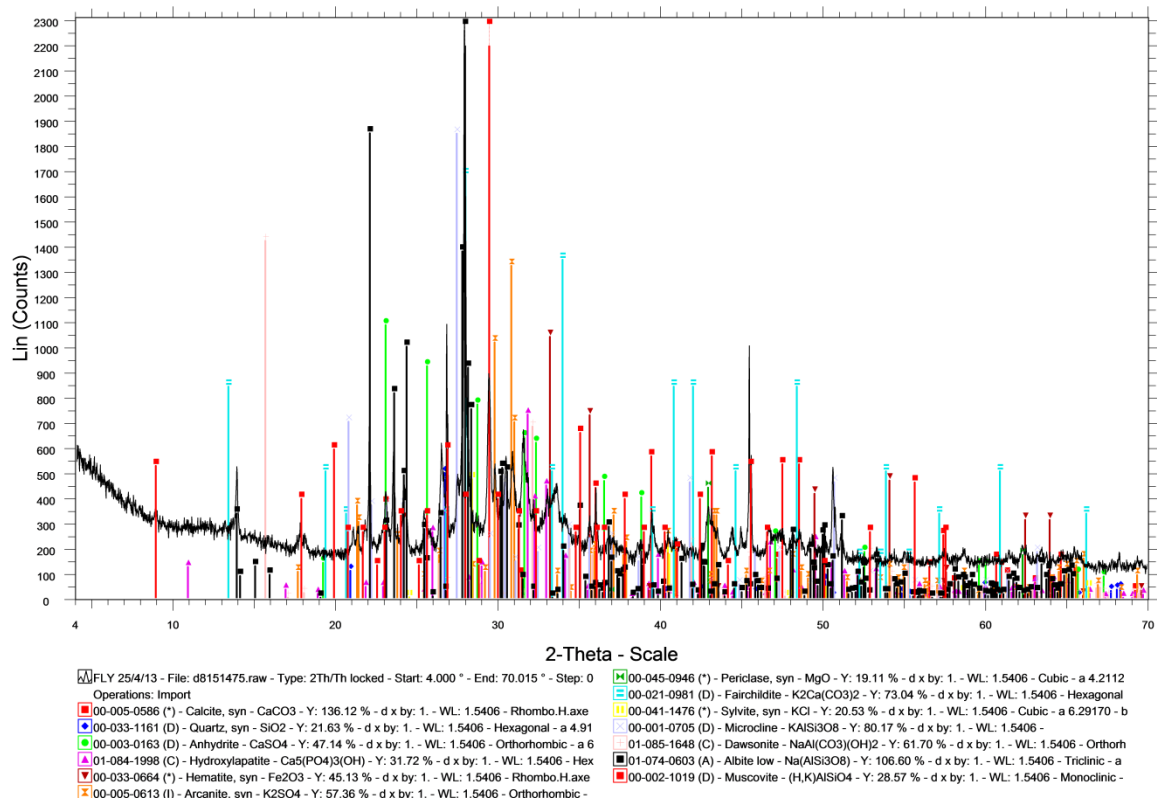
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

**Πίνακας 4.22** Χημική ανάλυση (%) ιπτάμενης τέφρας σε βασικά οξείδια για περίσσεια αέρα λ=1,4.

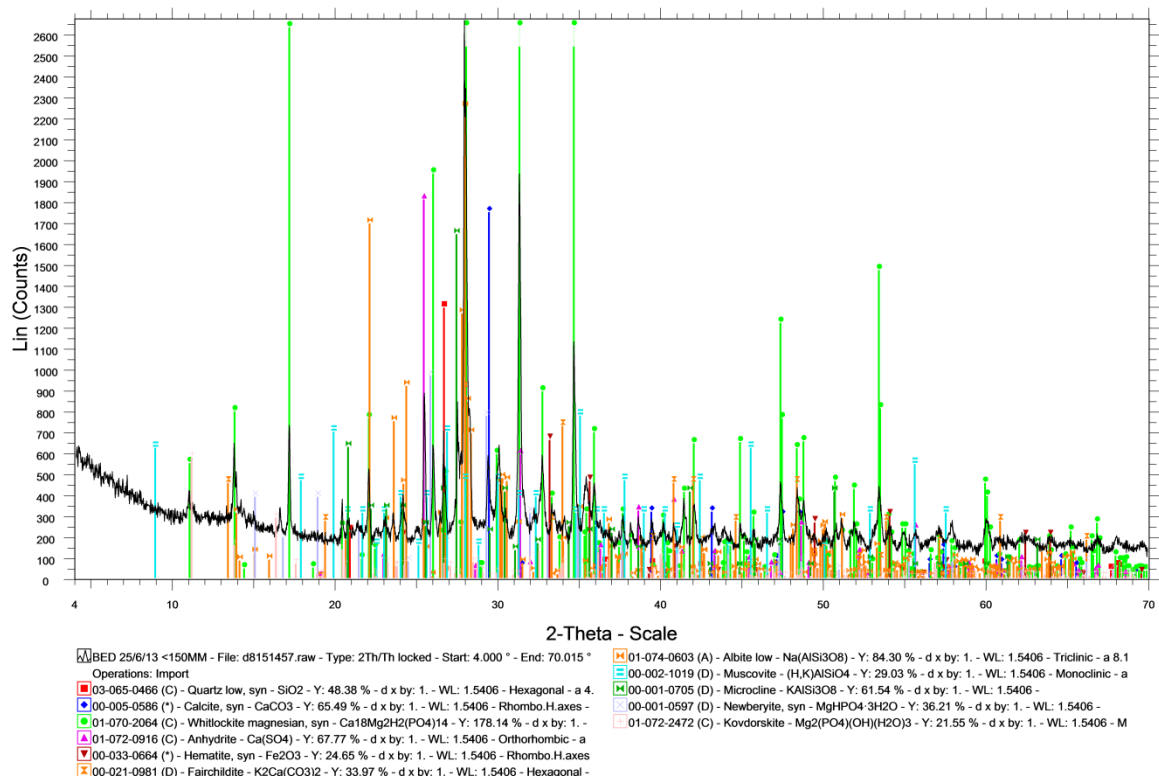
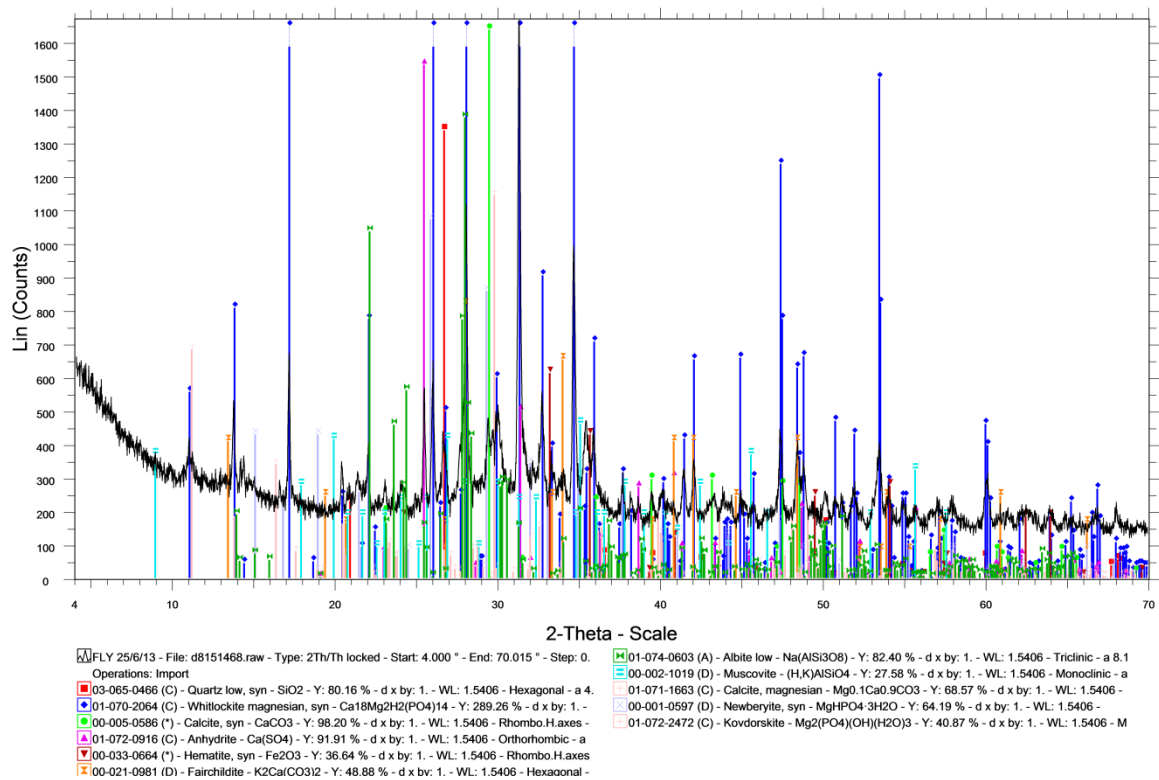
Δείγμα	F g/min	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
Πυρηνόξυλο	10	3.8	4.0	5.9	10.1	23.3	0.11	0.05	1.4	25.4	3.76	3.3
	12	3.7	4.2	2.7	10.1	22.5	0.11	0.06	0.77	29.17	3.86	3.4
	14	4.7	2.8	1.4	4.3	12.6	0.05	0.04	0.59	3.73	17.07	3.4
Λυμ/λάσπη	10	3.1	13.4	0.77	2.8	28.9	0.37	0.24	1.4	15.17	31.4	3.9
	12	3.1	14.4	0.90	3.4	31.5	0.42	0.26	1.6	13.52	17.65	3.8
	14	1.9	12.7	0.67	2.5	27.2	0.34	0.23	1.4	2.31	17.32	4.2
Πυρηνόξυλο- Λυμ/λάσπη CF 50:50	10	3.9	12.1	1.0	4.4	34.0	0.31	0.21	1.4	18.85	17.65	3.1
	12	3.6	12.8	0.90	4.7	33.0	0.37	0.20	1.5	12.6	21.33	4.1
	14	3.1	12.9	0.82	4.7	28.1	0.36	0.22	1.5	12.66	21.79	4.4
Πυρηνόξυλο -MBM 90:10	10	4.3	2.6	0.78	4.9	45.1	0.32	0.03	0.71	2.42	17.12	2.9
	12	3.5	5.2	0.97	4.7	42.3	0.28	0.04	0.69	19.34	9.96	3.6

**Πίνακας 4.23** Χημική ανάλυση (ppm) σε ιχνοστοιχεία για περίσσεια αέρα λ=1,4.

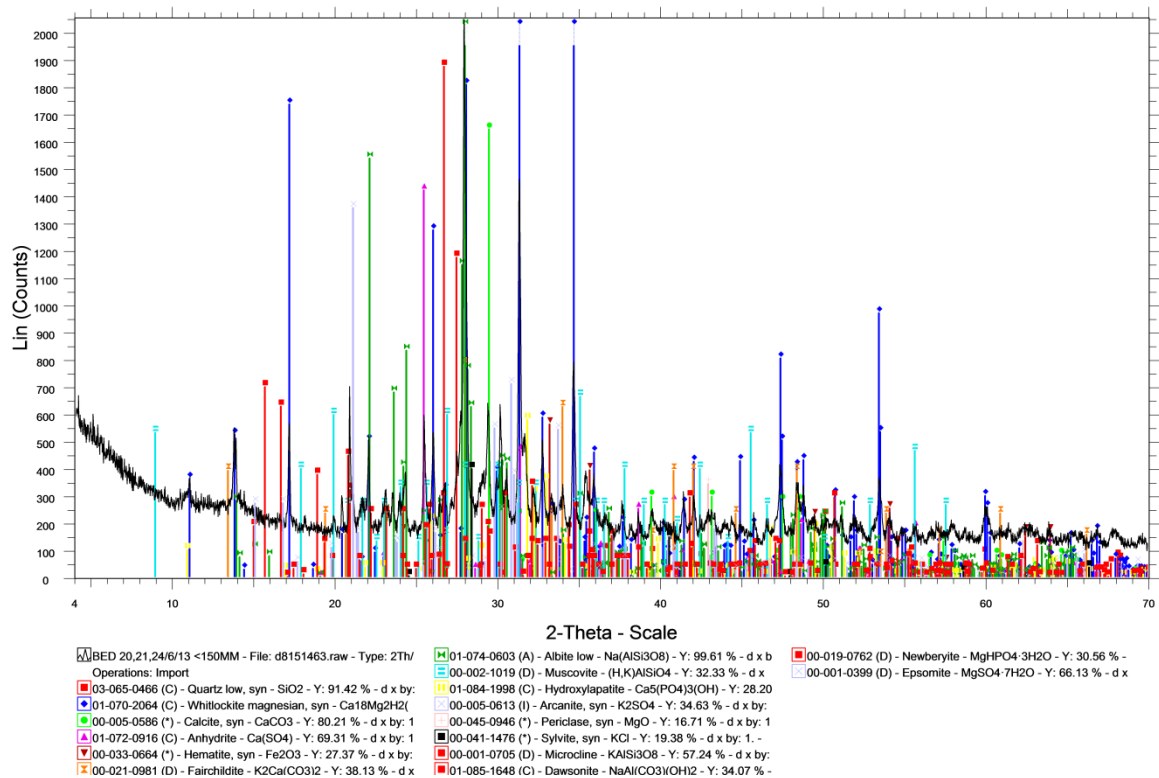
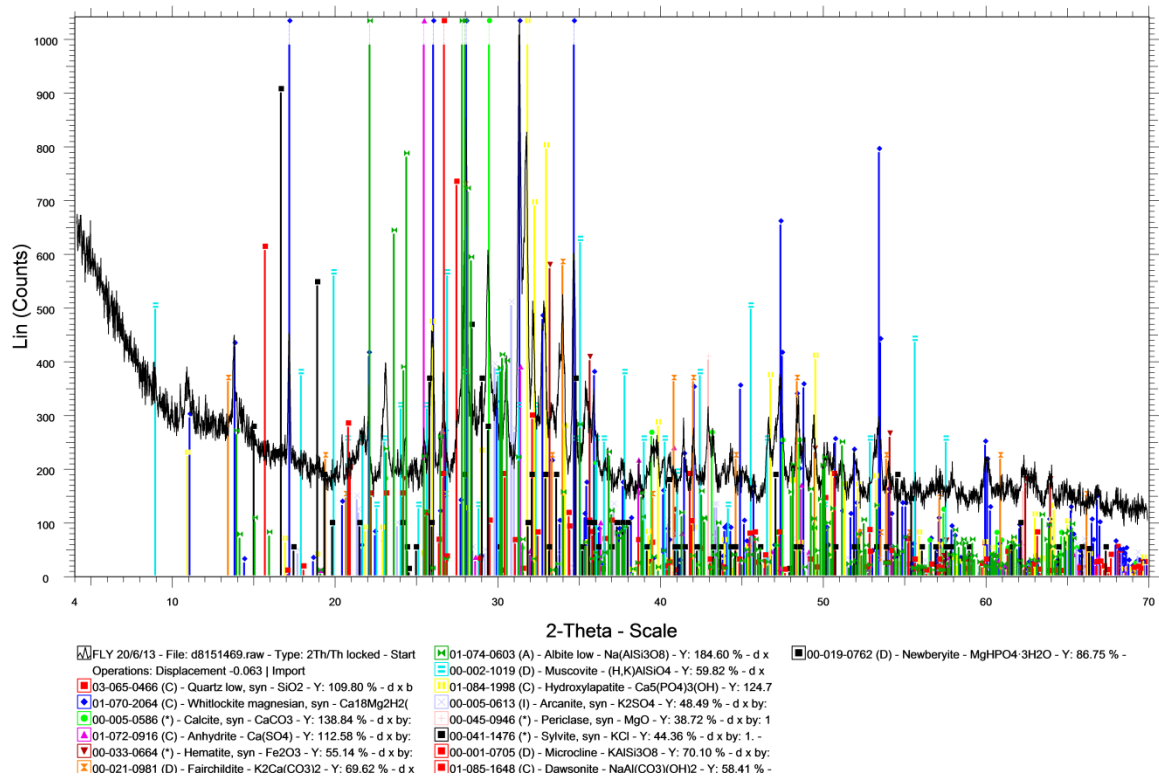
Δείγμα	F(g/min)	Ti	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Hg	Pb
Πυρηνόξυλο	10	671.7	387	5.9	185.2	536.3	94.3	6.2	401.5	<DL	<DL	3.0
	12	625.0	471.9	4.6	258.7	657.5	187.8	3.6	327.5	<DL	<DL	7.3
	14	272.1	282.0	5.0	309.3	680.0	132.7	3.2	292.7	<DL	<DL	0.32
Λυμ/λάσπη	10	2214.3	1877.1	6.6	112.8	496.7	2828.8	5.1	459.2	<DL	<DL	3.4
	12	2497.3	2049.7	7.2	111.9	605.4	3006.8	6.0	496.1	<DL	<DL	5.5
	14	1996.2	1905.1	6.2	95.5	667.4	3196.8	5.1	534.2	<DL	<DL	4.8
Πυρηνόξυλο- Λυμ/λάσπη CF 50:50	10	1821.7	1027.0	6.3	118.2	533.9	2247.0	4.6	454.2	<DL	<DL	2.5
	12	2208.8	1543.5	6.2	128.0	444.6	1844.8	4.3	452.9	<DL	<DL	2.5
	14	2161.4	1722.0	6.3	198.9	439.6	1649.3	4.3	459.3	<DL	<DL	3.3
Πυρηνόξυλο -MBM 90:10	10	1926.6	220.4	2.7	103.5	197.0	152.4	1.9	321.5	<DL	<DL	0.28
	12	1661.4	346.8	3.2	113.9	206.8	162.2	2.6	366.0	<DL	<DL	0.54



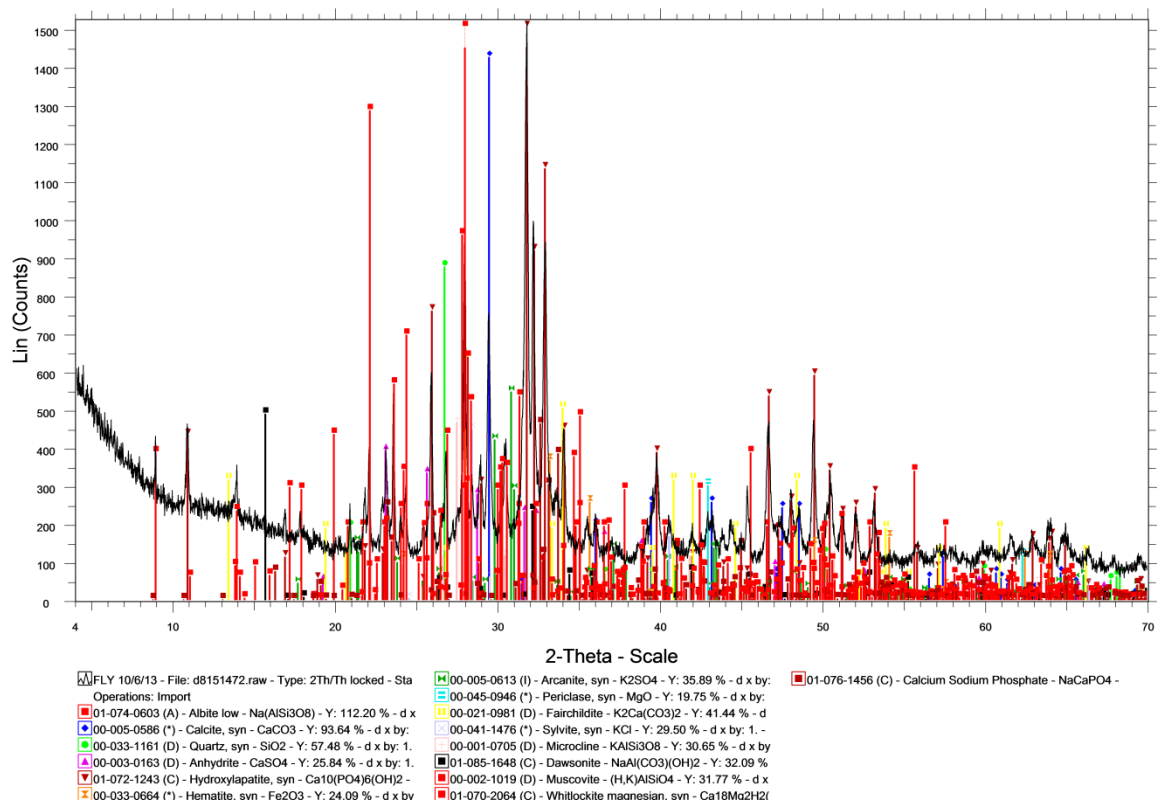
**Διάγραμμα 4.19** Ακτινοδιάγραμμα πυρηγόξυλου ιπτάμενης τέφρας και τέφρας πυθμένα για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  και  $\lambda=1.4$



**Διάγραμμα 4.20** Ακτινοδιάγραμμα λυμ/λάσπης ιπτάμενης τέφρας και τέφρας πυθμένα για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  και  $\lambda=1.4$



**Διάγραμμα 4.21** Ακτινοδιάγραμμα μίγματος πυρηνόξυλου-λυμ/λάσπης ιπτάμενης τέφρας και τέφρας πυθμένα για τροφοδοσία καυσίμου F=12g/min και λ=1.4



**Διάγραμμα 4.22** Ακτινοδιάγραμμα μίγματος πυρηνόξυλου-MBM ιπτάμενης τέφρας για τροφοδοσία καυσίμου  $F=12\text{g/min}$  και  $\lambda=1.4$

### **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] : Πιθαρούλης Μιχάλης, Διπλωματική διατριβή «Ανάλυση υπολειμμάτων από καύση μιγμάτων λιγνίτη και αγροτικής βιομάζας σε πειραματικό αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης.», Πολυτεχνείο Κρήτης, 2006.
- [2] : Ευάγγελος Φλίτρης, Διπλωματική διατριβή «Μονάδες ενεργειακής αξιοποίησης βιομάζας για παραγωγή ηλεκτρισμού.», 2013.
- [3] : Μάρκος Παπάς, Διπλωματική διατριβή «Εκπομπές Αερίων Ρύπων από Συν-Καύση Πυρηνόξυλου και Ζωικών Αποβλήτων της Βιομηχανίας CRETA FARM σε Ρευστοποιημένη Κλίνη.», 2015.
- [4] : Τρικουβέρτης Μάριος-Γεώργιος, Διπλωματική διατριβή « Χαρακτηρισμός τεφρών από καύση υπολειμμάτων εσπεριδοειδών σε ρευστοποιημένη κλίνη», Πολυτεχνείο Κρήτης, Φεβρουάριος, 2013.
- [5] : Τρικουβέρτης Μάριος-Γεώργιος, Μεταπτυχιακή Διατριβή «Μελέτη για την Ενεργειακή Αξιοποίηση Κληματίδων Μέσω Καύσης σε Ρευστοποιημένη Κλίνη- Παραμετρική Αξιολόγηση Εκπομπών και Τεφρών.», Πολυτεχνείο Κρήτης, 2016.
- [6] : Καρατσώρης Φοίβος, Διπλωματική διατριβή «Η Εξέλιξη των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας σε Ευρωπαϊκή Ένωση και Ελλάδα.», Πανεπιστήμιο Μακεδονίας, 2013.
- [10] : Δ.ΒΑΜΒΟΥΚΑ, Βιομάζα, Βιοενέργεια & Περιβάλλον, εκδόσεις Τζιόλα 2009.
- [11] : Κοτρωνάκης Μανώλης, «Μεταπτυχιακή διατριβή Αξιοποίηση Υπολειμμάτων Εσπεριδοειδών για Παραγωγή Ενέργειας. », Πολυτεχνείο Κρήτης, 2012.
- [12] : T.van Herwijnen and L. Kuiper, Innovative ideas and market opportunities identified by the biomass upstream consortium, Proceedings of the 14<sup>th</sup> European Biomass Conference, p.492, Paris, 2005.
- [13] : Βάμβουκα , Δ., «Καθαρή χρήση γαιανθράκων – Τεχνολογίες χαμηλής τάξης», Εκδόσεις Ιων, 2002.
- [14] : Baxter, L. L., Miles, T. R. , Miles Jr., Jenkins, B. M., Milne, T., Dayton, D. , Bryers, R. W., and Oden, L. L., «The behavior of inorganic material in biomass – fired power boilers : field and laboratory experiences», Fuel Processing Technology, Volume 54, Issue 1-3, p. 47-78, 1998.
- [15] : Σιούλας, Κ., Βιοαέριο στην Ελλάδα, Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας 2009.
- [16] : Obernberger, I., «Decentralized biomass combustion: State of the art and future development», Biomass and Bioenergy, Volume 14, Issue 1, p. 33-56, 1998.

- [17] : Standard Specification for Fly Ash and Raw Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete, ASTM C618-94a, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995.
- [18] : C. Lanzerstorfer, Chemical composition and physical properties of filter fly ashes from eight grate-fired biomass combustion plants, J. Environ. Sci. 30, p. 191-197, 2015.
- [20] : Despina Vamvuka, George Kaniadakis, Despina Pentari, George Alevizos, Zoe Papapolikarpou, «Comparison of ashes from fixed/fluidized bed combustion of swine sludge and olive by-products. Properties, environmental impact and potential uses.» Renewable Energy: p. 80, 2017.
- [21] : Despina Vamvuka, Marcos Papas, N. Alloimonos, and M. Karenekaki, «Evaluation of Meat and Bone Meal as a Secondary Fuel with Olive Byproducts in a Fluidized Bed Unit. Performance and Environmental Impact of Ashes.» Energy & fuels: p.7220, 2017.
- [22] : Despina Vamvuka, Despina Pentari «Characterization of Ash Materials from Fluidized Bed Combustion of Agricultural Wastes. Effect on System Performance, Environmental Impact and Valorization.» p.3, 2016.

### Διαδικτυακές Πηγές

- [7] : [http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass\\_guide.pdf](http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass_guide.pdf)
- [8] : [http://users.sch.gr/imarinakis/biomass\\_energy.htm](http://users.sch.gr/imarinakis/biomass_energy.htm)
- [9] : [http://www.cres.gr/kape/energeia\\_politis/energeia\\_politis\\_biomass\\_ypol.htm](http://www.cres.gr/kape/energeia_politis/energeia_politis_biomass_ypol.htm)
- [19]: <http://www.cretafarms.gr/>