



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Επίδραση της Τεχνικής της Ελεγχόμενης Έκπλυσης στη
Θερμική Συμπεριφορά και Λειτουργία των Κλιβάνων Κατά την
Συν-καύση Λιγνιτών και Βιομαζικών Υλικών

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Χρήστος Αυγουστίδης-Μέριανος

Εξεταστική Επιτροπή

Δέσποινα Βάμβουκα, Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Γεώργιος Αλεβίζος, Αναπληρωτής Καθηγητής

Στυλιανός Σφακιωτάκης, ΕΔΠ

Χανιά, Οκτώβριος 2019

Περίληψη

Η συν-καύση των αγροτικών ή δασικών υπολειμμάτων με λιγνίτη σε υφιστάμενους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, διότι εκτός από τα περιβαλλοντικά οφέλη, αντικαθιστά μέρος των συμβατικών καυσίμων και δεν απαιτεί μεγάλες επενδύσεις σε νέες μονάδες βιομάζας. Στα πλαίσια της εργασίας αυτής, μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά βιομαζικών υλικών (κλαδοδέματα ακακίας, άχυρο σίτου, στελέχη αγγινάρας, υπολείμματα εκκοκισμού βάμβακος και πυρήνες ροδάκινου) κατά την συν-καύση τους με τους λιγνίτες Μαυροπηγής και Νότιου Πεδίου. Επίσης, διερευνήθηκε η θερμική συμπεριφορά των δειγμάτων μετά την απομάκρυνση προβληματικών στοιχείων κατά την καύση τους.

Η καύση των βιομαζικών υλικών πραγματοποιήθηκε μεταξύ 192 και 566°C και στους λιγνίτες μεταξύ 208 και 736 °C, ενώ η θερμοχημική αντιδραστικότητα ακολούθησε τη σειρά : άχυρο σίτου> κλαδοδέματα ακακίας> υπολείμματα εκκοκισμού βάμβακος> στελέχη αγγινάρας> πυρήνες ροδάκινου> λιγνίτης Νότιου Πεδίου> λιγνίτης Μαυροπηγής. Κατά την συν- καύση των δύο λιγνιτών με τα βιομαζικά υλικά παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό συμμετοχής της βιομάζας στο μίγμα, αυξάνεται ο ρυθμός καύσης του μίγματος και τα μέγιστα των ρυθμών μετατοπίστηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η τάση επικαθίσεων/επισκωριώσεων των μιγμάτων λιγνίτη/εκχυλισμένων βιομαζικών υλικών μειώθηκε. Στους λιγνίτες, με την προσθήκη των βιομαζικών υλικών αυξήθηκε η θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης της τέφρας στα μίγματα (έως και 60°C), καθώς και η θερμοκρασία ροής (έως 40°C) σε σύγκριση με τους λιγνίτες. Όταν τα εκχυλισμένα βιομαζικά υλικά αναμίχθηκαν με τους λιγνίτες, παρατηρήθηκε ότι όλες οι θερμοκρασίες τήξης αυξήθηκαν σε σύγκριση με τις θερμοκρασίες των μη εκχυλισμένων μιγμάτων.

Περιεχόμενα

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	4
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	6
2.1 Ο Ρόλος των Λιγνιτών στην Παγκόσμια Παραγωγή Ενέργειας και στην Ελλάδα	6
2.2 Ενεργειακή Αξιοποίηση Υπολειμματικής Βιομάζας	9
2.2.1 Υπολειμματική βιομάζα	9
2.2.2 Τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης.....	13
2.3 Συν-καύση Γαιανθράκων και Υπολειμματικής Βιομάζας	15
2.3.1 Επίδραση της σύνθεσης της τροφοδοσίας στη λειτουργία των μονάδων καύσης	15
2.3.2 Μέθοδοι μείωσης φαινομένων επικαθίσεων και επισκωρώσεων των κλιβάνων καύσης	17
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	19
3.1 Προέλευση δειγμάτων και επεξεργασία	19
3.1.1 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση.....	20
3.1.2 Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης	23
3.2 Μέθοδος Εκχύλισης Βιομαζικών Υλικών με Νερό	23
3.3 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση.....	24
3.3.1 Περιγραφή εξοπλισμού	24
3.3.2 Μεθοδολογία εκτέλεσης των δοκιμών.....	26
3.4 Αναλύσεις τεφρών.....	28
3.4.1 Ορυκτολογική ανάλυση	28
3.4.2 Χημική ανάλυση	29
3.4.3 Ανάλυση ευτηκτότητας.....	34
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ.....	36
4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων	36
4.1.1 Προσεγγιστική ανάλυση	36
4.1.2 Στοιχειακή ανάλυση.....	37
4.2. Καύση Αρχικών Δειγμάτων και Μιγμάτων	37
4.2.1.Χαρακτηριστικές παράμετροι θερμικής διάσπασης	37
4.2.2 Χαρακτηρισμός τεφρών	45
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	66
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	68
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....	71

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....	78
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ.....	85
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ.....	89

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στις μέρες μας, η χρήση βιομαζικών υλικών διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια αγορά για την παραγωγή ενέργειας. Η συν-καύση των αγροτικών ή δασικών υπολειμμάτων με λιγνίτη σε υφιστάμενους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, διότι εκτός από τα περιβαλλοντικά οφέλη, αντικαθιστά μέρος των συμβατικών καυσίμων και δεν απαιτεί μεγάλες επενδύσεις σε νέες μονάδες βιομάζας [1]. Επίσης, η καύση βιομάζας-γαιάνθρακα αντιπροσωπεύει μια βραχυπρόθεσμη, σχετικά χαμηλού κινδύνου και κόστους, βιώσιμη επιλογή πηγών ενέργειας, που υπόσχεται μείωση των καθαρών εκπομπών CO₂ και μείωση των εκπομπών SO_x και NO_x. Ωστόσο, εκτεταμένες μελέτες σχετικά με την συν-καύση λιγνίτη/βιομάζας έχουν εντοπίσει αρκετούς τεχνικούς περιορισμούς, όπως τον χειρισμό και την τροφοδοσία των υλικών, προβλήματα επικαθίσεων και επισκωριώσεων στους λέβητες και χαμηλή θερμική απόδοση [2-7], εξαιτίας των διαφορετικών φυσικών (υγρασία, πυκνότητα, αλεστότητα) και χημικών ιδιοτήτων (περιεκτικότητα σε πτητικές ουσίες, θερμοκρασία καύσης, σύσταση τέφρας) των λιγνιτών και των βιομαζικών υλικών.

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής, μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά βιομαζικών υλικών (κλαδοδέματα ακακίας, άχυρο σίτου, στελέχη αγγινάρας, υπολείμματα εκκοκισμού βάμβακος και πυρήνες ροδάκινου) κατά την συν-καύση τους με τους λιγνίτες Μαυροπηγής και Νότιου Πεδίου, με απώτερο σκοπό την αξιοποίησή τους για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Κίνητρο της μελέτης αυτής αποτέλεσε το γεγονός ότι τόσο οι λιγνίτες όσο και τα βιομαζικά υλικά υπάρχουν σε μεγάλες ποσότητες στην Ελλάδα και είναι άμεσα διαθέσιμα και αξιοποιήσιμα.

Πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυτομετρική ανάλυση με τη χρήση θερμοζυγού (thermogravimetry - TGA). Η TGA ανάλυση χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της προσεγγιστικής ανάλυσης των δειγμάτων, καθώς και για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών παραμέτρων της καύσης, τόσο για τα βιομαζικά υλικά και τους λιγνίτες, όσο και για τα μίγματά τους. Ακόμα, έγινε θερμοβαρυτομετρική ανάλυση στα βιομαζικά υλικά μετά την εκχύλισή τους με νερό, καθώς και στα μίγματά τους με τους λιγνίτες. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν να διερευνηθεί η θερμική

συμπεριφορά των δειγμάτων μετά την απομάκρυνση προβληματικών στοιχείων κατά την καύση.

Στις τέφρες όλων των δειγμάτων, καθώς και των μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζα που προήλθαν μετά την καύση, πραγματοποιήθηκε χημική και ορυκτολογική ανάλυση για την ποσοτική και ποιοτική σύστασή τους. Σκοπός ήταν να εξαχθούν συμπεράσματα για τη συμπεριφορά των τεφρών κατά την καύση και την συν-καύση, ώστε να αποφευχθούν φαινόμενα επικαθίσεων και επισκωριώσεων στους καυστήρες.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Ο Ρόλος των Λιγνιτών στην Παγκόσμια Παραγωγή Ενέργειας και στην Ελλάδα

Ο λιγνίτης, χρησιμοποιείται κυρίως ως καύσιμο για την παραγωγή ατμού- ηλεκτρικής ενέργειας. Τα κύρια χαρακτηριστικά του είναι η υψηλή του περιεκτικότητα σε υγρασία, που κυμαίνεται από 35-65% [24]

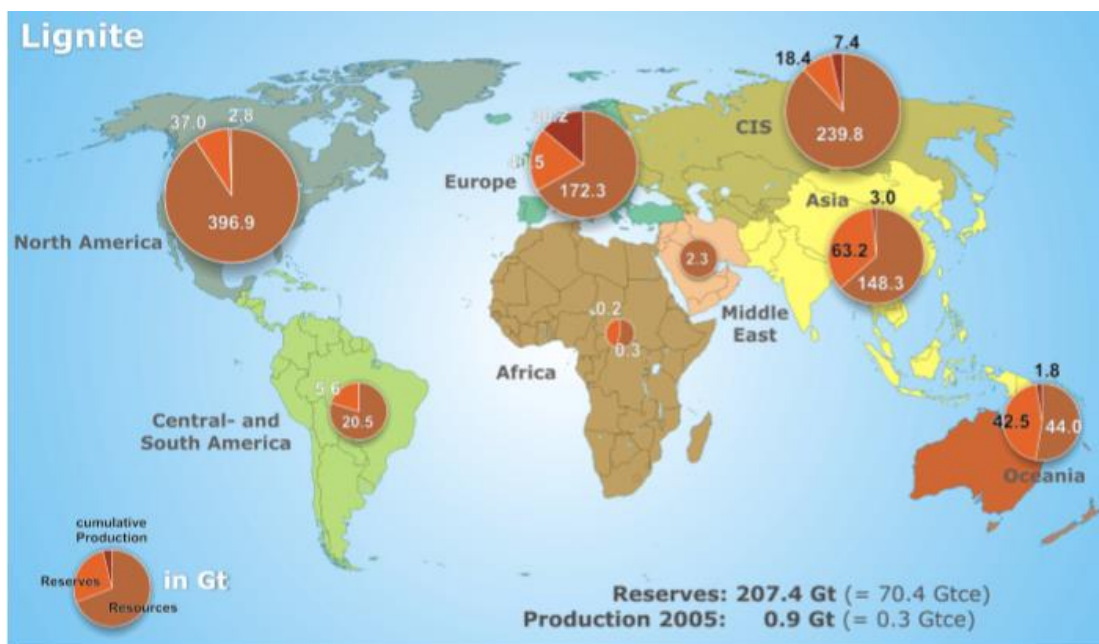
Εξαιτίας της χαμηλής περιεκτικότητας σε ενέργεια και της υψηλής περιεκτικότητας σε υγρασία, η μεταφορά του λιγνίτη καθίσταται δύσκολη κι ως εκ τούτου χρησιμοποιείται από εργοστάσια, οι εγκαταστάσεις των οποίων βρίσκονται πολύ κοντά σε ορυχεία λιγνίτη. Για αυτούς τους λόγους, ο λιγνίτης δεν αποτελεί συχνό εμπόρευμα στη παγκόσμια αγορά, αλλά αξιοποιείται τοπικά από την κάθε χώρα εξόρυξής του [24].

Λόγω της ύπαρξης κοιτασμάτων γαιάνθρακα σε πολλές χώρες, είτε πρόκειται για χώρες του Οργανισμού Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (ΟΟΣΑ), είτε για αναπτυσσόμενες χώρες, το γεωστρατηγικό πλεονέκτημα σε σύγκριση με το αργό πετρέλαιο και το φυσικό αέριο είναι μεγάλο. Περίπου το 70% των αποθεμάτων παγκοσμίως συγκεντρώνεται μεταξύ της βορειοδυτικής Σιβηρίας σε όλη την περιοχή της Κασπίας και των παράκτιων κρατών του Περσικού Κόλπου.

Οι παγκόσμιες πηγές λιγνίτη ανέρχονται σε 1025 δισεκατομμύρια τόνους. Υπολογίζεται ότι από το 1800 μέχρι και σήμερα έχουν ήδη παραχθεί και καταναλωθεί περίπου 62,5 δισεκατομμύρια τόνοι. Από το 1988 άρχισε σταδιακά να παρατηρείται μείωση στην εξαγωγή λιγνίτη, η οποία διήρκεσε μέχρι και το 1999 όπου παραχθήκαν μόλις 0,9 δισ. τόνοι. Ωστόσο παρατηρείται ότι η παγκόσμια παραγωγή παραμένει σταθερή την τελευταία εικοσαετία, με ρυθμούς ανάπτυξης από 0 έως 2%. Με δεδομένα αυτά τα στοιχεία, υπολογίζεται πως μέχρι το 2100 τα εναπομείναντα αποθέματα λιγνίτη παγκοσμίως θα έχουν εξαντληθεί [8].

Σύμφωνα με μέτρησεις, το 30,5% του παγκόσμιου αποθέματος λιγνίτη εντοπίζεται στην Ασία (63,2 δις.τ), το 20,5% (42,5 Gt) στην Ωκεανία, το 19,5% (40,5 Gt) στην Ευρώπη, το 17,8% (Gt) στη Βόρεια Αμερική, το 8,9% στην Πρώην Σοβιετική Ένωση

(18,4 Gt), 2,7% (5,6 Gt) στην Κεντρική και Νότια Αμερική, 0,1% (0,2 Gt) στην Αφρική, και πολύ μικρές ποσότητες στη Μέση Ανατολή. Μεγάλο ποσοστό της τάξεως του 25% των παγκόσμιων μη-εξορυγμένων αποθεμάτων λιγνίτη βρίσκονται στην Αυστραλία. Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζεται η κατανομή αυτών των αποθεμάτων παγκοσμίως, η συσσωρευμένη παραγωγή από το 1800, καθώς και οι πόροι συγκεκριμένων περιοχών [8].



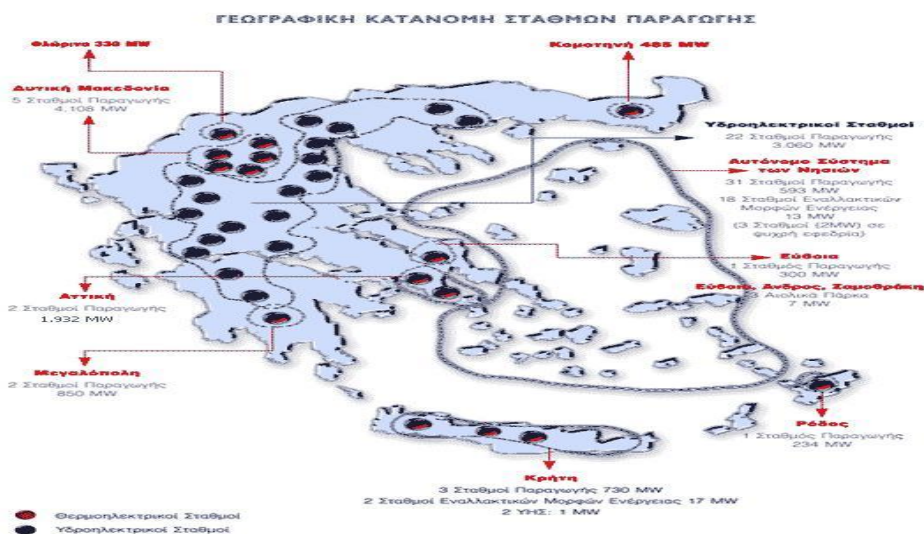
Σχήμα 2.1: Παγκόσμια κατανομή συνολικού δυναμικού του λιγνίτη το 2005 [8].

Για την Ελλάδα, ο λιγνίτης αποτελεί ουσιαστικά το μοναδικό ορυκτό καύσιμο. Οι κύριες αιτίες, που η Ελλάδα οδηγήθηκε από τη δεκαετία του 1950 στην καύση λιγνίτη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ήταν κυρίως η ανάγκη για αξιοποίηση των εγχώριων πηγών και το παραδοσιακό χαμηλό κόστος του.

Τα συνολικά βεβαιωμένα γεωλογικά αποθέματα λιγνίτη στη χώρα ανέρχονται σε περίπου 5 δις. τόνους. Τα κοιτάσματα αυτά παρουσιάζουν αξιοσημείωτη γεωγραφική εξάπλωση στον ελληνικό χώρο. Με τα σημερινά τεχνικο-οικονομικά δεδομένα τα κοιτάσματα που είναι κατάλληλα για ενεργειακή εκμετάλλευση, ανέρχονται σε περίπου 3,2 δις τόνους και ισοδυναμούν με 450 εκ. τόνους πετρελαίου. Τα κυριότερα εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα λιγνίτη βρίσκονται στις περιοχές Πτολεμαΐδας, Αμυνταίου και Φλώρινας με υπολογισμένο απόθεμα 1,8 δις τόνους, στην περιοχή της

Δράμας με απόθεμα 900 εκ. τόνους και στην περιοχή Ελασσόνας με 169 εκ. τόνους. Επίσης στην Πελοπόννησο, περιοχή Μεγαλόπολης, υπάρχει λιγνιτικό κοίτασμα με απόθεμα περίπου 223 εκ. τόνους. Με βάση τα συνολικά εκμεταλλεύσιμα αποθέματα λιγνίτη της χώρας και τον προγραμματιζόμενο ρυθμό κατανάλωσης στο μέλλον, υπολογίζεται ότι τα αποθέματα αυτά επαρκούν για περισσότερο από 45 χρόνια. Μέχρι σήμερα οι εξορυχθείσες ποσότητες λιγνίτη φτάνουν περίπου στο 29% των συνολικών αποθεμάτων. Η συνολική ετήσια εξόρυξη λιγνίτη έφτασε το μέγιστό της το 2004, με 72 εκατομμύρια τόνους για να πέσει το 2013 στα 54 εκ. τόνους [23]. Η Ελλάδα, είναι η 5η χώρα στον κόσμο και 2η στην Ε.Ε στην εξόρυξη λιγνίτη.[23]

Περίπου το 97% του λιγνίτη που χρησιμοποιείται για την τροφοδοσία των σταθμών ηλεκτροπαραγωγής με λιγνίτη στην Ελλάδα, εξορύσσεται από την ΔΕΗ, η οποία είναι και ο μεγαλύτερος παραγωγός. Το 2009 η ΔΕΗ παρείχε το 85,6% του συνόλου της ζήτησης ενέργειας στην Ελλάδα, ενώ ο αριθμός αυτός μειώθηκε σε 77,3% το 2010. Σχεδόν το μισό (48%) της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ΔΕΗ παράγεται με τη χρήση λιγνίτη, με μικρή πτώση από το 51,6% το 2009. Επί του παρόντος, η συνολική παραγωγική δυναμικότητα της Ελλάδας ανέρχεται σε 12.760 MW, εκ των οποίων τα 5288MW προέρχονται από την αξιοποίηση των λιγνιτών. Η παραγωγική ικανότητα της ΔΕΗ αντιπροσωπεύει το 92% της συνολικής παραγωγικής δυναμικότητας στην Ελλάδα. Το Σχήμα 2.2 παρουσιάζει τη θέση των σταθμών ηλεκτροπαραγωγής της ΔΕΗ [23].



Σχήμα 2.2: Θέσεις των σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας [23].

Τα πλεονεκτήματα από την εκμετάλλευση του λιγνίτη στην χώρα μας είναι αρκετά. Αρχικά, ο λιγνίτης είναι ένα οικονομικό καύσιμο. Με την εκμετάλλευση του, η ΔΕΗ εξασφάλισε τις τελευταίες δεκαετίες, τις χαμηλότερες τιμές ρεύματος στην Ευρώπη. Επίσης, από τα διαθέσιμα οικονομικά στοιχεία προκύπτει ότι το μέσο κόστος της λιγνιτικής MWh, κατά μέσο όρο, για το σύνολο των λιγνιτικών σταθμών κυμαίνεται από 50 έως 60 €/ MWh [22]. Ακόμα, ο λιγνίτης ως εγχώριο καύσιμο ανοίγει θέσεις εργασίας σε περιοχές όπου λειτουργούν ορυχεία και θερμοηλεκτρικές μονάδες. Σύμφωνα με απολογιστικά οικονομικά στοιχεία, από τη ΔΕΗ αποδίδονται στις τοπικές κοινωνίες που αναπτύσσεται η λιγνιτική δραστηριότητα σε ετήσια βάση πάνω από € 380 εκ. με τη μορφή μισθών, έργων και τοπικών προμηθειών. Ένα ακόμη σημαντικό όφελος που έχει αποφέρει η εκμετάλλευση του λιγνίτη είναι η τηλεθέρμανση. Σήμερα, η θέρμανση της Πτολεμαΐδας και της Κοζάνης γίνεται με ζεστό νερό, το οποίο εξασφαλίζεται από τους ατμόηλεκτρικούς σταθμούς της περιοχής. Έτσι οι πόλεις αυτές, με τη συνεργασία της ΔΕΗ, προσφέρουν στους κατοίκους τους, με οικολογικό τρόπο, φθηνή οικιακή θέρμανση. Η τηλεθέρμανση ξεκίνησε για πρώτη φορά στην Πτολεμαΐδα, με τη συνεργασία της ΔΕΗ. Σήμερα, εγκαταστάσεις T/Θ διαθέτουν οι πόλεις της Κοζάνης, Πτολεμαΐδας, Αμύνταιου, Φιλώτα, Μεγαλόπολης και των Σερρών που αξιοποιούν το θερμικό φορτίο των γειτονικών θερμοηλεκτρικών σταθμών [22].

2.2 Ενεργειακή Αξιοποίηση Υπολειμματικής Βιομάζας

2.2.1 Υπολειμματική βιομάζα

Οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας είναι απορριπτόμενα υλικά τα οποία περιέχουν ενέργεια και προέρχονται κυρίως από παρθένα βιομάζα. Η υπολειμματική μορφή βιομάζας παράγεται κυρίως από ανθρώπινες δραστηριότητες και ορισμένα φυσικά γεγονότα. Περιλαμβάνει τα αγροτικά υπολείμματα, τα δασικά υπολείμματα, τα βιομηχανικά απόβλητα και τα αστικά απορρίμματα.

➤ Αγροτικά υπολείμματα

Τα υπολείμματα της καλλιέργειας είναι όλα τα μη βρώσιμα τμήματα των φυτών, τα οποία εγκαταλείπονται στους αγρούς μετά την συγκομιδή και τα υπολείμματα, τα οποία δημιουργούνται στις μονάδες συσκευασίας ή απορρίπτονται κατά την

επεξεργασία της σοδειάς [20]. Τα υπολείμματα της σοδειάς είναι συνήθως ογκώδη και η μεταφορά τους είναι δύσκολη. Κατά συνέπεια, δεν είναι πρακτικό να μεταφέρονται μακριά από το σημείο παραγωγής τους. Τα υπολείμματα είναι μόνο διαθέσιμα για ένα περιορισμένο διάστημα του έτους. Για να είναι διαθέσιμα καθ' όλη τη διάρκεια του έτους απαιτούνται εγκαταστάσεις αποθήκευσης μεγάλων διαστάσεων. Δεν είναι δυνατόν να συλλεχθούν όλα τα υπολείμματα, ενώ ορισμένα πρέπει να παραμείνουν στη γη για την αποφυγή διάβρωσης των εδαφών και κατ'αυτόν τον τρόπο να εξασφαλίσουν τη μακροπρόθεσμη παραγωγικότητα. Το παγκόσμιο δυναμικό των αγροτικών προϊόντων έχει εκτιμηθεί 3 – 4 δις. τόνους ετησίως.

Η εκτιμώμενη διαθέσιμη ποσότητα των υπολειμμάτων της αγροτικής παραγωγής στην Δυτική Ευρώπη, η οποία βασίζεται τόσο στην καλλιεργούμενη έκταση κάθε καλλιέργειας, όσο και στην αντίστοιχη αναλογία προϊόντος προς υπολείμματα για την κάθε καλλιέργεια, είναι 76.5εκ. τόνοι ξηρής ύλης ετησίως, ενώ η συνολική ποσότητα των υπολειμμάτων της αγροτικής παραγωγής στην Ευρωπαϊκή Ένωση είναι περίπου 153εκ. τόνοι ξηρής ύλης. Οι ποσότητες αγροτικών υπολειμμάτων από ετήσιες καλλιέργειες στην Ελλάδα εκτιμάται ότι είναι περίπου 3.8 εκ. τόνοι από την συγκομιδή των αγρών. Η ποσότητα βιομάζας η οποία συλλέγεται σε μόνιμη βάση από αγροτικές γαίες στις ΗΠΑ είναι περίπου 194εκ. ξηροί τόνοι ετησίως.[20]

Το εύρος σε ενεργειακό δυναμικό από τις αγροτικές καλλιέργειες κυμαίνεται μεταξύ 5 και 27 EJ παγκοσμίως το έτος, ενώ 1090 και 1900 PJ στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Το δυναμικό παραγωγής βιοενέργειας στην Ευρώπη αναλύεται με μια προσέγγιση η οποία εστιάζει στους πόρους και στον ανταγωνισμό ανάμεσα στις χρήσεις γης. [20]

➤ Δασικά υπολείμματα

Όσοι έχουν προσπαθήσει να εκτιμήσουν την ακριβή ποσότητα των δασικών υπολειμμάτων τα οποία μπορούν ρεαλιστικά να συλλεγούν και να χρησιμοποιηθούν σαν υπολειμματική βιομάζα σε μια χώρα, έχουν αντιμετωπίσει σημαντικές δυσκολίες [20].

Μια εκτίμηση των δυνητικών πηγών δασικών καυσίμων στα κράτη της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι τα 1277 εκ. κυβικά μέτρα ετησίως, ποσό που αναμένεται να παραμείνει

στα ίδια επίπεδα έως το έτος 2030, με το 53 % αυτού να προέρχεται από κορμούς των δέντρων και άλλες πηγές δασικής βιομάζας και το 47 %, δηλαδή τα 613 εκ. κυβικά μέτρα, να προέρχονται από υπολείμματα υλοτόμησης[20]. Το δυναμικό όμως των υπολειμμάτων που συλλέγονται κατ' έτος, ανέρχεται σε 150 εκ. κυβικά μέτρα ετησίως, αποτελώντας το 25 % του εκτιμώμενου ετήσιου δυναμικού δασικών υπολειμμάτων [10]. Το δυναμικό των υπολειμμάτων υλοτομίας για την Ελλάδα, εκτιμάται σε 2.7 εκ. τόνους ετησίως [25]. Οι δασικές εκτάσεις στις ΗΠΑ και ειδικότερα αυτές, οι οποίες προορίζονται για παραγωγή ξυλείας, έχουν την δυνατότητα για ετήσια παραγωγή 370 εκ. τόνων βιομάζας σε ξηρή βάση, με τα υπολείμματα υλοτομίας, κλαδεμάτων κ.α, να ανέρχονται σε 120 εκ. τόνους ξηρής ύλης ετησίως [11].

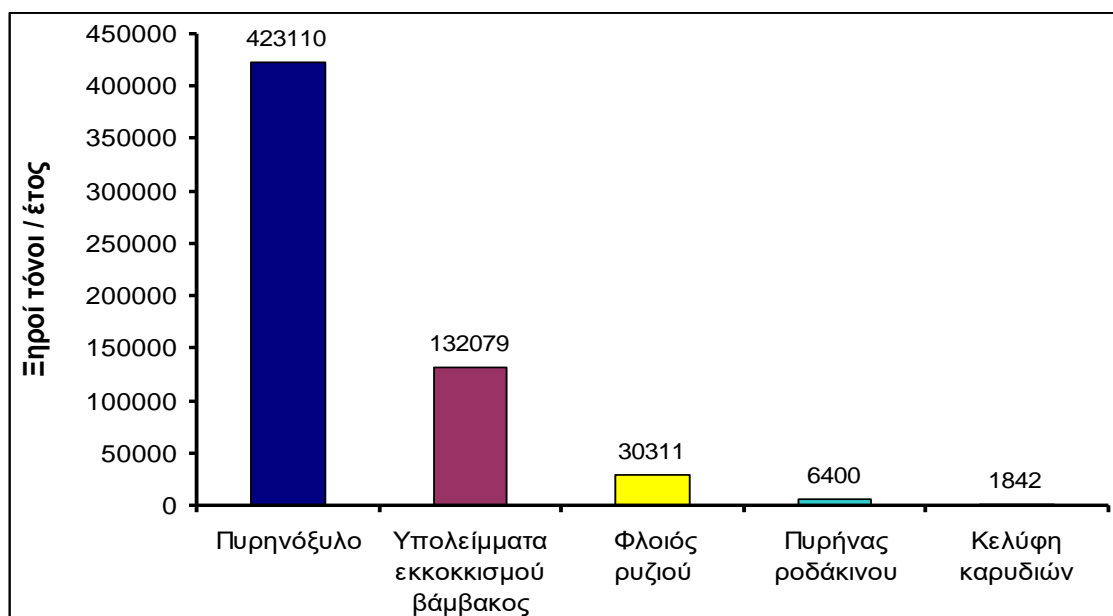
Το παγκόσμιο ενεργειακό δυναμικό των δασικών υπολειμμάτων εκτιμάται ότι για το 2050 θα κυμαίνεται μεταξύ 10 και 16 EJ ετησίως [12]. Στην Ευρώπη, για το ίδιο χρονικό διάστημα, το δυναμικό δασικών υπολειμμάτων υπολογίζεται στα 440 – 880 PJ ετησίως για τα 15 παλιά κράτη μέλη της Ε. Ε. και 150 – 290 PJ ετησίως για τα νέα κράτη μέλη. Τέσσερις χώρες ξεχωρίζουν, έχοντας σημαντικά μεγαλύτερο δυναμικό από τις άλλες: Η Σουηδία, η Γερμανία, η Γαλλία και η Φινλανδία. Για την Ελλάδα, το δυναμικό για θέρμανση από τα δασικά υπολείμματα ανέρχεται σε 4.3×10^{12} kcal [21].

➤ Βιομηχανικά απόβλητα

Η παγκόσμια παραγωγή αγροτο-βιομηχανικών υπολειμμάτων ανέρχεται σε 3.5 δισ. τόνους ετησίως [13]. Η παγκόσμια χρήση του καυσόξυλου και του κυλινδρικού ξύλου είναι $3271 \times 10^6 \text{ m}^3$ ετησίως [14]. Το 55% της ποσότητας αυτής χρησιμοποιείται άμεσα σαν καύσιμο, κύρια σε αναπτυσσόμενες χώρες. Το υπόλοιπο 45% χρησιμοποιείται σαν βιομηχανική πρώτη ύλη. Στην Ευρώπη πιστεύεται ότι τα τρία τέταρτα του υλοτομημένου ξύλου καταλήγει στα τελικά προϊόντα για τα οποία προορίζεται. Το υπόλοιπο ένα τέταρτο αποτελείται από παραπροϊόντα (φλοιούς, πριονίδια, θρύμματα ξύλου) διαθέσιμα για παραγωγή ενέργειας.

Οι κύριοι τύποι απορριμμάτων από τη βιομηχανία παραγωγής αγροτικών τροφών στην Ελλάδα προέρχονται από τη βιομηχανία συσκευασίας φρούτων, τις μονάδες επεξεργασίας ρυζιού, τις μονάδες επεξεργασίας ελαιολάδου και ελαιοπυρήνα και τα

εκκοκκιστήρια βάμβακος. Το Σχήμα 2.3 δείχνει την εκτιμώμενη ετήσια παραγωγή. Η ετήσια παραγωγή υπολειμμάτων κατεργασίας ξύλου ανέρχεται σε 290000 τόνους ξηρής ύλης [20].



Σχήμα 2.3: Παραγωγή αγροτο – βιομηχανικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα [20].

Το παγκόσμιο ετήσιο ενεργειακό δυναμικό των υπολειμμάτων της βιομηχανίας ξύλου ανέρχεται στα 40 EJ [20]. Στη Ελλάδα, το σύνολο της ενέργειας που παράγεται από αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα εκτιμάται στα 2431000 MWh ή 8.7 PJ σε ετήσια βάση [20].

➤ Αστικά απορρίμματα

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, ιλύς) [20]. 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, στερεά απόβλητα μπορούν να προέλθουν και από διεργασίες βιομηχανικής παραγωγής. Τα υγρά απόβλητα

αποτελούνται κυρίως από λύματα από οικιστικές και βιομηχανικές περιοχές. Οι ρύποι οι οποίοι σχετίζονται με τις πηγές αυτές περιλαμβάνουν ένα μεγάλο εύρος αιωρούμενων και διαλυμένων συστατικών και υλικών, τα οποία απαιτούν την παροχή οξυγόνου για την απομάκρυνσή τους από τα λύματα μέσω αερόβιων μικροοργανισμών και πολλά από αυτά είναι τοξικά. Οι ιλύες, οι οποίες είναι ένας συνδυασμός στερεών και υγρών αποβλήτων, μπορεί να είναι λυματολάσπη από διεργασίες παραγωγής χάλυβα, οπότε περιλαμβάνουν μέταλλα ή ιλύες από μονάδες βιολογικού καθαρισμού λυμάτων, οπότε περιλαμβάνουν μικροοργανισμούς. Η συμμετοχή των αστικών αποβλήτων στην παραγωγή ενέργειας στην Ευρώπη είναι 13%, ενώ του βιοαερίου 4% [20]. Τα στερεά αστικά απορρίμματα τα οποία καταλήγουν σε χωματερές ή επιφανειακή επεξεργασία των στερεών απορριμμάτων, μπορούν να παράγουν ενέργεια για θερμότητα, παραγωγή ατμού και ηλεκτρική ενέργεια για μεγάλες χρονικές περιόδους.

Η συλλογή των στερεών αστικών απορριμμάτων αποτελεί δραστηριότητα των αστικών κοινοτήτων σε όλα τα προηγμένα κράτη, οπότε δεν υπάρχει αμφιβολία όσον αφορά τη φυσική τους διαθεσιμότητα. Στην Ε.Ε, το συνολικό ενεργειακό δυναμικό των αστικών αποβλήτων βρέθηκε να είναι περίπου 850 PJ/έτος. Στην Ελλάδα, η συνολική ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας η οποία παράγεται σε ετήσια βάση από μονάδες βιοαερίου υπολογίζεται περίπου στα 253 GWh ενώ η ενέργεια που παράγεται για θέρμανση, είναι περίπου 200 GWh. [20]

Στον τομέα της ενεργειακής παραγωγής από βιομάζα έχουν πραγματοποιηθεί σημαντικές έρευνες, τόσο διεθνώς όσο και στην Ελλάδα. Η τεχνογνωσία που έχει αναπτυχθεί μέχρι σήμερα καλύπτει θέματα που σχετίζονται με τη χρησιμοποίηση καυσίμων βιομάζας για την παραγωγή θερμότητας ή και ηλεκτρισμού και για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Οι βασικές τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας που εφαρμόζονται διεθνώς είναι η καύση, η αεριοποίηση, η πυρόλυση και η παραγωγή βιοαερίου.

2.2.2 Τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης

➤ Καύση και Συν - Καύση

Η καύση είναι η θερμική διάσπαση της καύσιμης ύλης παρουσία οξυγόνου (πλήρης οξείδωση) σε υψηλές θερμοκρασίες. Παράγονται πολύ θερμά αέρια που μπορούν να

χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ατμού, θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας και για συμπαραγωγή. Οι κυριότερες τεχνολογίες καύσης που εφαρμόζονται είναι οι εξής:

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

➤ Αεριοποίηση

Η δεύτερη πιο σημαντική τεχνολογία ενεργειακής αξιοποίησης βιομάζας είναι η αεριοποίηση, καθώς μετατρέπει τα άχρηστα απόβλητα και τα υπολείμματα σε χρήσιμα προϊόντα, ελαχιστοποιώντας παράλληλα την επεξεργασία και το κόστος απόθεσής τους. Είναι η διαδικασία μετατροπής που πραγματοποιείται με μερική οξείδωση και έχει σκοπό τη μεγιστοποίηση της παραγωγής αερίων προϊόντων. Η μερική οξείδωση μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας αέρα, οξυγόνο, ατμό ή μείγμα αυτών. Οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται είναι σχετικά υψηλές, 800 – 1100°C. Το παραγόμενο αέριο χρησιμοποιείται σε ασβεστοκαμίλους, λέβητες, ατμοπαραγωγούς, συστήματα αεριοστροβίλων, μηχανές καύσης αερίου και σε συνδυασμένους κύκλους (IGCC) για περαιτέρω παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

➤ Πυρόλυση

Πρόκειται για τη θερμική διάσπαση της βιομάζας στους 400 – 800°C απουσία οξειδωτικού μέσου και είναι περίπλοκη διεργασία. Τα προϊόντα πυρόλυσης μπορούν να διακριθούν σε αέρια, υγρά (βιοέλαιο) και στερεά προϊόντα (ξυλάνθρακας). Οι αποδόσεις των παραγόμενων προϊόντων εξαρτώνται από το είδος της βιομάζας και από τις συνθήκες πυρόλυσης, δηλαδή από τη θερμοκρασία, την πίεση, το ρυθμό θέρμανσης και το χρόνο αντίδρασης.

Το παραγόμενο αέριο χρησιμοποιείται σε ατμοπαραγωγούς, ενώ χρησιμοποιείται κυρίως για MEK και επακόλουθα παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

➤ Παραγωγή βιοαερίου

Σημαντική είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας παγκοσμίως σε μεγάλες εγκαταστάσεις με τη χρήση βιοαερίου, ενός αερίου που παράγεται από μικροοργανισμούς κατά την αποδόμηση της οργανικής ύλης και αποτελείται κυρίως από CH_4 . Χαρακτηριστικά παραδείγματα αξιοποίησης του βιοαερίου είναι η Ινδία και η Κίνα, οι οποίες ξεκινώντας από μικρές οικιακές εγκαταστάσεις, έχουν επικεντρώσει το ενδιαφέρον τους προς μεγάλες εγκαταστάσεις ηλεκτροπαραγωγής από βιοαέριο. Ο αριθμός των μονάδων βιοαερίου για την παραγωγή ηλεκτρισμού ή θερμότητας έχει αυξηθεί σημαντικά στην Ελλάδα τα τελευταία τρία χρόνια.

2.3 Συν-καύση Γαιανθράκων και Υπολειμματικής Βιομάζας

Η συν-καύση είναι μια κοινή πρακτική και μια αποτελεσματική μέθοδος για τη διάθεση των αποβλήτων, όχι μόνο επειδή μπορεί να επιτευχθεί σημαντική ανάκτηση ενέργειας από τα απόβλητα, αλλά επιτυγχάνεται επίσης σημαντική μείωση του όγκου των αποβλήτων.

Η καύση βιομάζας-άνθρακα αντιπροσωπεύει μια βραχυπρόθεσμη, σχετικά χαμηλού κινδύνου και κόστους, βιώσιμη επιλογή πηγών ενέργειας, που υπόσχεται μείωση των καθαρών εκπομπών CO_2 και μείωση των εκπομπών SO_x και NO_x . Τα τεχνικά ζητήματα που σχετίζονται με τη συν-καύση περιλαμβάνουν την προμήθεια καυσίμων, τον χειρισμό και την αποθήκευση των υλικών, τις πιθανές αυξήσεις στη διάβρωση των καυστήρων, την μείωση της συνολικής απόδοσης, τις εκπομπές ρύπων, και τις επιπτώσεις στο εμπόριο τέφρας [15].

2.3.1 Επίδραση της σύνθεσης της τροφοδοσίας στη λειτουργία των μονάδων καύσης

Η περιεκτικότητα της τροφοδοτούμενης βιομάζας στα συστήματα καύσης και συν – καύσης σε υγρασία, τέφρα και το μέγεθος των σωματιδίων της, είναι παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν το σχεδιασμό, τη λειτουργία και την απόδοση των συστημάτων καύσης και συν – καύσης.

Η περιεκτικότητα της υγρασίας της φρέσκιας βιομάζας επηρεάζει συνήθως αρνητικά την διεργασία της καύσης, διότι είναι πολύ υψηλή. Στην περίπτωση που συμβεί αυτό, η διεργασία της καύσης είναι δυνατό να μην μπορεί να αυτοσυντηρηθεί και θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένα επιπρόσθετο καύσιμο, γεγονός που μπορεί να αποτρέψει την επίτευξη του στόχου της παραγωγής ενέργειας από καύση βιομάζας, είτε για εμπορική επιτόπια χρήση από τους παραγωγούς.

Η υγρασία καθιστά αναγκαία μία υψηλή θερμοκρασία κυρίου αέρα για ξήρανση στους μύλους, περιορίζει τους ρυθμούς τροφοδοσίας των συσκευών κονιοποίησης και επιδρά στην αλεσιμότητα του υλικού. Σε περιπτώσεις υψηλής περιεκτικότητας σε υγρασία, η κατανάλωση ενέργειας για την άλεση καθίσταται απαγορευτική και απαιτείται ξήρανση του καύσιμου, απαιτεί μεγαλύτερη ποσότητα πρωτεύοντα αέρα και περίσσειας αέρα κατά την καύση, μειώνει τη θερμοκρασία των αερίων της καύσης, αυξάνει τον όγκο και την ταχύτητα των αερίων και μεταφέρει χρήσιμη θερμότητα [19]. Υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία μπορεί να οδηγήσει σε ατελή καύση, σε χαμηλή θερμική αποδοτικότητα, σε υπερβολικά υψηλές εκπομπές (CO_2 , CO , κλπ.) και στον σχηματισμό προϊόντων όπως πίσσες, οι οποίες εμπλέκονται στη λειτουργία του συστήματος [20]. Η βιομάζα περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας από ότι οι γαιάνθρακες, συνήθως άνω του 25%, ενώ κάποιες φορές ξεπερνά το 50%.

Η ανόργανη ύλη στη βιομάζα είναι πολύ σημαντική για την διεργασία της καύσης [20]. Η ύλη αυτή συνεισφέρει τόσο στις εκπομπές των καπνοδόχων όσο και στη μείωση της μεταφοράς θερμότητας στον κλίβανο. Επίσης, τροποποιεί τη ροή των αερίων και επικάθεται στις επιφάνειες του συστήματος καύσης. Κατά την καύση, οι εναποθέσεις τέφρας στους λέβητες επηρεάζουν την καθαρή αποδοτικότητα και την λειτουργία όλων των λεβήτων. Η έκταση των προβλημάτων που συνδέονται με την τέφρα εξαρτάται από την ποσότητα και τον τρόπο σύνδεσης των ανόργανων συστατικών στη βιομάζα, τις συνθήκες καύσης και τη γεωμετρία του συστήματος. Η σύσταση της τέφρας επηρεάζει τη θερμοκρασία αποσκλήρυνσής της, το ιξώδες και τις επικαθίσεις [19].

Ένας άλλος παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει την καύση είναι το μέγεθος και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων. Όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια του καυσίμου, τόσο ταχύτερα και πληρέστερα εξελίσσεται η διαδικασία της καύσης [20].

Τα μεγαλύτερα σωματίδια απαιτούν μεγαλύτερους χρόνους παραμονής στον θάλαμο καύσης για μια δεδομένη θερμοκρασία.

2.3.2 Μέθοδοι μείωσης φαινομένων επικαθίσεων και επισκωριώσεων των κλιβάνων καύσης

Στη βιομηχανία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, οι πιο κοινές τεχνολογίες καύσης βιομάζας εμπίπτουν σε τρεις κατηγορίες: εστίες καύσης πύργου/εσχάρας, καύση ρευστοποιημένης κλίνης -συμπεριλαμβανομένης της κυκλοφορούσας ρευστοποιημένης κλίνης και λέβητες με ρευστοποιημένη κλίνη- και κλίβανοι κονιοποιημένου γαιάνθρακα.

Ένα κοινό πρόβλημα που σχετίζεται με την καύση εσχάρας είναι η τήξη της τέφρας της βιομάζας. Οι θερμοκρασίες καύσης μπορεί να φτάσουν τους 1400°C. [16] Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την εξάλειψη των προβλημάτων τήξης της τέφρας είναι με χρήση υδροψυκτικών σχαρών και μείωση των θερμοκρασιών προθέρμανσης του αέρα καύσης.

Η υψηλή θερμοκρασία ατμού αυξάνει τον κίνδυνο διάβρωσης σε υψηλές θερμοκρασίες όταν εκτίθεται στο διαβρωτικό αέριο. Οι μελέτες δείχνουν ότι με θερμοκρασίες ατμού άνω των 550°C, ο χρόνος ζωής των υπερθερμαντήρων είναι εξαιρετικά χαμηλός, αν και τα προβλήματα αρχίζουν να συμβαίνουν σε ακόμα χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η τεχνολογία ρευστοποιημένης κλίνης είναι η πιο ευέλικτη για την καύση ενός ευρέος φάσματος καυσίμων, συμπεριλαμβανομένης της βιομάζας. Κατάλληλη επιφάνεια μεταφοράς θερμότητας παρέχεται για τη διατήρηση της θερμοκρασίας της κλίνης στην περιοχή από 815 έως 925°C. [16].

Οι καυστήρες όπου καίγεται βιομάζα με υψηλή περιεκτικότητα σε υλικά αλκαλικών μετάλλων, χλωρίδια και υλικά με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο, υπόκεινται σημαντική διάβρωση, ακόμα και με χαμηλής θερμοκρασίας ατμούς της τάξεως των 500-550°C. Υπάρχουν πολλά μέτρα που μπορούν να εφαρμοστούν ώστε να αποφευχθεί και να μειωθεί η διάβρωση, όπως ο έλεγχος της θερμοκρασίας ατμών κατά τον σχεδιασμό του καυστήρα, σε ένα επίπεδο όπου ο ρυθμός διάβρωσης θα είναι αποδεκτός, η επιλογή αντι-διαβρωτικών κραμάτων στα διάφορα μέρη των

κλιβάνων καύσης και η χρήση προσθετικών ουσιών που μεταβάλλουν την χημεία των αερίων καύσης και επομένως την εναπόθεση τέφρας [17]. Αυτό αποκαλείται χρήση «χημικών πρόσθετων». Τα πρόσθετα μπορούν να επηρεάσουν επίσης τη δημιουργία εναποθέσεων, ενεργώντας σαν κέντρα συμπύκνωσης των ανόργανων συστατικών του καυσίμου, με αυτό τον τρόπο μειώνοντας την ποσότητα της διαθέσιμης τηγμένης τέφρας για δημιουργία εναποθέσεων στις επιφάνειες των συσκευών εναλλαγής θερμότητας. Για να είναι αποτελεσματικά τα πρόσθετα πρέπει να συνδυάζουν και τις δύο αυτές ικανότητες. Για την απορρόφηση των αλκαλίων ή για την αποφυγή αντιδράσεων με προβληματικά στοιχεία, οι οποίες σχηματίζουν εύτηκτα μίγματα, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα είδη πρόσθετων όπως καολίνης, δολομίτης, ασβεστίτης, βωξίτης, εμαλθίτης, γυψίτης, μουλλίτης, κλινόχωρο, ανκερίτης πυριτικά άλατα του αλουμινίου και του σιδήρου και οξείδια του ασβεστίου, του μαγνησίου, του αλουμινίου και του σιδήρου [20].

Οι βασικές προσεγγίσεις για τον έλεγχο των επικαθίσεων είναι: α) ο συντηρητικός σχεδιασμός του ύψους και της επιφάνειας του κλιβάνου, ώστε να υπάρχει αρκετός χρόνος για καύση και επομένως να μειωθεί η θερμοκρασία εξόδου του κλιβάνου, β) η τοποθέτηση ενός ικανοποιητικού αριθμού φυσητήρων αιθάλης σε σημεία του κλιβάνου όπου αναμένονται να εμφανιστούν προβλήματα, γ) ο περιορισμός της περιεκτικότητας του γαιάνθρακα σε νάτριο με χρήση επιλεκτικής εξόρυξης, ανάμειξης, ή εναλλαγής ιόντων, δ) η θραύση του γαιάνθρακα σε μεγέθη μικρών για την παραγωγή μικρότερων ιόντων και ε) η συν-καύση του γαιάνθρακα με άλλα καύσιμα για την παραγωγή επικαθίσεων που περιέχουν πυρίτιο, σίδηρο, αλουμίνιο και λιγότερο από 0,8% νάτριο [20].

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Προέλευση δειγμάτων και επεξεργασία

Στην συγκεκριμένη εργασία, τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διάφορα είδη βιομαζικού υλικού και δύο λιγνίτες διαφορετικής προέλευσης.

Τα βιομάζικα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν :

α)στελέχη αγγινάρας, β)κλαδοδέματα ακακίας, γ)πυρήνες ροδάκινου, δ)υπολείμματα εκκοκισμού βαμβακιού, ε)άχυρο σίτου

Τα στελέχη αγγινάρας, καθώς και τα υπολείμματα εκκοκισμού βαμβακιού παραχωρήθηκαν από το ΚΑΠΕ (Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας). Τα κλαδοδέματα ακακίας, όπως και το άχυρο σίτου, προήλθαν από την περιοχή της Πτολεμαΐδας. Τέλος, οι πυρήνες ροδάκινου παραχωρήθηκαν από την Ένωση Αγροτικών Συνεταιρισμών Γιαννιτσών (Πέλλα).

Τα δείγματα των λιγνιτών προήλθαν από δύο λιγνιτωρυχεία του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας, της Μαυροπηγής (Κύριο Πεδίο) και του Νοτίου Πεδίου.

Η κοκκομετρία των δειγμάτων επιλέχθηκε να είναι -250 μm , έτσι ώστε να μην έχουμε φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας κατά τις διεργασίες της πυρόλυσης και της καύσης. Αρχικά, τα δείγματα αλέστηκαν με τη χρήση μαχαιρόμυλου τύπου Pulverisette 15, της εταιρείας FRITSCH, όπου στη συσκευή τοποθετήθηκε μαχαίρι κοπής και κόσκινο 0,25 mm, έτσι ώστε να παραχθεί υλικό κοκκομετρίας μικρότερης από 0,25 mm. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε κοσκίνηση με δονούμενα κόσκινα τύπου Analyssete 3 PRO της εταιρείας FRITSCH. Τα δείγματα που προέκυψαν, δημιουργήθηκαν από την ανάμιξη με τους λιγνίτες και παρασκευάστηκαν για κάθε είδος βιομάζας τρία μίγματα με τον κάθε λιγνίτη, όπου η αναλογία της κάθε βιομάζας στο κάθε δείγμα ήταν σε ποσοστό 10%, 20% και 30% κατά βάρος, αντίστοιχα.

3.1.1 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση

➤ Προσδιορισμός υγρασίας

Σύμφωνα με τα πρότυπα CEN/TC 335 για τις βιομάζες και ASTM D1102-84 για τους λιγνίτες, 2 g αντιπροσωπευτικού δείγματος ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 0,1 mg και θερμάνθηκε για 2 ώρες στους 110°C. Στη συνέχεια, παρέμεινε για περίπου μισή ώρα σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έως ότου απέκτησε θερμοκρασία περιβάλλοντος και κατόπιν ζυγίστηκε ξανά. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε για όλα τα δείγματα. Η υγρασία υπολογίστηκε από τη σχέση :

$$\text{Υγρασία}(\%) = \frac{W - W_{110}}{W} * 100 \quad (3.1)$$

Όπου :

W= αρχικό βάρος δείγματος σε (g)

W₁₁₀= το βάρος του δείγματος στους 110°C όπου έχει απολέσει την υγρασία του (g)

➤ Προσδιορισμός τέφρας

Ο προσδιορισμός της τέφρας πραγματοποιήθηκε κατά τα πρότυπα EN 14775 για τα βιομαζικά υλικά, και ASTM D1102-84 για τους λιγνίτες, σύμφωνα με τα οποία κάθε ξηρό δείγμα (110°C) κάηκε σε θερμοκρασία 550°C και 900°C, αντίστοιχα. Έπειτα, η τέφρα που παράχθηκε μεταφέρθηκε σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έως ότου να φτάσει σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και εν συνεχεία ζυγίστηκε ξανά. Ο υπολογισμός της τέφρας δίνεται από τη σχέση:

$$\text{Τέφρα}(\% \text{ επί ξηρού}) = \frac{\text{Τελικό βάρος}}{\text{Ξηρό βάρος}} * 100 \quad (3.2)$$

➤ Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών, πραγματοποιήθηκαν πειράματα πυρόλυσης με χρήση θερμοζυγού TGA-6 της εταιρείας Perkin Elmer. Στον υποδοχέα του θερμοζυγού τοποθετήθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα (περίπου 25 mg) από

κάθε δείγμα. Στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξήθηκε σταδιακά μέχρι τους 110°C, όπου και διατηρήθηκε εκεί για 15 λεπτά, έως ότου το δείγμα έχασε όλη του την υγρασία. Κατόπιν, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 900°C, όπου και παρέμεινε για 10 λεπτά. Το ποσοστό των πτητικών συστατικών υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$\text{Πτητικά}(\% \text{ επί ξηρού}) = \frac{(W_{110^{\circ}\text{C}} - W_{900^{\circ}\text{C}})}{W_{110^{\circ}\text{C}}} * 100 \quad (3.3)$$

Όπου

$W_{110^{\circ}\text{C}}$ = Το βάρος του δείγματος στους 110°C

$W_{900^{\circ}\text{C}}$ = Το τελικό βάρος του δείγματος στους 900°C

➤ Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα

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

Μόνιμος άνθρακας (% επί ξηρού) = 100 - Τέφρα(επί ξηρού) - Πτητικά (% επί ξηρού)

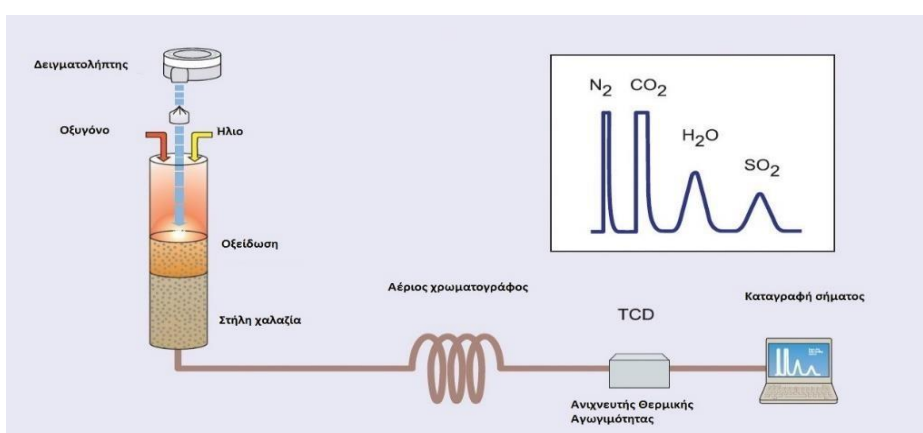
➤ Προσδιορισμός άνθρακα (C), υδρογόνου (H), αζώτου (N), θείου (S) και οξυγόνου (O)

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων C, H, N, S O έγινε με τη χρήση του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή, τύπου Flash 200 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific (Σχήμα 3.1), στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.



Σχήμα 3.1: Αυτόματος στοιχειακός αναλυτής Flash 2000 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific [26]

Ο αναλυτής (Σχήμα 3.2) αποτελείται από αναλυτικό ζυγό τύπου XP6 και αυτόματο δειγματολήπτη τύπου MAS 200R συνδεδεμένο με στήλη χαλαζία. Η στήλη χαλαζία βρίσκεται σε φούρνο θερμοκρασίας 900°C ηλίου (He) και είναι συνδεδεμένη με αέριο χρωματογράφο. Ο αναλυτής λειτουργεί στα 220 V και 50 Hz.



Σχήμα 3.2: Διάταξη λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή [26]

Ο στοιχειακός αναλυτής περιέχει ένα φούρνο καύσης, ο οποίος διατηρείται κατά την ανάλυση σε θερμοκρασία 900°C . Στο φούρνο καύσης υπάρχει στήλη από χαλαζία, η οποία περιέχει δύο καταλύτες που διευκολύνουν, διαδοχικά, την οξείδωση και αναγωγή του στερεού δείγματος. Το οξειδωτικό τμήμα αποτελείται από CuO και το αναγωγικό τμήμα από Cu .

Κατά την οξείδωση, στο οξειδωτικό τμήμα του φούρνου (CuO) επιτυγχάνονται στιγμιαίες θερμοκρασίες περίπου ίσες με 1800°C . Στη θερμοκρασία αυτή, το στερεό

δείγμα οξειδώνεται πλήρως στα αέρια CO₂, H₂O, NO_x και SO₃. Στη συνέχεια, τα αέρια αυτά εισέρχονται δια μέσω της αναγωγικής ζώνης (Cu) στην οποία τα NO_x ανάγονται σε N₂ και το SO₃ ανάγεται σε SO₂.

Το ποσοστό του οξυγόνου υπολογίστηκε από τη διαφορά των C, H, N, S συμπεριλαμβανομένου του ποσοστού της τέφρας επί ξηρού, από το 100, όπως παρατηρείται από την παρακάτω σχέση:

$$O(\% \text{ επί ξηρού}) = 100 - [C\% + H\% + N\% + S\% + \text{τέφρα}\%] \quad (3.4)$$

Η σχέση αυτή ισχύει με την παραδοχή ότι στα δείγματα είτε δεν περιέχονταν ποσότητες άλλων στοιχείων, είτε οι ποσότητες αυτές ήταν αμελητέες.

3.1.2 Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης

Ο προσδιορισμός της ανώτερης θερμογόνου δύναμης δίνεται από τον εξής τύπο:

$$HHV = [(33,5(C) + 142,3(H) - 15,4(O) - 14,5(N) \cdot 10^{-2}) \text{ (MJ/Kg)}] \quad [18] \quad (3.5)$$

Όπου:

C, H, O, S: Οι ποσότητες άνθρακα, υδρογόνου, οξυγόνου, και αζώτου επί ξηρού άνευ τέφρας αντίστοιχα, που υπάρχουν στο δείγμα.

3.2 Μέθοδος Εκχύλισης Βιομαζικών Υλικών με Νερό

Μία από τις μεθόδους πρόληψης των προβλημάτων που δημιουργούν τα ανόργανα συστατικά, δηλαδή των επικαθίσεων και των επισκωριώσεων, είναι η αφαίρεση των ανόργανων από την αρχική πρώτη ύλη (ουσιαστικά ο εμπλουτισμός της πρώτης ύλης) με κάποια μέθοδο εκχύλισης.

Στα εξεταζόμενα αντιπροσωπευτικά δείγματα της διατριβής επιδιώχθηκε προκατεργασία για την απομάκρυνση (μέρους) των ανόργανων συστατικών τους, για την παρασκευή δειγμάτων προς εξέταση της θερμικής τους συμπεριφοράς κατά την καύση. Η προκατεργασία που επιλέχθηκε ήταν η θερμή έκπλυση με νερό, σύμφωνα με την οποία δείγμα στερεάς βιομάζας τοποθετήθηκε σε φιάλη με διπλά απιονισμένο νερό σε αναλογία ποσοτήτων 1g:120 mL νερού. Κατόπιν το διάλυμα θερμάνθηκε στους 80°C υπό ανάδευση για 2 ώρες. Στο τέλος της διαδικασίας έγινε διήθηση

(φιάλη Buchner) και ξήρανση στους 110°C μέχρι σταθερού βάρους, για την ανάκτηση του εκχυλισμένου στερεού δείγματος.

3.3 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση

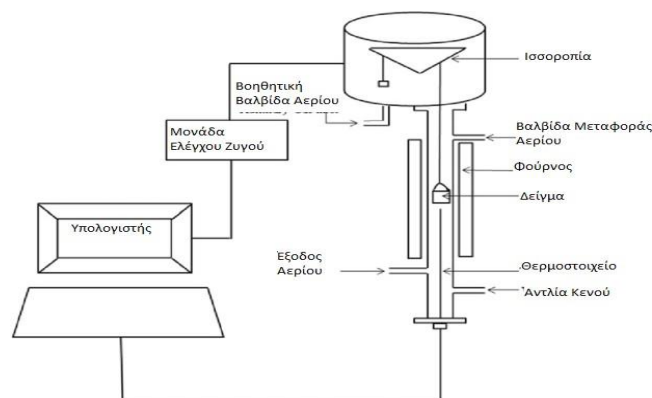
Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση δειγμάτων με θερμοζυγό (thermogravimetry-TGA), αποτελεί ένα κλάδο της οικογένειας των θερμικών μεθόδων ανάλυσης. Σκοπός των πειραμάτων που γίνονται με την TGA ανάλυση είναι η προσεγγιστική ανάλυση του δείγματος, μέσω πυρόλυσης και καύσης του εξανθρακωμάτος σε σύστημα θερμοζυγού, καθώς και ο προσδιορισμός των χαρακτηριστικών παραμέτρων της πυρόλυσης και της καύσης, τόσο για τα βιομαζικά υλικά και τους λιγνίτες, όσο και για τα μίγματα τους.

3.3.1 Περιγραφή εξοπλισμού

Τα πειράματα της TGA ανάλυσης πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του θερμοζυγού τύπου TGA 6, της εταιρίας Perkin Elmer (Σχήμα 3.4) στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Στο Σχήμα 3.5 απεικονίζονται τα κύρια μέρη του θερμοζυγού που είναι το σύστημα θέρμανσης, ψύξης και σύστημα μέτρησης του σήματος, ο φούρνος και ο ηλεκτρονικός θερμοζυγός.



Σχήμα 3.4: Θερμοζυγός Pyris 6 TGA, εταιρίας Perkin Elmer [27]



Σχήμα 3.5: Διάγραμμα της συσκευής του θερμοζυγού

Η θερμοκρασιακή κλίμακα λειτουργίας του φούρνου κυμαίνεται από 0 έως 1000°C, με ακρίβεια 2°C, ενώ ο ρυθμός θέρμανσης μπορεί να τεθεί από 0-100°C/min. Η θέρμανση του δείγματος πραγματοποιείται με συνδυασμό ακτινοβολίας και βεβιασμένης κυκλοφορίας μέσω του φέροντος αερίου που διασχίζει το χώρο. Η διάταξη του συστήματος θέρμανσης περιβάλλεται από έναν σωλήνα που βρίσκεται γύρω από τον φούρνο, χρησιμοποιώντας νερό ως ψυκτικό μέσο. Το σύστημα είναι θερμικά μονωμένο και συνδέεται με το σύστημα μέτρησης σήματος, το οποίο αποτελείται από ένα ηλεκτρονικό μικροζυγό.

Για την εκτέλεση του περάματος, το δείγμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα και έπειτα στον υποδοχέα μέσα στο φούρνο. Ο υποδοχέας συνδέεται με το ζυγό μέσω ενός βραχίονα με δύο μέρη, ο οποίος αντισταθμίζεται από ένα απόβαρο. Ο βραχίονας στηρίζεται σε ηλεκτρικό πηνίο που βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο. Η θέση του υπολογίζεται από ένα οπτικό αισθητήρα και οποιαδήποτε εκτροπή προκαλεί παροχή ρεύματος στο πηνίο (ρευματοδότηση του πηνίου). Η σχετική αλλαγή θέσης του βραχίονα, σε σχέση με τη θέση αναφοράς, προσδιορίζει τη μέτρηση της μάζας του δείγματος.

Ο μικροζυγός και το σύστημα θέρμανσης είναι συνδεδεμένα με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Έτσι καταγράφεται το σήμα από το μικροζυγό και ελέγχει τη λειτουργία του θερμοζυγού και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν με τη βοήθεια του λογισμικού Pyris, της Perkin Elmer έχουν μορφή γραφημάτων.

Στα γραφήματα απεικονίζεται η μάζα (TG καμπύλες) και ο ρυθμός μεταβολής της μάζας (DGT καμπύλες) του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου ανάλυσης. Τα αέρια που εισέρχονται στο θερμοζυγό μπορεί να είναι αέρας, άζωτο, ευγενές αέριο (ήλιο, αργό) κι άλλα αέρια, ανάλογα με το είδος της θέρμανσης που θέλουμε να πραγματοποιηθεί. Επίσης τα αέρια χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- Στα αέρια της ατμόσφαιρας της αντίδρασης (αέρας αν πρόκειται για καύση ή άζωτο αν πρόκειται για πυρόλυση). Εισέρχονται από το επάνω τμήμα του θερμοζυγού
- Στο φέρον αέριο απομάκρυνσης των προϊόντων (ήλιο, αργό ή άζωτο). Εισέρχονται από το κάτω τμήμα του θερμοζυγού.

3.3.2 Μεθοδολογία εκτέλεσης των δοκιμών

Πριν την εκτέλεση των πειραμάτων θερμοβαρυτικής ανάλυσης έπρεπε να προσδιοριστούν βασικές παραμέτροι. Η πρώτη βασική παράμετρος που έπρεπε να ληφθεί υπόψη είναι η κοκκομετρία του δείγματος, διότι όσο πιο μικρή είναι η κοκκομετρία, τόσο πιο μεγάλος ο λόγος επιφάνειας προς όγκο, καθιστώντας ταχύτερη και πληρέστερη τη διαδικασία της καύσης. Ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας ήταν η πυκνότητα του δείγματος στον δειγματοφορέα. Η αραιή τοποθέτηση του δείγματος επιφέρει μείωση της θερμικής αγωγιμότητας, λόγω ύπαρξης θυλάκων αέρα μεταξύ στρωμάτων του υλικού, με αποτέλεσμα να υπάρξουν αποκλίσεις μεταξύ θερμοκρασίας δείγματος και θερμοκρασίας φούρνου και την ανομοιόμορφη κατανομή μέσα στο δείγμα. Με την πυκνή τοποθέτηση του υλικού εμποδίζεται η έξοδος των εκλυόμενων αερίων, προκαλώντας θερμοκρασιακή μετατόπιση της TG καμπύλης. Τέλος, μικρές μάζες δειγμάτων (20-25 mg), με μεγέθη κόκκων μικρότερα των 250 μm , είναι κατάλληλες για αποφυγή φαινομένων μεταφοράς μάζας ή θερμότητας κατά την διάρκεια των πειραμάτων.

Στο θερμοζυγό εκτελέστηκαν πειράματα πυρόλυσης και καύσης. Για την εκτέλεση των πειραμάτων πυρόλυσης διοχετεύτηκε στο φούρνο, αέριο άζωτο με ρυθμό ροής 35 ml/min. Το άζωτο χρησιμεύει στον έλεγχο της ατμόσφαιρας στο εσωτερικό του φούρνου, καθώς εκδιώκει τον αέρα από το εσωτερικό του. Επίσης παρασύρει και

απομακρύνει άμεσα τα πτητικά αέρια προϊόντα από το χώρο της αντίδρασης για την ελαχιστοποίηση των δευτερογενών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των αερίων προϊόντων και του θερμού στερεού.

Κατά τη διαδικασία των πειραμάτων πυρόλυσης ή καύσης, κάθε δείγμα παρέμεινε στους 30°C για ένα λεπτό και μετά η θερμοκρασία ανυψώθηκε στους 110°C με ρυθμό 10°C/min με παραμονή 15 λεπτά για την απομάκρυνση της υγρασίας. Κατόπιν η θερμοκρασία αυξήθηκε από τους 110°C στους 900°C με σταθερό ρυθμό 10°C/min και παρέμεινε σε αυτή την τιμή για 10min.

Το εξανθράκωμα που προέκυψε από τα πειράματα της πυρόλυσης υπόκειται σε καύση μέχρι την θερμοκρασία των 900°C και ρυθμό 10°C/min για τον υπολογισμό της τέφρας του δείγματος και των χαρακτηριστικών καύσης. Το αέριο της αντίδρασης που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την περίπτωση ήταν αέρας, με ρυθμό ροής 35 mL/min. Ο χρόνος παραμονής στους 900°C ήταν 10min. Όλα τα δείγματα, καθώς και μίγματα των λιγνιτών με τα βιομαζικά υλικά σε αναλογίες 10,20,30% του βιομαζικού υλικού στο μίγμα με την χρήση του θερμοζυγού, υπέστησαν ξήρανση στους 110°C και εν συνεχεία καύση με αέρα στους 900°C με ρυθμό 10°C/min. Τα θερμογραφήματα TGA αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό των σχετικών παραμέτρων καύσης, όπως την αρχική (T_i) και την τελική (T_f) θερμοκρασία καύσης, την μέγιστη θερμοκρασία T_{max} και τον ρυθμό απώλειας βάρους (R_{max}). Η αρχική θερμοκρασία υπολογίζεται όπως περιγράφηκε σε προηγούμενες έρευνες [6]. Η αντιδραστικότητα (R_f) και η απόδοση καύσης (S) υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$R_f = R_{max} / (T_{max}) \times 100 \quad (3.6)$$

Όπου το R_{max} ερμηνεύεται σε (%min⁻¹) και το T_{max} σε (°C)

$$S = R_a \times R_{max} / (T_i^2 \times T_b) \quad (3.7)$$

Όπου το R_a είναι ο μέσος ρυθμός απώλειας μάζας.

3.4 Αναλύσεις τεφρών

Οι τέφρες οι οποίες προήλθαν από την καύση των αρχικών και των εκχυλισμένων δειγμάτων, καθώς και των μιγμάτων, στους 550°C και στους 900°C, έγιναν σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών με σταδιακή άνοδο της θερμοκρασίας και παραμονή των δειγμάτων σε αυτήν μέχρι σταθερής απώλειας βάρους. Έπειτα αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό του περιεχομένου κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, για την εύρεση των ορυκτολογικών τους φάσεων και τέλος για τον προσδιορισμό της συμπεριφοράς τήξης. Οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS). Για τον προσδιορισμό του πυριτίου πραγματοποιήθηκαν διαλυτοποιήσεις με επίδραση οξέων και στη συνέχεια τα διαλύματα αναλύθηκαν με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης. Για τον προσδιορισμό του φωσφόρου πραγματοποιήθηκαν επίσης διαλυτοποιήσεις και εν συνεχεία τα διαλύματα αναλύθηκαν με την μέθοδο του χρωματομετρικού προσδιορισμού. Ο προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων των τεφρών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας Ακτινών -X (XRD) . Τέλος ο προσδιορισμός της συμπεριφοράς τήξης πραγματοποιήθηκε με τη χρήση θερμαινόμενου μικροσκοπίου.

3.4.1 Ορυκτολογική ανάλυση

Η ορυκτολογική ανάλυση των τεφρών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του συστήματος αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD) , τύπου D-8 Advance της εταιρίας Bruker (Σχήμα 3.6) με την χρήση του λογισμικού DIFFRAC και την βάση δεδομένων Evaluation and JCPDS στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.



Σχήμα 3.6: Περιθλασίμετρο D-8 Advance, της εταιρίας Bruker [28]

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X, είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος προσδιορισμού των κρυσταλλικών φάσεων των ορυκτών του δείγματος και βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους. Εξετάζεται η συμβολή της θερμοκρασίας στο σχηματισμό των κρυσταλλικών αυτών φάσεων.

Η προετοιμασία των δειγμάτων περιέλαβε τη λειοτρίβηση κάθε τέφρας σε αχάτη και η σκόνη που προέκυψε τοποθετήθηκε στην κοιλότητα κατάλληλου πλαστικού υποδοχέα επιφάνειας μερικών cm^2 , δημιουργώντας λεία και επίπεδη επιφάνεια. Δέσμη ακτίνων X κατευθύνθηκε στο δείγμα, όπου οι ακτίνες υπέστησαν περίθλαση. Κατά την περιστροφή του δείγματος ως προς τη δέσμη των ακτίνων, μόνο σε ορισμένες γωνίες (2θ) προέκυψε συμφασική ανάκλαση των ακτίνων από την επιφάνειά του και για κάθε τέτοια γωνία ο απαριθμητής κατέγραψε την ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας.

3.4.2 Χημική ανάλυση

➤ Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος(ICP-MS)

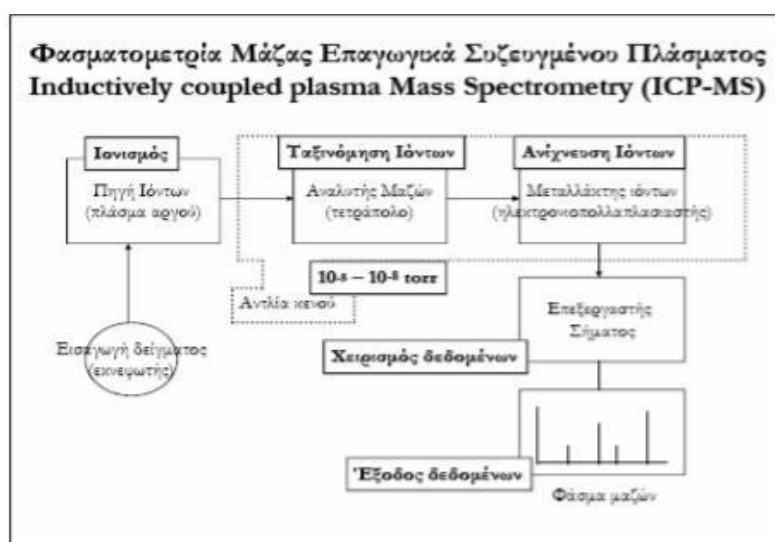
Για τον προσδιορισμό κύριων οξειδίων και ιχνοστοιχείων των τεφρών πραγματοποιήθηκε η μέθοδος της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS), με χρήση του οργάνου ICP-MS τύπου 7500 cx (Σχήμα 3.7) της εταιρίας Agilent Technologies, στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Το φασματόμετρο μάζας ICP-MS είναι ένα ταχύτατο αναλυτικό όργανο, το οποίο έχει την δυνατότητα ανάλυσης 75 στοιχείων του περιοδικού συστήματος με πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης ($<1\text{ppb}$) τόσο σε απλά υδατικά διαλύματα, όσο και σε σύνθετα δείγματα. Επιτρέπει δε τον άμεσο προσδιορισμό ιχνοστοιχείων σε ένα διάλυμα, χωρίς προηγούμενη προσυγκεντρωσή του. Το όργανο έχει επιπλέον εφοδιαστεί με τετραπολικό φίλτρο μάζας, ώστε να αυξηθούν κατά πολύ οι ταχύτητες σάρωσης[29]. Η μέτρηση των στοιχείων πραγματοποιήθηκε σε υγρά δείγματα, συνεπώς προηγήθηκε διαλυτοποίηση των τεφρών.

Το όργανο όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 3.8, αποτελείται από το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, το σύστημα ατομοποίησης (πλάσμα αργού), τον αναλυτή μάζας, τον ανιχνευτή ιόντων και τον επεξεργαστή σήματος, και είναι συνδεδεμένο με αυτόματο δειγματολήπτη τύπου ASX-50, της εταιρίας Agilent Technologies.



Σχήμα 3.7: ICP-MS 7500cx [30]



Σχήμα 3.8: Σχεδιάγραμμα λειτουργίας του οργάνου ICP – MS

Στη συσκευή τοποθετήθηκε υγρό δείγμα και μετατράπηκε σε αερόλυμα με πολύ μικρές σταγόνες (αεροζόλ). Έπειτα, το αερόλυμα πέρασε στο σύστημα ατομοποίησης. Το πλάσμα εξ' ορισμού είναι αέριο (Ar) σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, τα άτομα ή μόρια του οποίου είναι ιονισμένα.

Κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, έγινε αναγωγή της συγκέντρωσης κάθε στοιχείου σε mg ανά κιλό δείγματος (ppm) για τα κύρια στοιχεία και σε μg ανά κιλό δείγματος (ppb) για τα ιχνοστοιχεία. Από τη συγκέντρωση των κυρίων στοιχείων υπολογίστηκε προσεγγιστικά η συγκέντρωση των κυρίων οξειδίων σε κάθε δείγμα (ppm) και το ποσοστό τους επί τοις εκατό ξηρού δείγματος. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου για το κάθε στοιχείο παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Όρια ανίχνευσης οργάνου ICP-MS

Στοιχεία	Όριο Ανίχνευσης(ppb)
Na	0,12
Mg	0,0601
Al	0,234
Si	0,00378
K	2,57
Ca	0,00974
Ti	0,0257
Cr	0,0738
Mn	0,0136

Fe	0,00158
Co	0,0132
Ni	0,533
Cu	0,209
Zn	0,333
As	0,183
Se	0,169
Sr	0,00416
Cd	0,0502
Hg	0,0560
Pb	0,0134

➤ Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης μετρήθηκε η συγκέντρωση του πυριτίου που υπάρχει στις τέφρες. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το φασματόμετρο τύπου AAnalyst 100 (Σχήμα 3.9), της εταιρίας Perkin Elmer, στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.



Σχήμα 3.9: Φασματόμετρο AAnalyst 100, της εταιρίας Perkin Elmer [30]

Η λειτουργία του φασματόμετρου βασίζεται στη μέθοδο φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης, μιας οπτικής μεθόδου ενόργανης ανάλυσης. Το φασματόμετρο αποτελείται από πηγή ακτινοβολίας, σύστημα ατομοποίησης με φλόγα, μονοχρώματα, ανιχνευτή σήματος και σύστημα μέτρησης της καταγραφής. Η πηγή του φασματόμετρου παρείχε ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος για το πυρίτιο, η οποία διερχόταν μέσα από τη φλόγα (διαδρομή δείγματος), αλλά και έξω από αυτή (διαδρομή αναφοράς) με τη βοήθεια τεμαχιστή δέσμης. Μετά τη φλόγα και οι δύο ακτινοβολίες ακολουθούσαν την ίδια διαδρομή μέχρι τον ανιχνευτή. Στο σύστημα ατομοποίησης, μικρή ποσότητα από κάθε διάλυμα ψεκάστηκε μέσα στη φλόγα, όπου ακολούθησε εξαέρωσή του, διάσπαση των μοριακών ενώσεων του εξεταζόμενου στοιχείου σε άτομα και διέγερση των ατόμων με την απορρόφηση μέρους της διερχόμενης από τη φλόγα ακτινοβολίας. Στη συνέχεια, ο ανιχνευτής μέτρησε την ισχύ των δύο ακτινοβολιών, εκείνης που ακολούθησε τη διαδρομή του δείγματος και εκείνης που ακολούθησε τη διαδρομή αναφοράς και το σήμα του αποτυπώθηκε στο σύστημα καταγραφής. Τα αποτελέσματα (συγκέντρωση πυριτίου σε mg/L) αποτυπώθηκαν στην οθόνη του οργάνου. Τέλος, υπολογίστηκε για κάθε δείγμα η συγκέντρωση του πυριτίου σε mg ανά κιλό υλικού (ppm), έπειτα υπολογίστηκε η αντίστοιχη συγκέντρωση του SiO_2 και τέλος το ποσοστό του SiO_2 επί τοις εκατό ξηρού δείγματος.

➤ Χρωματομετρικός προσδιορισμός φωσφόρου

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του φωσφόρου που περιέχεται στις τέφρες πραγματοποιήθηκε η μέθοδος του χρωματογραφικού προσδιορισμού με τη χρήση του φασματοφωτομέτρου ορατού υπεριώδους τύπου DR/4000 U εταιρίας Hach (Σχήμα 3.11), στο Εργαστήριο Ανόργανη Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.



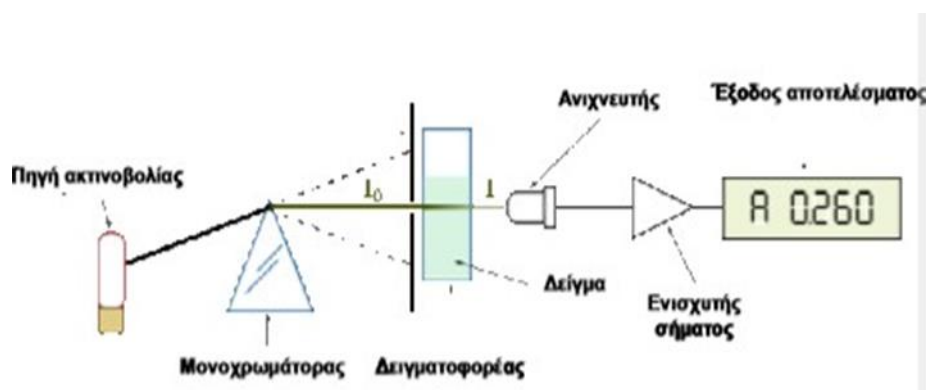
Σχήμα 3.10: Φασματοφωτόμετρο DR/4000 U, της εταιρίας Hach [31]

Οι τέφρες διαλυτοποιήθηκαν με τη μέθοδο διαλυτοποίησης με επίδραση οξέων. Για τη διαλυτοποίηση ενός δείγματος με επίδραση οξέων χρησιμοποιείται συνήθως και ανάλογα με το δείγμα μείγμα οξέων. Αν υπάρχει οργανική ουσία καταστρέφεται με την επίδραση υπεροξειδίου του υδρογόνου ή υπερχλωρικού οξέος. Το φασματόμετρο αποτελείται από πηγή φωτός, μονοχρωμάτορα, δειγματοφορέα, ανιχνευτή φωτός και σύστημα απεικόνισης της μέτρησης (Σχήμα 3.11). Με την έναρξη της διαδικασίας, η πηγή ρυθμίστηκε ούτως ώστε να παρέχει ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος 460 nm, στη οποία απορροφά το σύμπλοκο του φωσφόρου.

Αρχικά τοποθετήθηκε τυφλό δείγμα μέσα στο δειγματοφορέα, το οποίο περιείχε όλα τα αντιδραστήρια εκτός του φωσφόρου και ορίστηκε η απορρόφηση αυτή ίση με το μηδέν. Έπειτα, έγιναν οι μετρήσεις για τα υπόλοιπα δείγματα. Η ακτινοβολία περνώντας μέσα από κάθε δείγμα υπέστη απορρόφηση από το σύμπλοκο του φωσφόρου (εκτός του τυφλού δείγματος) και κατέληξε στον ανιχνευτή, όπου

καταγράφηκε η έντασή της. Η τιμή αυτή συγκρίθηκε με την τιμή της έντασης της ακτινοβολίας που διήλθε από το τυφλό δείγμα (μμηδενική απορρόφηση) και υπολογίστηκε η τιμή της απορρόφησης, η οποία απεικονίστηκε στην οθόνη του οργάνου. Όσο μεγαλύτερη ήταν η συγκέντρωση του P_2O_5 στο διάλυμα, τόσο μεγαλύτερη ήταν και η απορρόφηση που μετρήθηκε.

Κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων 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 .



Σχήμα 3.11: Διάταξη λειτουργίας φασματοφωμέτρου [32]

3.4.3 Ανάλυση ευτηκτότητας

Η ανάλυση ευτηκτότητας πραγματοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συμπεριφοράς τήξης των τεφρών, με τη χρήση θερμαινόμενου μικροσκοπίου οριζοντίου άξονα (Σχήμα 3.12), στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.



Σχήμα 3.12: Θερμονόμενο μικροσκόπιο οριζοντίου άξονα [33]

Το μικροσκόπιο μπορεί να φτάσει έως τους 1550°C και ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας ήταν $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Ο προσδιορισμός της αρχικής θερμοκρασίας παραμόρφωσης, μαλάκυνσης, ημισφαιρίου και ροής έγινε σύμφωνα με το πρότυπο CEN/ITS 15370 σε οξειδωτικές συνθήκες.

Μικρή ποσότητα τέφρας τοποθετήθηκε στο θερμαινόμενο μικροσκόπιο, έως ότου φτάσει σε θερμοκρασία όπου παρατηρήτο μια μικρή παραμόρφωση του δείγματος και να γίνει λήψη της πρώτης φωτογραφία. Καθώς η ώρα περνούσε η θερμοκρασία αυξανόταν και το δείγμα τήκετο με αποτέλεσμα να φτάσει στη μέγιστη θερμοκρασία ροής του. Να σημειωθεί πως το θερμαινόμενο μικροσκόπιο διαθέτει τη δυνατότητα λήψης φωτογραφιών κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. Με χρήση των συγκεκριμένων φωτογραφιών ήταν εφικτός ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας αλλοίωσης του δείγματος.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων και των αναλύσεων που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 3.

4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων

4.1.1 Προσεγγιστική ανάλυση

Πίνακας 4.1. Προσεγγιστική ανάλυση δειγμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	Πτητικά	Μόνιμος άνθρακας	Τέφρα
Άχυρο σίτου(ΑΣ)	81.2	7.3	11.5
Κλαδοδέματα ακακίας (ΑΚ)	84.8	8.3	6.9
Υπολείμματα εκκοκισμού βάμβακος (ΒΑ)	78.5	12.6	8.9
Πυρήνες ροδάκινου (ΡΟ)	76.3	18.6	5.1
Στελέχη αγγινάρας (ΑΓΚ)	71.0	13.3	15.7
Λιγνίτης Μαυροπηγής (ΛΜ)	57.5	17.1	25.4
Λιγνίτης Νότιου Πεδίου (ΛΝΠ)	60.6	24.8	14.6

Όπως βλέπουμε στον Πίνακα 4.1, τα δείγματα της βιομάζας έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά από τα δείγματα λιγνιτών, που σημαίνει ότι σε σχέση με τους λιγνίτες οι βιομάζες καίγονται και αναφλέγονται ευκολότερα, καθώς τα πτητικά συστατικά συνεισφέρουν στην θερμογόνο δύναμη του καυσίμου.

Όσον αφορά τα ποσοστά του μόνιμου άνθρακα, παρατηρείται ότι στις βιομάζες το ποσοστό είναι μικρότερο από το αντίστοιχο των λιγνιτών, με εξαίρεση τους πυρήνες ροδάκινου, που εμφανίζουν ποσοστό παραπλήσιο με του Λιγνίτη Μαυροπηγής.

Τέλος, τα ποσοστά τέφρας των βιομαζικών υλικών βρίσκονται σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με τους λιγνίτες. Μοναδική εξαίρεση αποτελούν τα στελέχη αγγινάρας, τα οποία παρουσιάζουν μεγαλύτερο ποσοστό τέφρας σε σχέση με τον Λιγνίτη Νότιου Πεδίου.

4.1.2 Στοιχειακή ανάλυση

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

Δείγμα	C	H	N	O	S	A.Θ.Δ* (MJ/kg)
ΑΣ	46.9	7.1	1.0	33.5	-	23.2
ΑΚ	48.9	6.7	1.1	36.4	-	21.6
ΒΑ	45.5	6.5	2.2	36.7	0.2	20.3
ΡΟ	49.3	6.0	1.2	38.4		20.0
ΑΓΚ	41.2	6.1	2.8	34.0	0.2	19.2
ΛΜ	44.9	5.3	2.0	21.9	0.5	25.4
ΛΝΠ	51.1	5.5	1.6	26.6	0.5	24.0

*επί ξηρού άνευ τέφρας

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 4.2, για τα βιομαζικά υλικά αγγινάρα και βαμβάκι, καθώς και για τον Λιγνίτη Μαυροπηγής, το ποσοστό του αζώτου υπερβαίνει την τιμή του 2%. Η τιμή αυτή είναι οριακή για την πιθανότητα ύπαρξης εκπομπών ενώσεων αζώτου σε θερμικές διεργασίες (πυρόλυση, καύση). Αντίθετα, τα ποσοστά του θείου σε όλα τα δείγματα είναι αμελητέα και έτσι δεν προβλέπεται να δημιουργηθούν προβλήματα εκπομπών.

Ο άνθρακας και το υδρογόνο συνεισφέρουν θετικά στη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου, εν αντιθέσει με το οξυγόνο και την τέφρα. Η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη των βιομαζικών υλικών είναι παρόμοια με αυτή των λιγνιτών, με τον σίτο να παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή ΑΘΔ όσον αφορά τις βιομάζες.

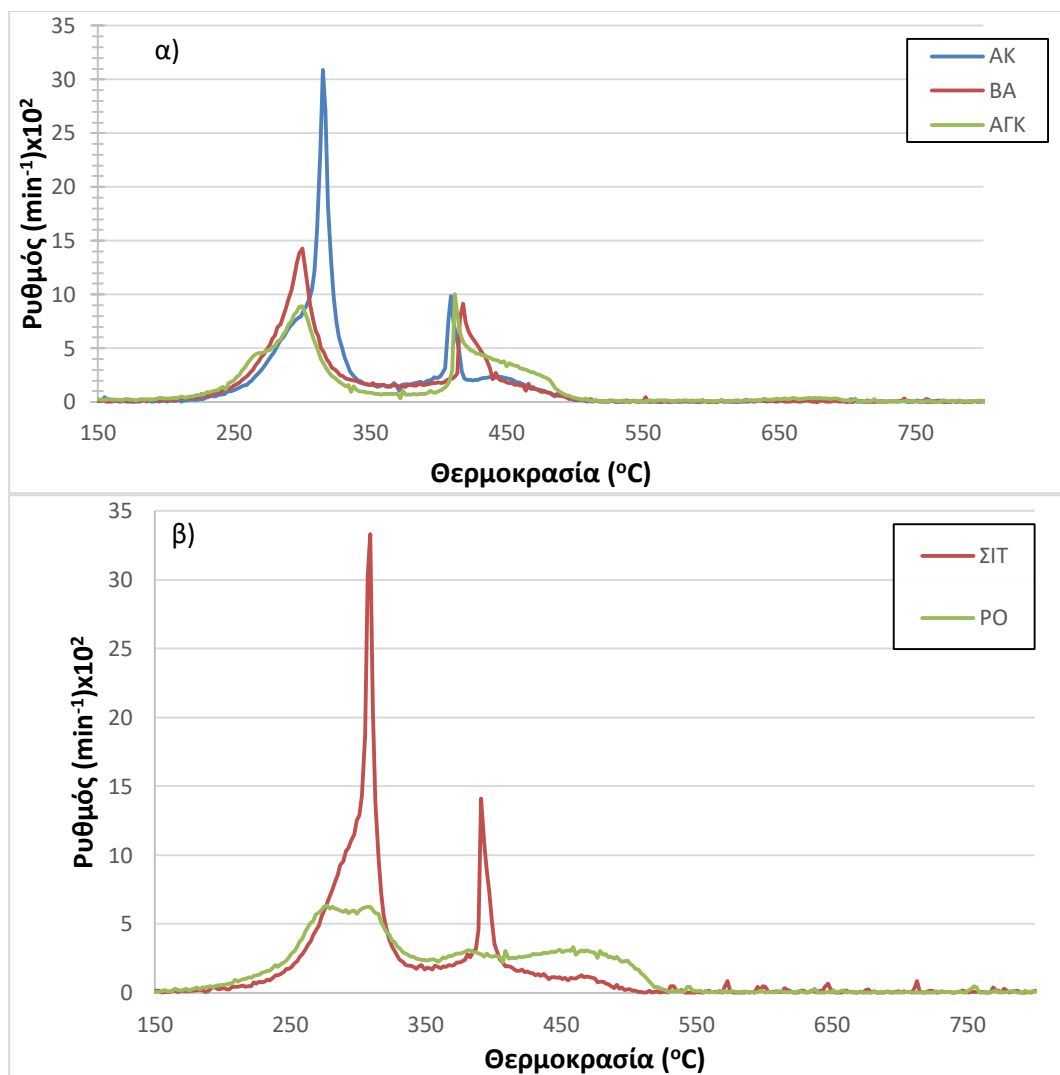
4.2. Καύση Αρχικών Δειγμάτων και Μιγμάτων

4.2.1. Χαρακτηριστικές παράμετροι θερμικής διάσπασης

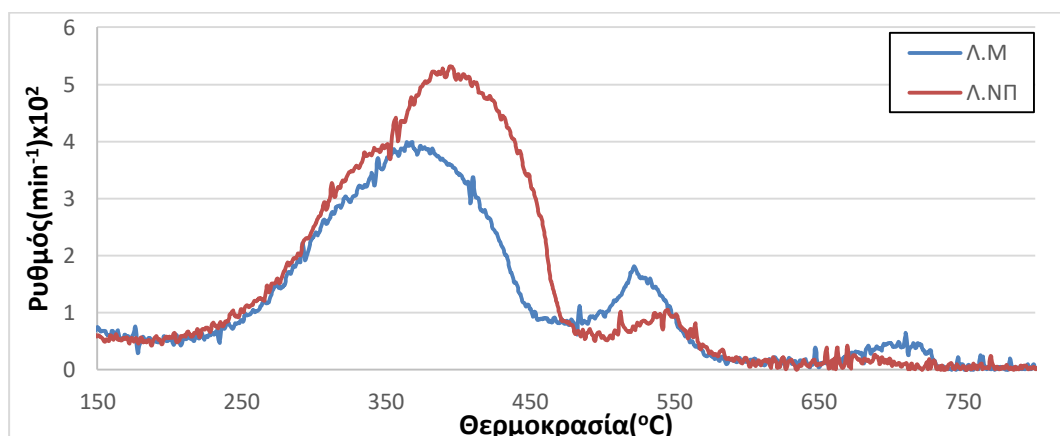
Τα προφίλ DTG καύσης των βιομαζικών υλικών παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1. Σε αυτά τα προφίλ, παρατηρείται ότι οι DTG καμπύλες χωρίζονται σε δύο στάδια, το πρώτο σε εύρος μεταξύ 200-370°C και το δεύτερο σε εύρος 400-525°C. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες [6], η απώλεια μάζας κατά την διάρκεια του πρώτου σταδίου

οφείλεται στην συνολική αποσύνθεση της ημι-κυτταρίνης, σχεδόν σε όλη την αποσύνθεση της κυτταρίνης και στην μερική αποσύνθεση της λιγνίνης. Το μεγαλύτερο μέρος των πτητικών συστατικών εκλύεται και καίγεται κατά την διάρκεια αυτού του σταδίου. Το δεύτερο στάδιο αποδίδεται κυρίως στην αποσύνθεση της λιγνίνης, το οποίο είναι το λιγότερο αντιδραστικό συστατικό και αντιστοιχεί στην καύση των δευτερογενών αερίων και του εξανθρακώματος [5,6]. Όπως φαίνεται ξεκάθαρα, το ύψος των κορυφών σε αυτό το στάδιο είναι παρόμοιο για όλα τα λιγνοκυτταρινικά υλικά, δείχνοντας ότι υπάρχει ένα παρόμοιο περιεχόμενο λιγνίνης. Από την άλλη, η πρώτη κορυφή των υπολειμμάτων εκκοκισμού βαμβακιού, των στελεχών αγγινάρας και των πυρήνων ροδάκινου ήταν πολύ χαμηλότερη από αυτήν των κλαδοδεμάτων ακακίας και του άχυρου σίτου, λόγω της μικρότερης περιεκτικότητάς τους σε ημικυτταρίνη και κυτταρίνη.

Επιπλέον, από το Σχήμα 4.2 παρατηρείται ότι η συμπεριφορά καύσης των λιγνιτών είναι διαφορετική. Το πρώτο στάδιο κυμαίνεται μεταξύ των 250 και 480°C, ενώ το δεύτερο στάδιο κυμαίνεται μέχρι και τους 750°C. Ο λιγνίτης χρειάζεται μεγαλύτερη θερμοκρασία από τα βιομαζικά υλικά για να απελευθερωθούν τα πτητικά συστατικά του, τα οποία καίγονται σχετικά αργά κατά την διάρκεια του πρώτου σταδίου, μαζί με το εξανθράκωμα. Το εξανθράκωμα, η απόδοση του οποίου ήταν υψηλότερη από εκείνη των βιομαζικών υλικών, συνέχισε να καίγεται πολύ αργά μέχρι τους 600°C. Η κορυφή στους 710°C σχετίζεται με την αποσύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου που περιέχεται στην τέφρα του, όπως θα φανεί παρακάτω. Η χαμηλή αντιδραστικότητα του εξανθρακώματός του ευθύνεται για την ατελή καύση του στις μονάδες παραγωγής ενέργειας και για την ύπαρξη άκαυστου άνθρακα. Ως εκ τούτου, είναι ενδιαφέρον να διερευνηθεί κατά πόσον τα βιομαζικά υλικά υψηλότερης αντιδραστικότητας θα μπορούσαν να επιταχύνουν το ρυθμό καύσης κατά την ανάμειξη με τον λιγνίτη, το οποίο είναι πολύ σημαντικό για τις εφαρμογές συν-καύσης.



Σχήμα 4.1: Διαγράμματα καύσης DTG καμπύλης των βιομαζικών υλικών ακακία, βαμβάκι ,αγγινάρα (α) και σίτου, ροδάκινου (β) συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 4.2: Διάγραμμα καύσης DTG καμπύλης των λιγνιτών Μαυροπηγής και Νοτίου Πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των υπό εξέταση υλικών. Από τα στοιχεία αυτά παρατηρείται ότι η θερμοκρασία ανάφλεξης, η οποία καθορίζεται από την ποσότητα των πτητικών συστατικών, την ενέργεια που απελευθερώνεται από αυτά, την αναλογία των H/C και την σύσταση των καυσίμων, ήταν παρόμοια για όλα τα δείγματα με εξαίρεση τα στελέχη αγγινάρας, και κυμαίνεται μεταξύ των 192 και 214°C. Η ανάφλεξη των στελεχών αγγινάρας σε χαμηλότερη θερμοκρασία (149°C) δηλώνει ότι το δείγμα περιέχει στοιχεία που αποσυντίθενται εύκολα. Σύμφωνα με τους δείκτες αντιδραστικότητας και καύσης, το άχυρο σίτου ήταν το πιο δραστικό υλικό και ο λιγνίτης Μαυροπηγής ο λιγότερο δραστικός. Κατά σειρά: άχυρο σίτου> κλαδοδέματα ακακίας> υπολείμματα εκκοκισμού βάμβακος> στελέχη αγγινάρας> πυρήνες ροδάκινου> λιγνίτης Νότιου Πεδίου> λιγνίτης Μαυροπηγής.

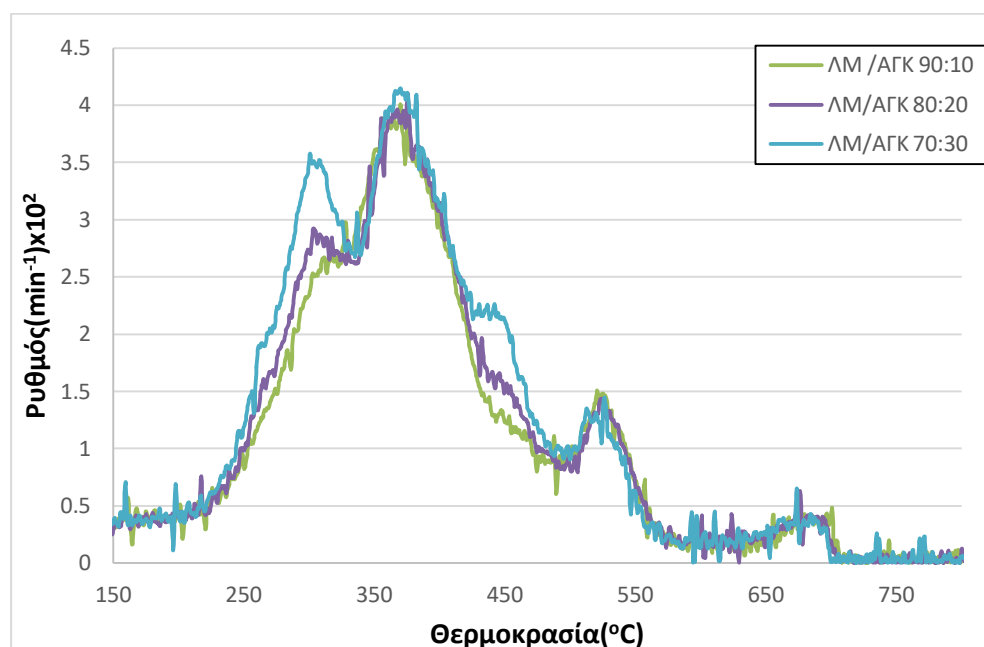
Πίνακας 4.3 Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των δειγμάτων

Δείγμα	T _i (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} (10 ² /min)	R _f (10 ² /min°K)	T _f (°C)	Sx10 ¹¹
ΑΣ	213	309	34.0	32.3	507	9.56
ΑΚ	208	315	31.4	21.7	526	8.42
ΒΑ	206	300	14.5	11.3	521	3.80
ΡΟ	191.9	285.4	6.4	4.9	566	4.22
ΑΓΚ	149.2	412.5	10.2	5.1	520	10.57
ΛΜ	208	366	3.9	2.3	736	1.26
ΛΝΠ	213.8	395.7	5.3	3.4	710	2.01

Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές παραμέτροι καύσης για τα μίγματα λιγνίτη Μαυροπηγής με τα βιομαζικά υλικά σε αναλογία 70:30. Στα Σχήματα 4.3 και 4.4 παρουσιάζεται το προφίλ DTG της καύσης του λιγνίτη Μαυροπηγής με τα βιομαζικά υλικά στις διάφορες αναλογίες. Η καύση των μιγμάτων πραγματοποιήθηκε στο θερμοζυγό.

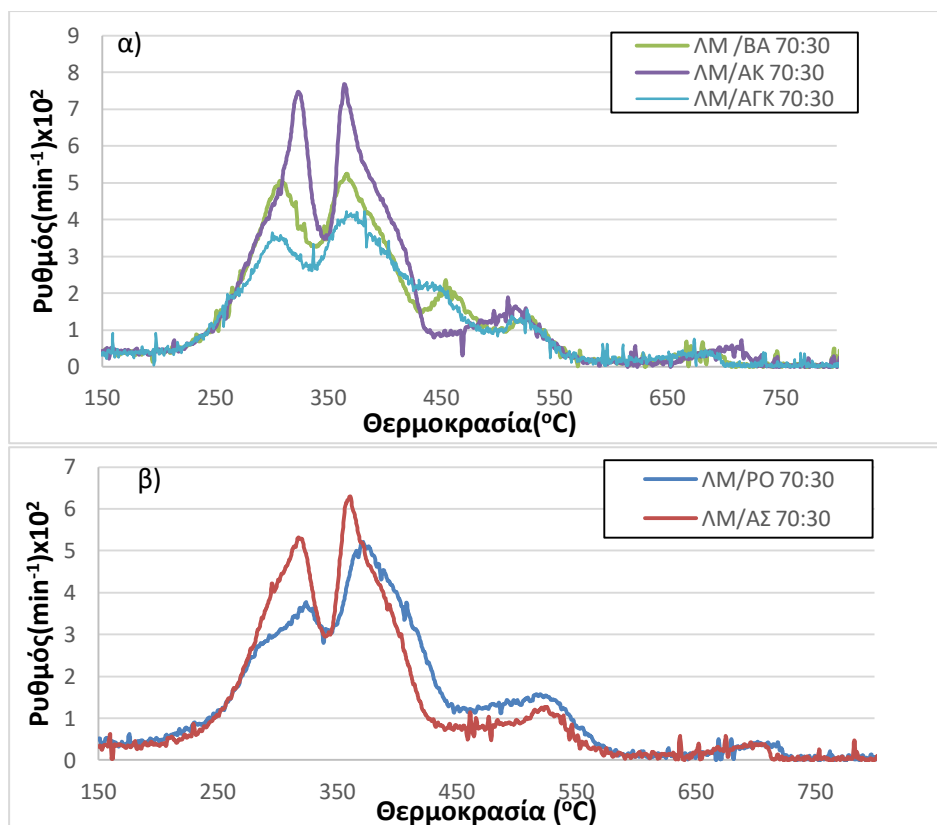
Πίνακας 4.4 Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής/βιομάζας

Δείγμα	T _i (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} (10 ² /min)	R _f (10 ² /min°K)	T _f (°C)	Sx10 ¹¹
ΛΜ/ΡΟ 70:30	145	362	5.6	3.5	721	4.25
ΛΜ/ΑΓΚ 70:30	138	371	4.2	2.7	699	3.22
ΛΜ/ΑΣ 70:30	212	361	6.5	4.1	717	2.20
ΛΜ/ΑΚ 70:30	207	364	7.6	3.9	721	2.86
ΛΜ/ΒΑ 70:30	205	364	5.7	3.6	706	2.18



Σχήμα 4.3: Διάγραμμα καύσης DTG καμπύλης των μιγμάτων Λ.Μ/ΑΓΚ σε αναλογίες 90:10, 80:20 και 70:30, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.3 παρουσιάζεται το μίγμα λιγνίτη Μαυροπηγής με τα στελέχη αγγινάρας στις τρεις διαφορετικές αναλογίες. Παρατηρείται πως η DTG καμπύλη του μίγματος λιγνίτη Μαυροπηγής/ΑΓΚ σε αναλογία 90:10 έχει μικρότερο ρυθμό καύσης σε σχέση με τα άλλα δύο, επομένως όσο αυξάνεται το ποσοστό συμμετοχής της βιομάζας τόσο αυξάνεται ο ρυθμός καύσης του μίγματος.



Σχήμα 4.4: Διαγράμματα καύσης DTG καμπυλών των μιγμάτων ΛΜ/ΒΑ, ΛΜ/ΑΚ, ΛΜ/ΑΓΚ (α) και ΛΜ/ΡΟ, ΛΜ/ΑΣ (β) σε αναλογία 70:30, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

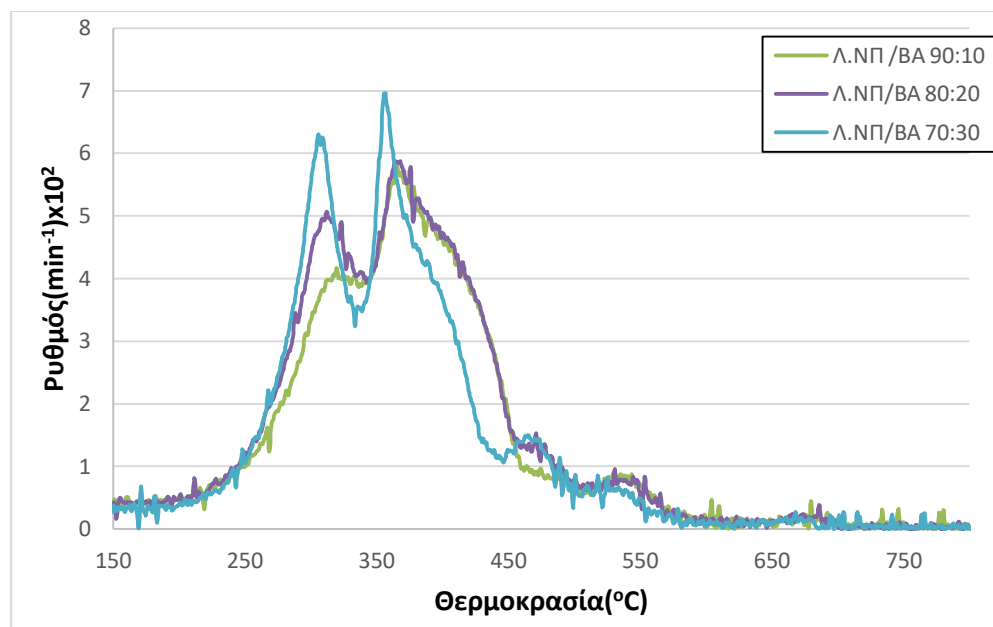
Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.4 παρουσιάζονται τα μίγματα λιγνίτη Μαυροπηγής με όλα τα βιομαζικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, σε αναλογία 70:30. Συγκριτικά με το Σχήμα 4.2 παρατηρείται πως η καμπύλη κάθε μίγματος ευρίσκεται ανάμεσα στις καμπύλες των δύο συστατικών, ενώ η μέγιστη κορυφή παραμένει κοντά στην αντίστοιχη του λιγνίτη. Επίσης, το μίγμα Λ.Μ/βιομάζα φέρει μεγαλύτερες τιμές R_{max} από ότι ο μεμονωμένος λιγνίτης Μαυροπηγής, με το μίγμα Λ.Μ/ΚΑ να έχει την μεγαλύτερη τιμή.

Από τον Πίνακα 4.4 παρατηρείται ότι, αναμιγνύοντας τον λιγνίτη με τα βιομαζικά υλικά, η απόδοση της καύσης του βελτιώθηκε, καθώς οι δείκτες αντιδραστικότητας (R_f) και καύσης (S) αυξήθηκαν. Επιπλέον, ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται σταδιακά, όταν αυξηθεί η αναλογία βιομάζας, αλλά όχι γραμμικά με την ποσότητα ανάμιξης.

Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται τα μίγματα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με τα βιομαζικά υλικά σε αναλογίες 70:30. Στα Σχήματα 4.5 και 4.6 παρουσιάζεται το προφίλ DTG της καύσης του λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με τα βιομαζικά υλικά στις διάφορες αναλογίες λιγνίτη/βιομάζας. Η καύση των μιγμάτων πραγματοποιήθηκε στο θερμοζυγό.

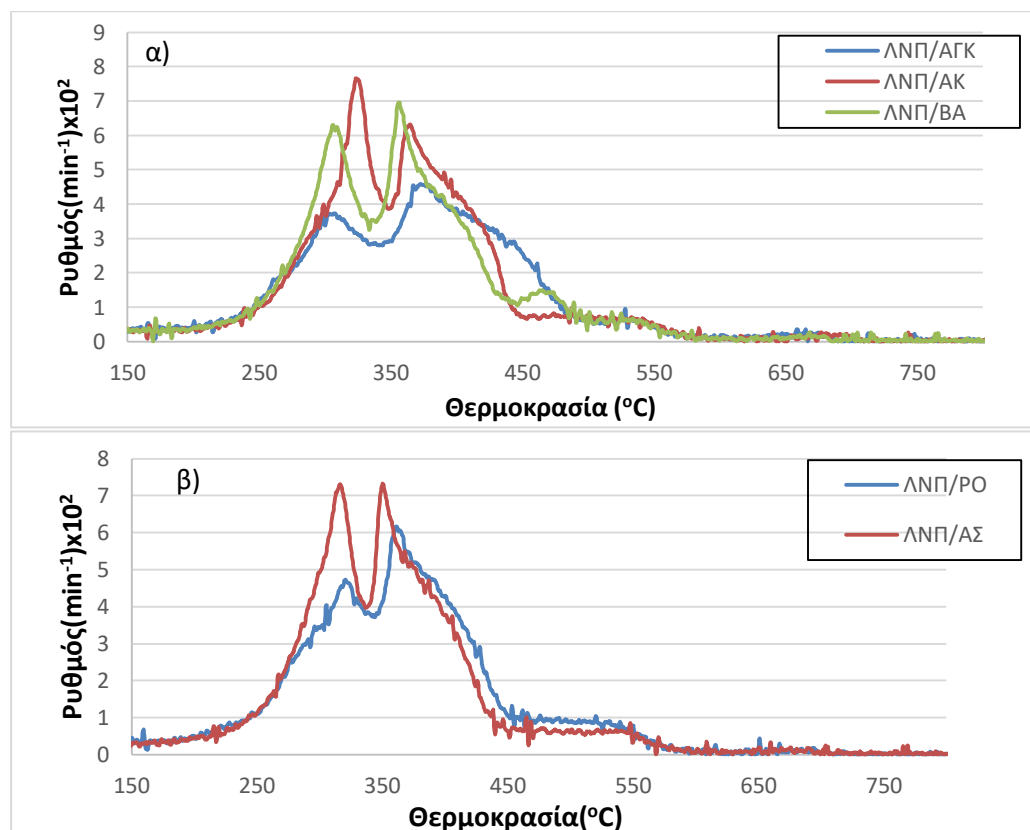
Πίνακας 4.5 Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των μιγμάτων λιγνίτη Νότιου Πεδίου/βιομάζας

Δείγμα	T_i (°C)	T_{max} (°C)	R_{max} ($10^2/\text{min}$)	R_f ($10^2/\text{min}^\circ\text{K}$)	T_f (°C)	$S \times 10^{11}$
ΛΝΠ/ΡΟ 70:30	132.9	361	6.3	3.8	702	5.85
ΛΝΠ/ΑΓΚ70:30	141.9	373	4.6	2.7	751	3.16
ΛΝΠ/ΑΣ 70:30	147.7	317	7.3	5.7	608	6.62
ΛΝΠ/ΒΑ 70:30	145.7	357	7.0	4.5	695	5.26
ΛΝΠ/ΑΚ 70:30	149.7	324	7.7	5.1	617	6.65



Σχήμα 4.5: Διάγραμμα καύσης DTG καμπύλης των μιγμάτων Λ.ΝΠ/ΒΑ σε αναλογίες 90:10, 80:20 και 70:30, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.5 παρουσιάζεται το μίγμα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με τα υπολείμματα εκκοκισμού βάμβακος βαμβάκι σε αναλογίες 90:10, 80:20, 70:30. Παρατηρείται πως η DTG καμπύλη του μίγματος λιγνίτη Νοτίου Πεδίου/Βαμβακίου σε αναλογία 70:30 έχει μεγαλύτερο ρυθμό καύσης σε σχέση με τα άλλα δύο, επομένως και σε αυτή την περίπτωση, όπως και στον λιγνίτη Μαυροπηγής, η βιομάζα αυξάνει τον ρυθμό καύσης του μίγματος. Όσο αυξάνεται το ποσοστό συμμετοχής της βιομάζας τόσο αυξάνεται ο ρυθμός καύσης του μίγματος.



Σχήμα 4.6: Διαγράμματα καύσης DTG καμπυλών των μιγμάτων ΛΝΠ/ΑΓΚ, ΛΝΠ/ΚΑ, ΛΝΠ/ΒΑ (α) και ΛΝΠ/ΡΟ, ΛΝΠ/ΑΣ (β) σε αναλογία 70:30, συναρτήσει θερμοκρασίας.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.6 παρουσιάζονται τα μίγματα λιγνίτη Νοτίου Πεδίου με όλα τα βιομαζικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, σε αναλογία 70:30. Συγκριτικά με το Σχήμα 4.2, παρατηρείται ότι κατά την ανάμιξη τους με τον λιγνίτη η μέγιστη θερμοκρασία T_{max} μειώνεται, ενώ ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται σε σχέση με τον λιγνίτη για όλα τα μίγματα, εκτός του μίγματος ΛΝΠ/ΑΓΚ.

Από τον Πίνακα 4.5 παρατηρείται ότι, όπως και στην περίπτωση του Λιγνίτη Μαυροπηγής, αναμιγνύοντάς τον με τα βιομαζικά υλικά, η απόδοση της καύσης του βελτιώθηκε, καθώς οι δείκτες αντίδρασης και καύσης αυξήθηκαν. Επίσης, ο μέγιστος ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται σταδιακά, όταν αυξηθεί η αναλογία βιομάζας, αλλά αυτή δεν σχετίζεται γραμμικά με την ποσότητα ανάμιξης.

4.2.2 Χαρακτηρισμός τεφρών

Στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζεται η ορυκτολογική ανάλυση (XRD) των τεφρών των μεμονωμένων δειγμάτων από την καύση τους στους 900°C. Παρατηρείται ότι ο χαλαζίας (SiO_2) βρίσκεται σε μεγάλη ποσότητα στα βιομαζικά υλικά των κλαδοδεμάτων ακακίας, του άχυρου σίτου και των πυρήνων ροδάκινου και στους λιγνίτες Μαυροπηγής και Νοτίου Πεδίου. Επίσης, εμφανής είναι η παρουσία σημαντικών ποσοτήτων ασβεστίτη (CaCO_3) στους λιγνίτες, καθώς και σε όλα τα βιομαζικά υλικά, ιδιαίτερα στα κλαδοδέματα ακακίας. Ακόμα, στις τέφρες των λιγνιτών εμφανίζεται και ανυδρίτης ($\text{Ca}(\text{SO}_4)$) σε αρκετή ποσότητα. Μικρές ποσότητες αστρίων (μοσχοβίτης, αλβίτης, μικροκλινής, ορθόκλαστο) εμφανίζονται στους πυρήνες ροδάκινου, στο άχυρο σίτου και στους λιγνίτες. Στα υπολείμματα εκκοκισμού βάμβακος, στο άχυρο σίτου και στα κλαδοδέματα ακακίας εμφανίζονται μικρές ποσότητες καλιούχων ορυκτών, όπως αρκανίτης (K_2SO_4) και στους πυρήνες ροδάκινου και τα στελέχη αγγινάρας συλβίτης (KCl). Τέλος, σε ορισμένα βιομαζικά υλικά συναντώνται και μικρές ποσότητες φωσφορικών ορυκτών. Πιο συγκεκριμένα, στα υπολείμματα εκκοκισμού βάμβακος και στα κλαδοδέματα ακακίας βρίσκεται μικρή ποσότητα φθοριοαπατίτη ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), ενώ μικρή ποσότητα υδροξυαπατίτη ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) συναντάται στο άχυρο σίτου και στα στελέχη αγγινάρας. Τα διαγράμματα των προτύπων ορυκτολογικών φάσεων (XRD) παραθέτονται στο κεφάλαιο Α του Παραρτήματος.

Πίνακας 4.6 Ορυκτολογική ανάλυση τεφρών αρχικών δειγμάτων σε θερμοκρασία 900°C

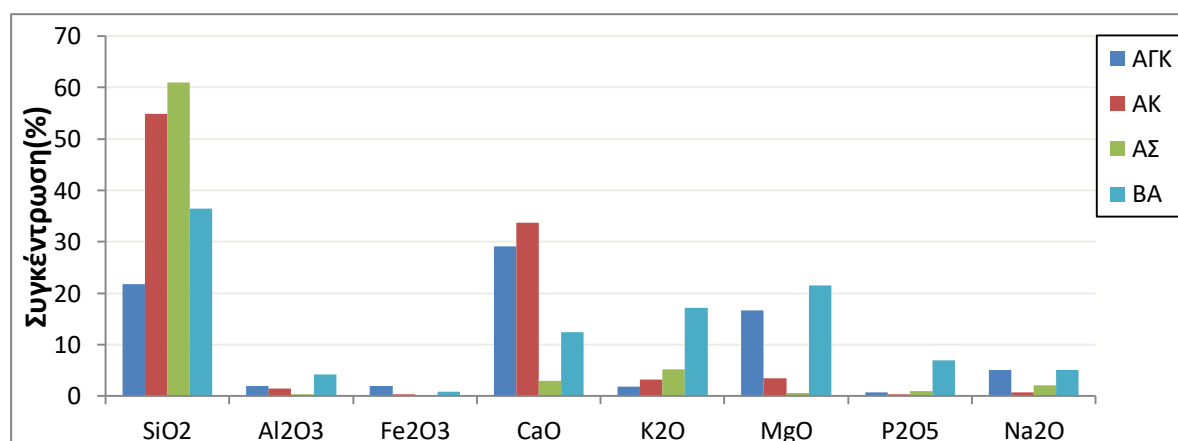
Ορυκτολογικές φάσεις	Δείγμα						
	ΑΣ	ΑΚ	ΒΑ	ΡΟ	ΑΓΚ	ΛΜ	ΛΝΠ
Χαλαζίας SiO_2	+++	+++	++	+++	++	+++	+++
Ασβεστίτης CaCO_3	+	+++	+	+	++	++	++
Ανυδρίτης CaSO_4	+					++	++
Οξείδιο του ασβεστίου CaO						+	+
Μοσχοβίτης $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$				+		+	+
Μικροκλινής maximum $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$				+		+	+
Φθοριοαπατίτης $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$			+		+		
Φαιρχιλνίτης $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	+						
Υδροξυαπατίτης $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	+	+					
Αιματίτης Fe_2O_3					+	+	+
Αρκανίτης K_2SO_4	+	+	+				
Περίκλαστο MgO			+		+	+	+
Αλβίτης calcian $(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$			+			+	+
Ενδεβεργίτης $\text{Ca}(\text{Fe,Mg})(\text{SiO}_3)_2$			+				
Σιλβίτης KCl			+		+		
Βεζουβιανός $\text{Ca}_{19}\text{Mg}_{.85}\text{Fe}_{.9}\text{Al}_{.6}\text{Ti}_{.6}\text{Mn}_{.05}\text{Al}_8\text{Si}_{18}\text{O}_{78}\text{H}_{15.5}$			+				
Αλβίτης low $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	+			+			
Ορθόκλαστο KAlSi_3O_8	+						
Κραουσίτης $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$					+		
Γκελενίτης $\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$						++	++
Ανορθίτης $\text{Ca}_{.66}\text{Na}_{.34}\text{Al}_{1.66}\text{Si}_{2.34}\text{O}_8$						++	+
Μπραουμιλερρίτης $\text{FeAlO}_3(\text{CaO})_2$						+	+
Λαρνίτης Ca_2SiO_4						+	

Ένταση εμφάνισης ορυκτού στην τέφρα: + χαμηλή, ++ μέτρια, +++ υψηλή

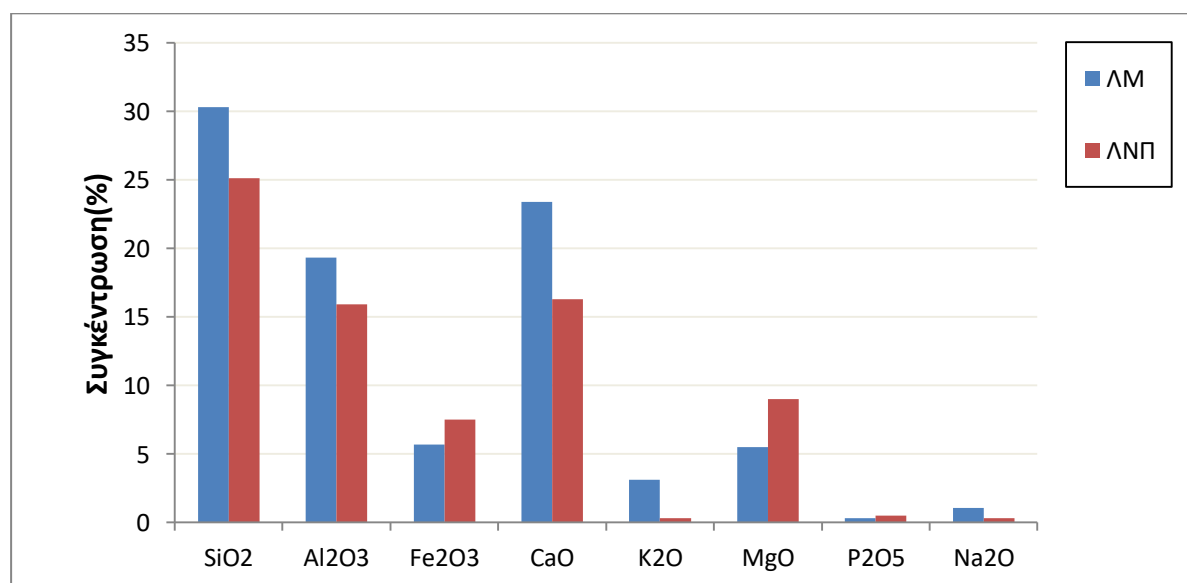
Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζονται τα ραβδογράμματα της χημικής ανάλυσης των τεφρών των δειγμάτων, η οποία όπως παρατηρείται, συμφωνεί με την ορυκτολογική ανάλυση. Όλα τα δείγματα εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις SiO_2 , γεγονός που συμφωνεί στην υψηλή ένταση εμφάνισης χαλαζία (SiO_2). Τα κλαδοδέματα ακακίας παρουσιάζουν υψηλή συγκέντρωση CaO , που δικαιολογείται από την ύπαρξη ασβεστίτη (CaCO_3) και τα υπολείμματα εκκοκισμού βάμβακος, λόγω των ορυκτών συλβίτη (KCl) και αρκανίτη (K_2SO_4), εμφανίζουν σχετικά υψηλή συγκέντρωση K_2O ,

ενώ λόγω του ορυκτού ενδεβεργίτη ($\text{Ca(Fe,Mg)(SiO}_3)_2$) εμφανίζουν σχετικά υψηλή συγκέντρωση σε MgO .

Στο Σχήμα 4.8 οι λιγνίτες, σε σύγκριση με τα βιομαζικά υλικά εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις σε Al_2O_3 και Fe_2O_3 , που δικαιολογείται από την ύπαρξη των ορυκτών μοσχοβίτη, αλβίτη, μικροκλινή και αιματίτη, γκελενίτη, ανορθίτη και μπραουμιλερρίτη. Τα δεδομένα της ανάλυσης σε κύρια οξείδια της τέφρας των μεμονωμένων δειγμάτων που κάηκαν στους 900°C , παρατίθενται στο κεφάλαιο Γ του Παραρτήματος.



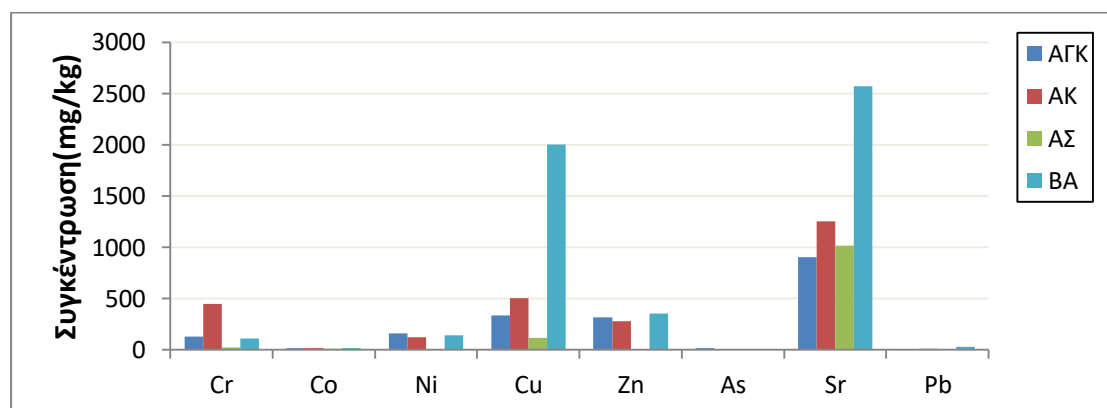
Σχήμα 4.7: Χημική ανάλυση τεφρών (900°C) βιομαζικών υλικών σε κύρια οξείδια



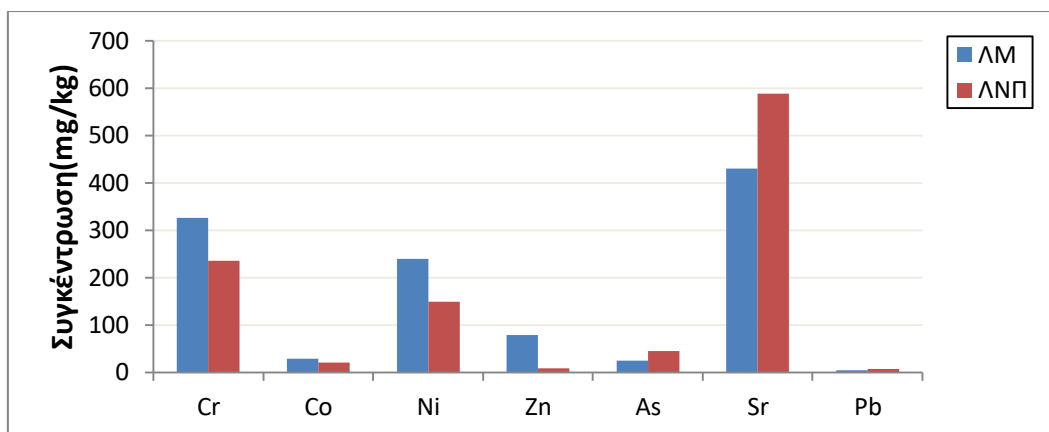
Σχήμα 4.8: Χημική ανάλυση τεφρών (900°C) λιγνιτών σε κύρια οξείδια

Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζονται τα ραβδογράμματα ανάλυσης σε ιχνοστοιχεία (mg/kg – ppm) της τέφρας των μεμονωμένων δειγμάτων που κάηκαν στους 900°C.

Με μια πρώτη ματιά, τα βιομαζικά υλικά έχουν μεγάλη συγκέντρωση σε Cu, και Sr. Ιδιαίτερα τα υπολείμματα εκκοκισμού βάμβακος έχουν πολύ μεγάλη συγκέντρωση στρόντιου, ενώ τα υπόλοιπα βιομαζικά υλικά έχουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων. Οι λιγνίτες από την άλλη, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4.10, εμφανίζουν σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε Ni, Cr και Sr. Όλα τα δείγματα βρίσκονται εντός των επιτρεπόμενων ορίων συγκεντρώσεων ιλύων σε ιχνοστοιχεία-βαρέα μέταλλα, για χρήση στη γεωργία. Τα δεδομένα της ανάλυσης σε ιχνοστοιχεία (mg/kg– ppm) της τέφρας των μεμονωμένων δειγμάτων που κάηκαν στους 900°C και ο πίνακας επιτρεπόμενων ορίων συγκεντρώσεων ιλύος σε ιχνοστοιχεία-βαρέα μέταλλα για χρήση στη γεωργία παρατίθενται στο κεφάλαιο Γ του Παραρτήματος.



Σχήμα 4.9: Χημική ανάλυση τεφρών (900°C) βιομαζικών υλικών σε ιχνοστοιχεία



Σχήμα 4.10: Χημική ανάλυση τεφρών (900°C) λιγνιτών σε ιχνοστοιχεία

Όσον αφορά τα μίγματα, στον Πίνακα 4.7 παραθέτονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης των ορυκτολογικών φάσεων (XRD) στα μίγματα Λιγνίτη/Βιομάζας σε αναλογία 70:30 από την καύση τους στους 900°C. Παρατηρείται η παρουσία μεγάλων ποσοτήτων χαλαζία (SiO_2) και ασβεστίτη (CaCO_3). Σε σύγκριση με τον Πίνακα 4.6 διαπιστώνεται ότι οι ορυκτολογικές φάσεις που προκύπτουν στα μίγματα είναι οι ίδιες με αυτές των μεμονωμένων δειγμάτων. Τα πρότυπα διαγράμματα XRD παρατίθενται στο κεφάλαιο Β του Παραρτήματος.

Πίνακας 4.7 Ορυκτολογική ανάλυση τεφρών μυγμάτων ληνίτη/βιομάζας 70:30 σε θερμοκρασία 900°C

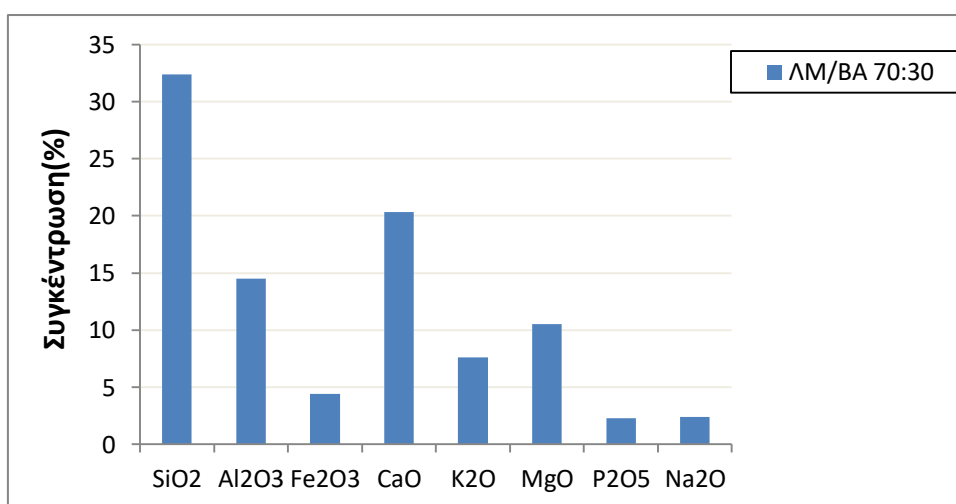
Ορυκτολογικές Φάσεις	ΔΕΙΓΜΑ									
	ΑΣ/ΑΜ	ΑΕ/Α.ΝΠ	ΑΚ/Α.Μ	ΑΚ/Α.ΝΠ	ΑΓΚ/Α.Μ	ΑΓΚ/Α.ΝΠ	ΡΟ/Α.Μ	ΡΟ/Α.ΝΠ	ΒΑ/Α.Μ	ΒΑ/Α.ΝΠ
Ασβεστίτης CaCO ₃	++	++	+++	+++	++	++	++	++	++	++
Χολαζίας SiO ₂	+++	+++	+++	+++	++	++	+++	+++	++	++
Αιματίτης Fe ₂ O ₃	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Φθοριοστατίτης Ca ₅ (PO ₄) ₃ F					+				+	+
Αλβίτης calcian (Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈			+	+	+	+			+	+
Μικροκλινής maximum K(Si ₃ Al)O ₈			+	+	+	+	+	+	+	+
Αρκανίτης K ₂ SO ₄	+	+	+	+					+	+
Υδροστατίτης Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	+	+	+	+						
Αλβίτης Low Na(AlSi ₃ O ₈)	+	+					+	+		
Ορθόκλαστο KAlSi ₃ O ₈	+	+								
Ανοδρίτης Ca(SO ₄)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Μοσχοβίτης KAl ₂ Si ₂ AlO ₁₀ (OH) ₂	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Περικλάστο MgO	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Γκαλενίτης Ca ₂ (Al(AlSi)O ₇)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ανοβίτης Ca ₂₋₄ Na ₁₋₄ Al ₁₋₆ Si ₂₋₄ O ₈	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Ένταση εμφάνισης ορυκτού στην τέφρα: + χαμηλή, ++ μέτρια, +++ υψηλή

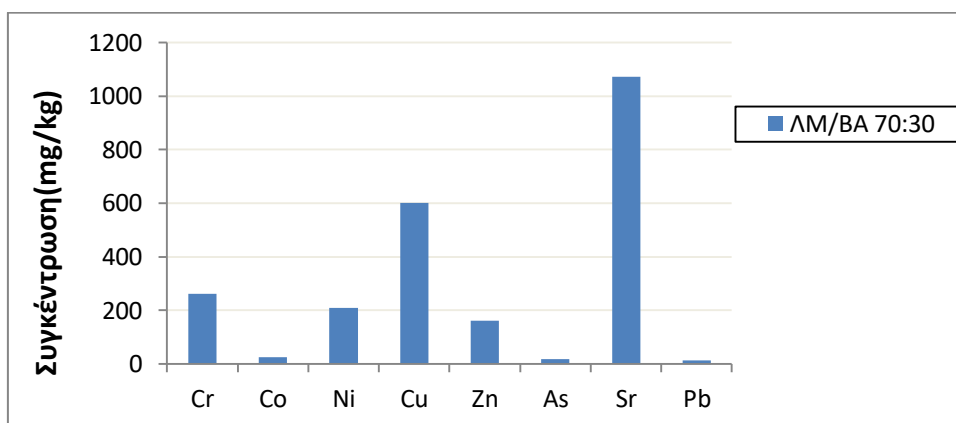
Στα Σχήματα 4.11 και 4.12 παρουσιάζονται τα ραβδογράμματα της χημικής ανάλυσης των μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής/υπολείμματα εκκοκισμού βάμβακος σε αναλογία 70:30, σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία αντίστοιχα στους 900°C.

Σε σύγκριση με το Σχήμα 4.8, στο Σχήμα 4.11 παρατηρείται πως με την προσθήκη υπολειμμάτων εκκοκισμού βάμβακος στον λιγνίτη Μαυροπηγής αυξήθηκε λίγο το ποσοστό του SiO_2 , και περισσότερο τα ποσοστά του K_2O και του MgO . Αντίθετα, μείωση παρατηρείται στα ποσοστά των CaO και Al_2O_3 .

Όσον αφορά τα ιχνοστοιχεία, στο Σχήμα 4.12 παρατηρείται ότι σε σύγκριση με το Σχήμα 4.10, με την προσθήκη των υπολειμμάτων εκκοκισμού βάμβακος στον λιγνίτη μειώνονται η ποσότητα του Cr και του Ni, ενώ αντίθετα αυξάνονται οι ποσότητες του Cu και του Sr.



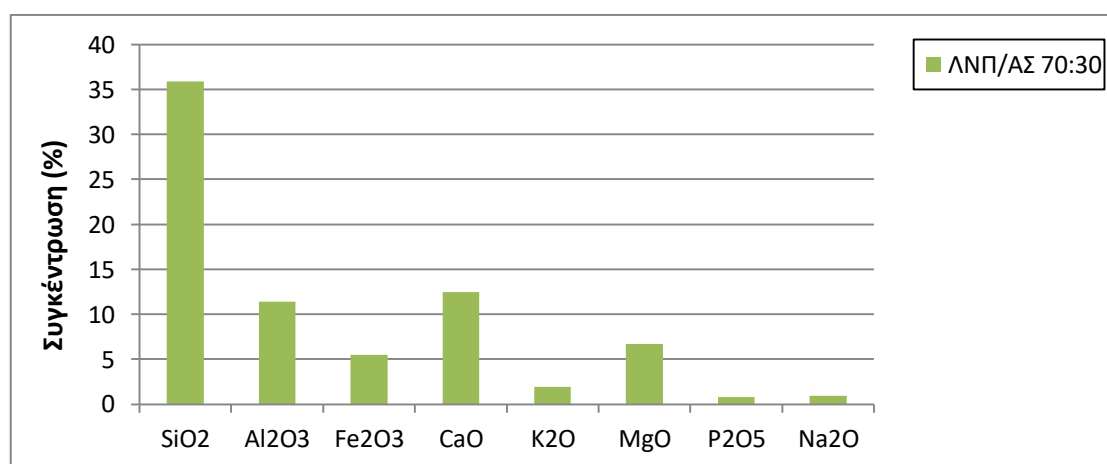
Σχήμα 4.11: Χημική ανάλυση τερφών (900°C) ΛΜ/ΒΑ με αναλογία 70:30 σε κύρια στοιχεία



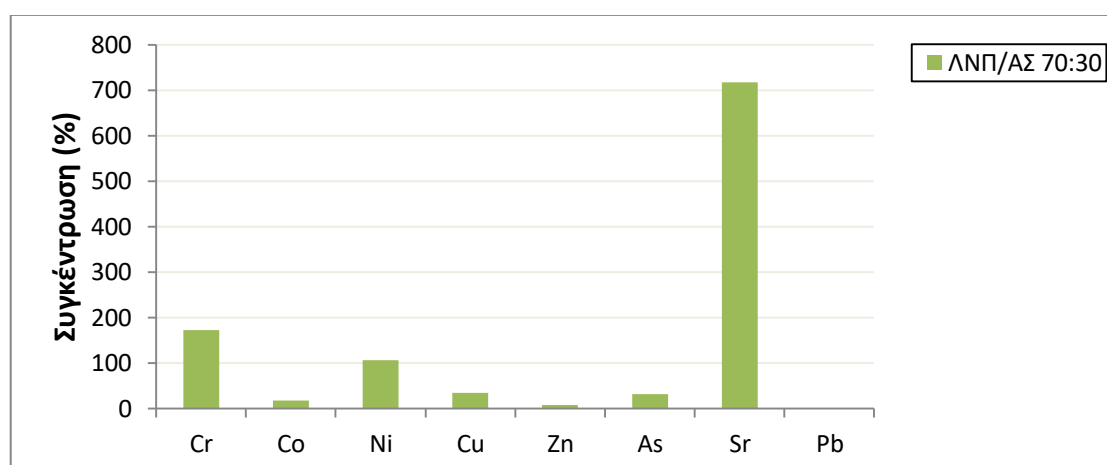
Σχήμα 4.12: Χημική ανάλυση τερφών (900°C) ΛΜ/ΒΑ με αναλογία 70:30 σε ιχνοστοιχεία

Στα Σχήματα 4.13 και 4.14 παρουσιάζονται τα ραβδογράμματα της χημικής ανάλυσης των μιγμάτων λιγνίτη Νότιου Πεδίου/σιτάρι σε αναλογία 70:30, σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία αντίστοιχα στους 900°C.

Για τα κύρια οξείδια, σε σύγκριση με το Σχήμα 4.8 παρατηρείται ότι στο Σχήμα 4.13 με την προσθήκη άχυρου σίτου στον λιγνίτη Νοτίου Πεδίου αυξάνονται σημαντικά τα ποσοστά των SiO_2 , ενώ μειώνονται τα ποσοστά των Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO και MgO . Όσον αφορά τα ιχνοστοιχεία, σε σύγκριση με το Σχήμα 4.10 παρατηρείται ότι στο Σχήμα 4.14 η συμβολή του άχυρου σίτου στον λιγνίτη αυξάνει την ποσότητα του Sr, ενώ μειώνει αυτήν του Cr.



Σχήμα 4.13: Χημική ανάλυση τερφών(900°C)ΛΝΠ/ΑΣ με αναλογία 70:30 σε κύρια στοιχεία



Σχήμα 4.14: Χημική ανάλυση τερφών(900°C)ΛΝΠ/ΑΣ με αναλογία 70:30 σε ιχνοστοιχεία

4.3 Επίδραση της Εκχύλισης με Νερό στην Συμπεριφορά Καύσης των Αρχικών Δειγμάτων και των Μιγμάτων.

4.3.1 Προσεγγιστική ανάλυση

Πίνακας 4.8. Προσεγγιστική ανάλυση εκχυλισμένων δειγμάτων βιομάζας (% επί ξηρού)

Δείγμα	Πτητικά	Μόνιμος άνθρακας	Τέφρα
AΣ _E	87.2	9.6	3.2
KA _E	86.6	10.6	2.8
BA _E	80.2	14.8	5.0
PO _E	70.8	27.1	2.1
ΑΓΚ _E	81.3	12.7	6

4.3.2 Στοιχειακή ανάλυση-θερμογόνος δύναμη

Πίνακας 4.9. Στοιχειακή ανάλυση εκχυλισμένων δειγμάτων βιομάζας και θερμογόνος δύναμη (% επί ξηρού)

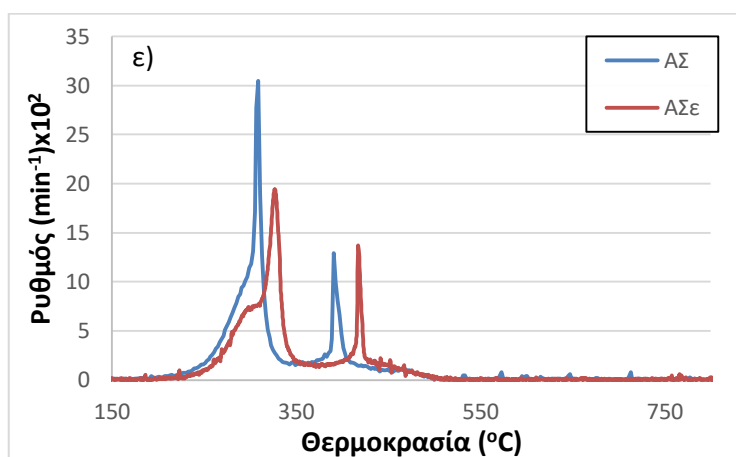
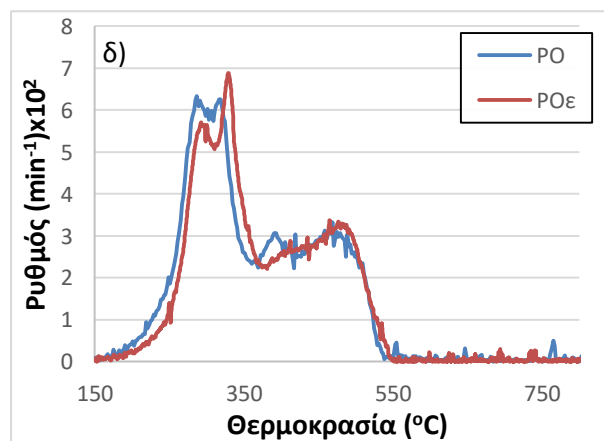
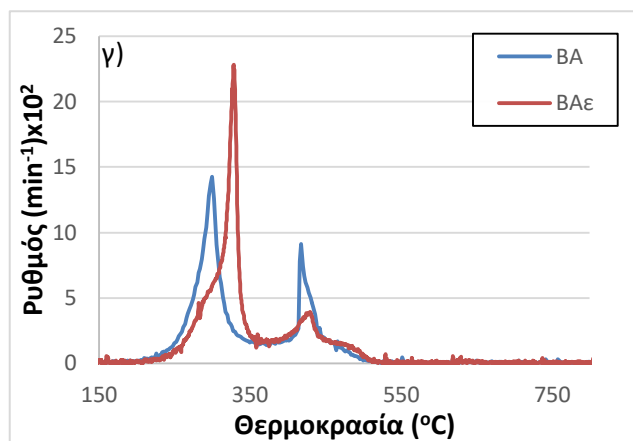
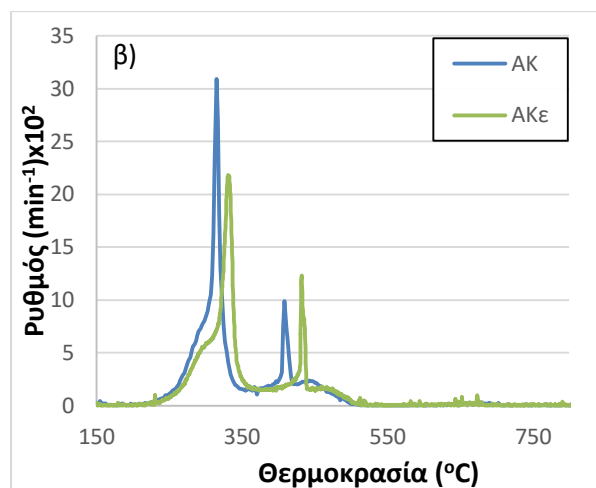
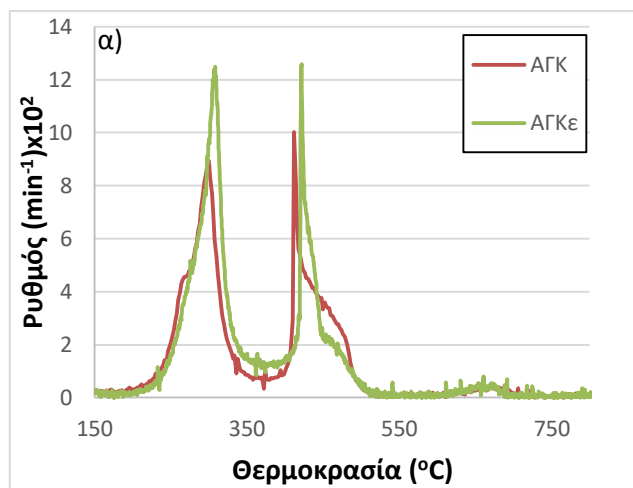
Δείγμα	C	H	N	O	S	A.Θ.Δ.* (MJ/kg)
AΣ _E	48.0	6.5	1.0	41.3	-	19.4
KA _E	49.0	6.2	1.9	40.1	-	19.3
BA _E	46.6	6.1	0.7	41.6	-	18.7
PO _E	51.4	6.2	0.8	39.5	-	20.4
ΑΓΚ _E	45.8	6.1	1.3	40.8	-	18.7

*επί ξηρού άνευ τέφρας

Σε σύγκριση με τους Πίνακες 4.1 και 4.2, από τους Πίνακες 4.8 και 4.9 παρατηρούνται οι αλλαγές στα βιομαζικά υλικά μετά την εκχύλιση αυτών με νερό, όσον αφορά την τέφρα, τα πτητικά συστατικά και τον μόνιμο άνθρακα. Από τον Πίνακα 4.8 συμπεραίνουμε ότι με την εκχύλιση μειώθηκε σημαντικά η τέφρα, σε ποσοστό έως και 72% , καθώς και το ποσοστό του μόνιμου άνθρακα, (με εξαίρεση τους πυρήνες ροδάκινου), ενώ βελτιώθηκε η αποδόση των παραγόμενων οργανικών ατμών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ορυκτή ύλη, ιδιαίτερα τα αλκάλια, όπως θα παρουσιαστεί αργότερα, επηρεάζει τον μηχανισμό αποσύνθεσης και την κατανομή των προϊόντων, εμποδίζοντας τον σχηματισμό πτητικών συστατικών. Από τον Πίνακα 4.9 παρατηρείται ότι με την εκχύλιση έχουμε μείωση του ποσοστού του αζώτου σε όλα τα δείγματα, εξάλειψη του θείου, ενώ έχουμε μικρή αύξηση του άνθρακα αλλά και του οξυγόνου, και για το λόγο αυτό η Α.Θ.Δ μειώνεται.

4.3.3 Χαρακτηριστικές παράμετροι θερμικής διάσπασης

Όπως παρατηρείται από τις καμπύλες DTG στο Σχήμα 4.15, η μερική αφαίρεση των ορυκτών, με πλύσιμο με νερό, μετατόπισε τις καμπύλες σε υψηλότερες θερμοκρασίες (μέγιστη μετατόπιση $\sim 45^{\circ}\text{C}$ για πυρήνες ροδάκινου). Αυτή η μετατόπιση αποδίδεται στην καταλυτική δράση των αλκαλίων, ιδιαίτερα του καλίου.

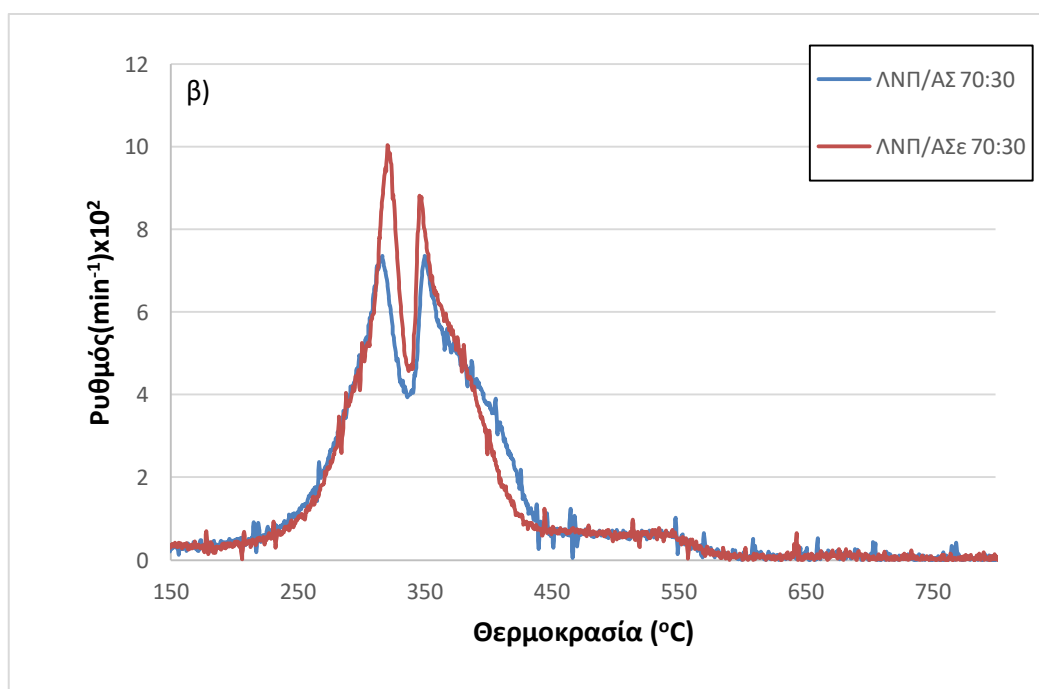
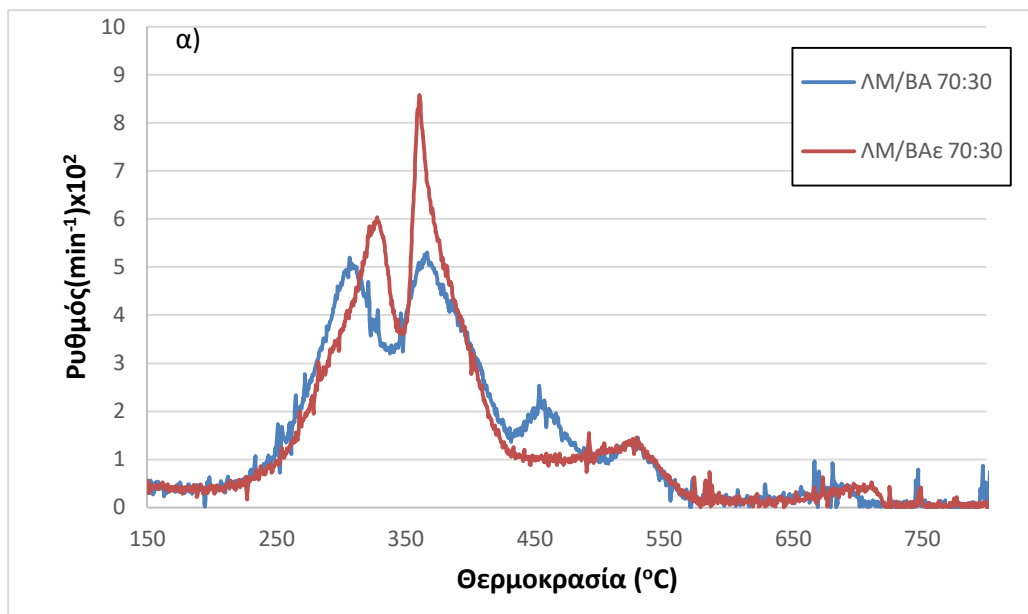


Σχήμα 4.15: Διαγράμματα DTG καμπύλης των βιομαζικών υλικών και των ίδιων υλικών μετά από εκχύλιση συναρτήσει θερμοκρασίας.

Επιπλέον, από τα διαγράμματα αυτά και τον Πίνακα 4.10 παρατηρείται ότι ο μέγιστος ρυθμός καύσης των εκχυλισμένων κλαδοδεμάτων ακακίας και του άχρου σίτου μειώθηκε, σε σύγκριση με τα μη εκχυλισμένα δείγματα, εν αντιθέσει με αυτόν των υπολειμμάτων εκκοκισμού βάμβακος, των πυρήνων ροδάκινου και των στελεχών αγγινάρας που αυξήθηκε. Αυτό δηλώνει ότι τα απομακρυνθέντα ορυκτά κατά την εκχύλιση αύξησαν την αντιδραστικότητα των κλαδοδεμάτων ακακίας και του άχρου σίτου κατά την καύση, λειτούργησαν ως ανασταλτικά μέσα κατά την καύση των υπολειμμάτων εκκοκισμού βάμβακος, των πυρήνων ροδάκινου και των στελεχών αγγινάρας μειώνοντας τον ρυθμό αντίδρασης και ταυτόχρονα επηρεάζοντας την ευαισθησία της αντίδρασης στον αέρα, μειώνοντας την θερμοκρασία διάσπασης. Έτσι, σύμφωνα με τους δείκτες αντιδραστικότητας και καύσης, η απόδοση αυτών των υλικών ακολούθησε την σειρά: $A\Sigma > A\Sigma_{\epsilon}$, $AK > AK_{\epsilon}$, $BA_{\epsilon} > BA$, $AGK_{\epsilon} > AGK$, $PO_{\epsilon} > PO$, (ϵ : εκχυλισμένο). Η επίδραση των ορυκτών αντανάκλαται επίσης και στην συμπεριφορά των μιγμάτων λιγνίτη/εκχυλισμένης βιομάζας όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.16, μετατοπίζοντας ολόκληρο το προφίλ DTG διαγράμματος σε ελαφρά υψηλότερες θερμοκρασίες και επηρεάζοντας την αντιδραστικότητας καύσης.

Πίνακας 4.10. Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης εκχυλισμένων δειγμάτων βιομάζας και μιγμάτων λιγνίτη/εκχυλισμένης βιομάζας 70:30

Δείγμα	T_i (°C)	T_{max} (°C)	R_{max} ($10^2/min$)	R_f ($10^2/min^{\circ}K$)	T_f (°C)	$S \times 10^{11}$
$A\Sigma_E$	214	328	19.4	18.4	515	10.30
AK_E	217	332	21.7	18.3	532	10.65
BA_E	213	329	22.7	19.6	524	11.71
PO_E	206	329	6.5	4.9	553.1	3.50
AGK_E	162.5	421.9	12.5	10.3	521.4	11.4
$\Lambda M/A\Sigma_E$	220	366	6.4	4.0	727	2.19
$\Lambda N\Pi/A\Sigma_E$	134.5	321.4	10	6.9	640.7	10.42
$\Lambda M/AK_E$	222	368	7.4	3.8	730	2.32
$\Lambda N\Pi/AK_E$	133.8	329.2	8	5.3	704.7	7.75
$\Lambda M/BA_E$	216	366	8.5	5.8	724	2.97
$\Lambda N\Pi/BA_E$	131.8	364.4	7.6	4.9	704.7	7.94
$\Lambda M/PO_E$	153.7	381.2	4.4	2.7	720	2.46
$\Lambda N\Pi/PO_E$	134.8	378.3	5.7	3.8	701.6	5.13
$\Lambda M/AGK_E$	137.8	355	6.1	3.6	716	4.33
$\Lambda N\Pi/AGK_E$	131.3	373.5	5.8	3.5	700.8	5.46



Σχήμα 4.6: Διαγράμματα καύσης DTG καμπυλών των μιγμάτων Λ.Μ/ΒΑ και ΛΜ/ΒΑε (α) και ΛΝΠ/ΑΣ και ΛΝΠ/ΑΣε (β) σε αναλογία 70:30, συναρτήσει θερμοκρασίας.

4.3.4 Χαρακτηρισμός τεφρών

Πίνακας 4.11 Σύγκριση ορυκτολογικής ανάλυσης τεφρών των αρχικών και εκχυλισμένων δειγμάτων βιομάζας σε θερμοκρασία 900°C

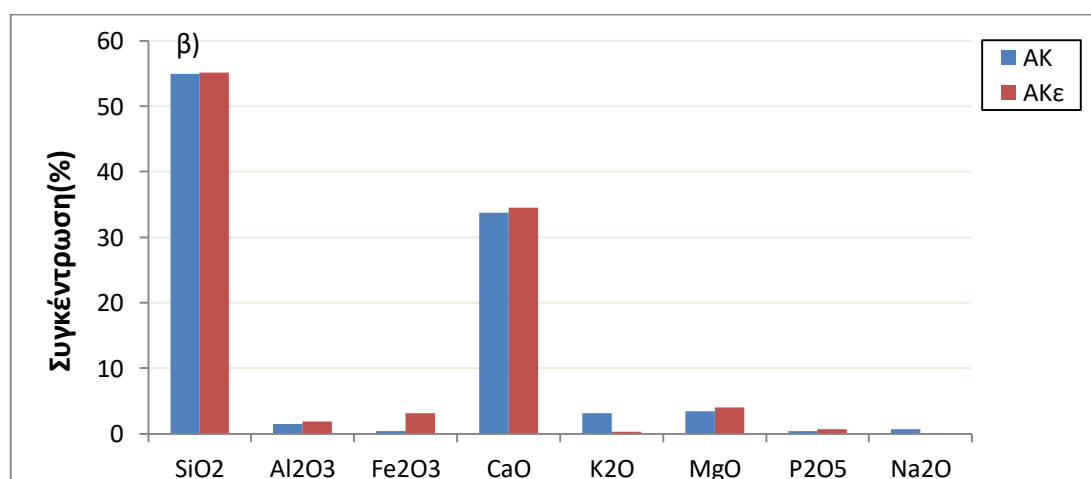
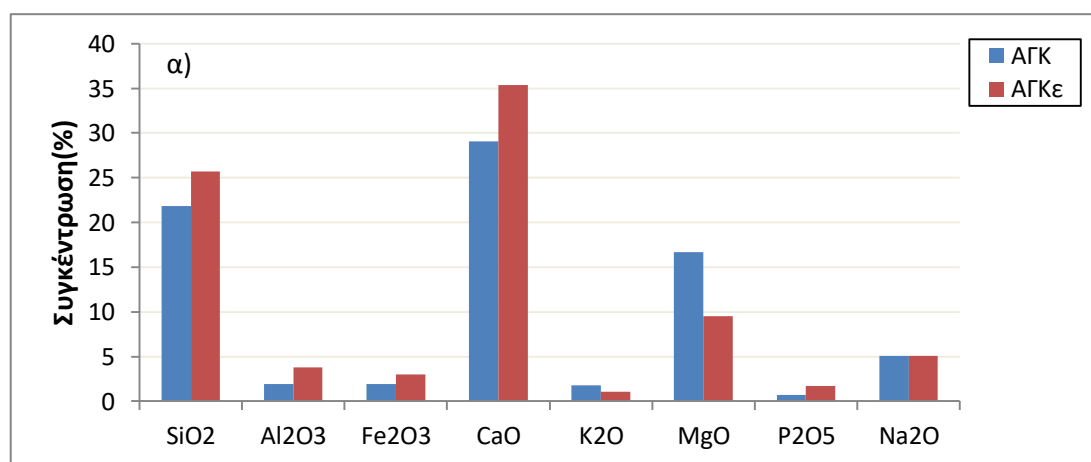
Ορυκτολογικές φάσεις	Δείγμα									
	ΑΣ	ΑΣ _E	ΑΚ	ΑΚ _E	ΒΑ	ΒΑ _E	ΡΟ	ΡΟ _E	ΑΓΚ	ΑΓΚ _E
Χαλαζίας SiO ₂	+++	+++	+++	+++	++	++	+++	+++	++	++
Ασβεστίτης CaCO ₃	+	+	+++	+++	+	++	+	++	++	+++
Ανυδρίτης CaSO ₄	+	+								
Μοσχοβίτης KAl ₂ (Si ₃ AlO ₁₀)(OH) ₂							+	+		
Μικροκλινής maximum K(Si ₃ Al)O ₈							+	+		
Φθοριοαπατίτης Ca ₅ (PO ₄) ₃ F					+	+			+	+
Φαιρχιλντίτης K ₂ Ca(CO ₃) ₂	+	+								
Υδροξυαπατίτης Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	+	+	+	+						
Αιματίτης Fe ₂ O ₃									+	+
Αρκανίτης K ₂ SO ₄	+	+	+	+	+	+				
Περίκλαστο MgO					+	+			+	+
Αλβίτης calcian (Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈					+	+				
Ενδεβεργίτης Ca(Fe,Mg)(SiO ₃) ₂					+					
Σιλβίτης KCl					+				+	+
Βεζουβιανός Ca ₁₉ Mg ₈₅ Fe ₉ Al ₆ Ti ₆ Mn ₀₅ Al ₈ Si ₁₈ O ₇₈ H _{15.5}					+					
Αλβίτης low Na(AlSi ₃ O ₈)	+	+					+	+		
Ορθόκλαστο KAlSi ₃ O ₈	+	+								
Κραουσίτης KFe(SO ₄) ₂ H ₂ O									+	+

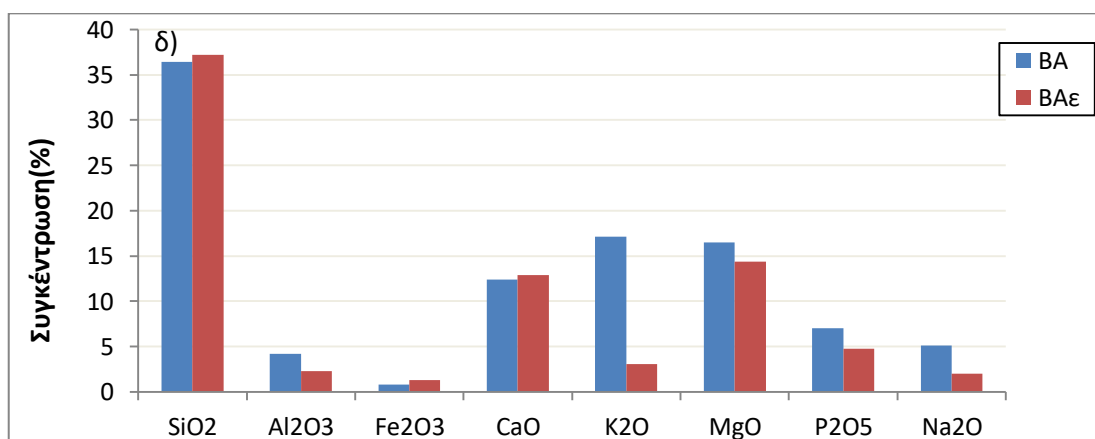
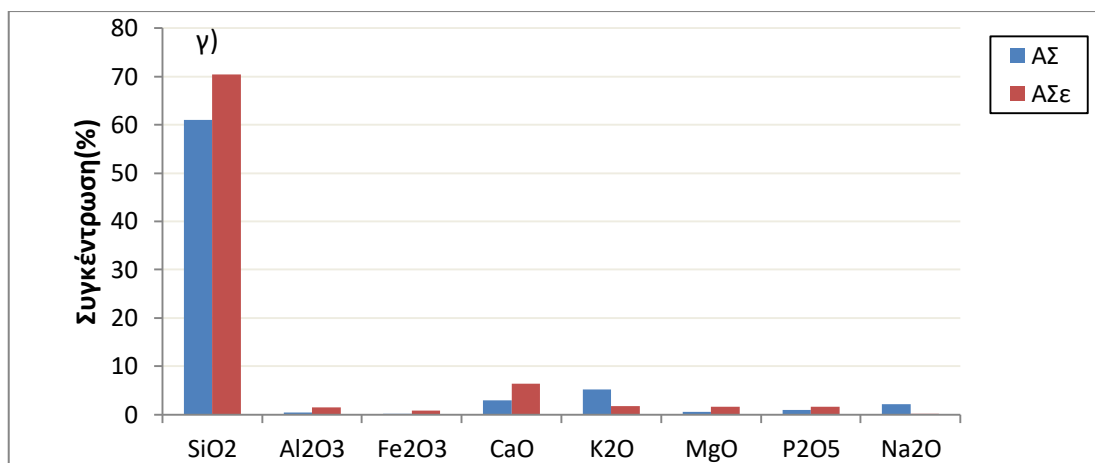
Ένταση εμφάνισης ορυκτού στην τέφρα: + χαμηλή, ++ μέτρια, +++ υψηλή

Στον Πίνακα 4.11 παρουσιάζεται συγκριτικά η ορυκτολογική ανάλυση (XRD) των τεφρών των βιομαζικών υλικών και των αντίστοιχων εκχυλισμένων από την καύση τους στους 900°C. Οι ορυκτολογικές φάσεις που διαλυτοποιήθηκαν στο νερό ήταν οι χλωριούχες και ανθρακικές ενώσεις του καλίου. Παρατηρείται ότι μετά την εκχύλιση ο χαλαζίας (SiO₂) παραμένει σε μεγάλη ποσότητα σε όλα τα υπό μελέτη βιομαζικά υλικά. Επίσης, κατά της εκχύλιση των υπολειμμάτων εκκοκισμού βάμβακος, των πυρήνων ροδάκινου και των στελεχών αγγινάρας, η ένταση εμφάνισης του ασβεστίτη

(CaCO₃) αυξάνεται. Τα διαγράμματα των προτύπων ορυκτολογικών φάσεων (XRD) παραθέτονται στο κεφάλαιο Α του Παραρτήματος.

Από το Σχήμα 4.17 παρατηρείται πως η χημική ανάλυση συμφωνεί με την ορυκτολογική, καθώς οι διαφορές στα κύρια στοιχεία των εκχυλισμένων και των μη εκχυλισμένων δειγμάτων συμβαδίζουν με τις διαφορές στην ορυκτολογική σύσταση των βιομαζικών υλικών πριν και μετά την εκχύλιση. Συγκεκριμένα, έχουμε σε όλα τα εκχυλισμένα βιομαζικά υλικά μείωση της περιεκτικότητας των τεφρών σε κάλιο και νάτριο.





Σχήμα 4.17 Χημική ανάλυση τεφρών (900°C) των αρχικών και των εκχυλισμένων τους δειγμάτων (α) στελεχών αγγινάρας, (β) κλαδοδεμάτων ακακίας, (γ) άχρου σίτου, (δ) υπολειμμάτων εκκοκισμού βάμβακος.

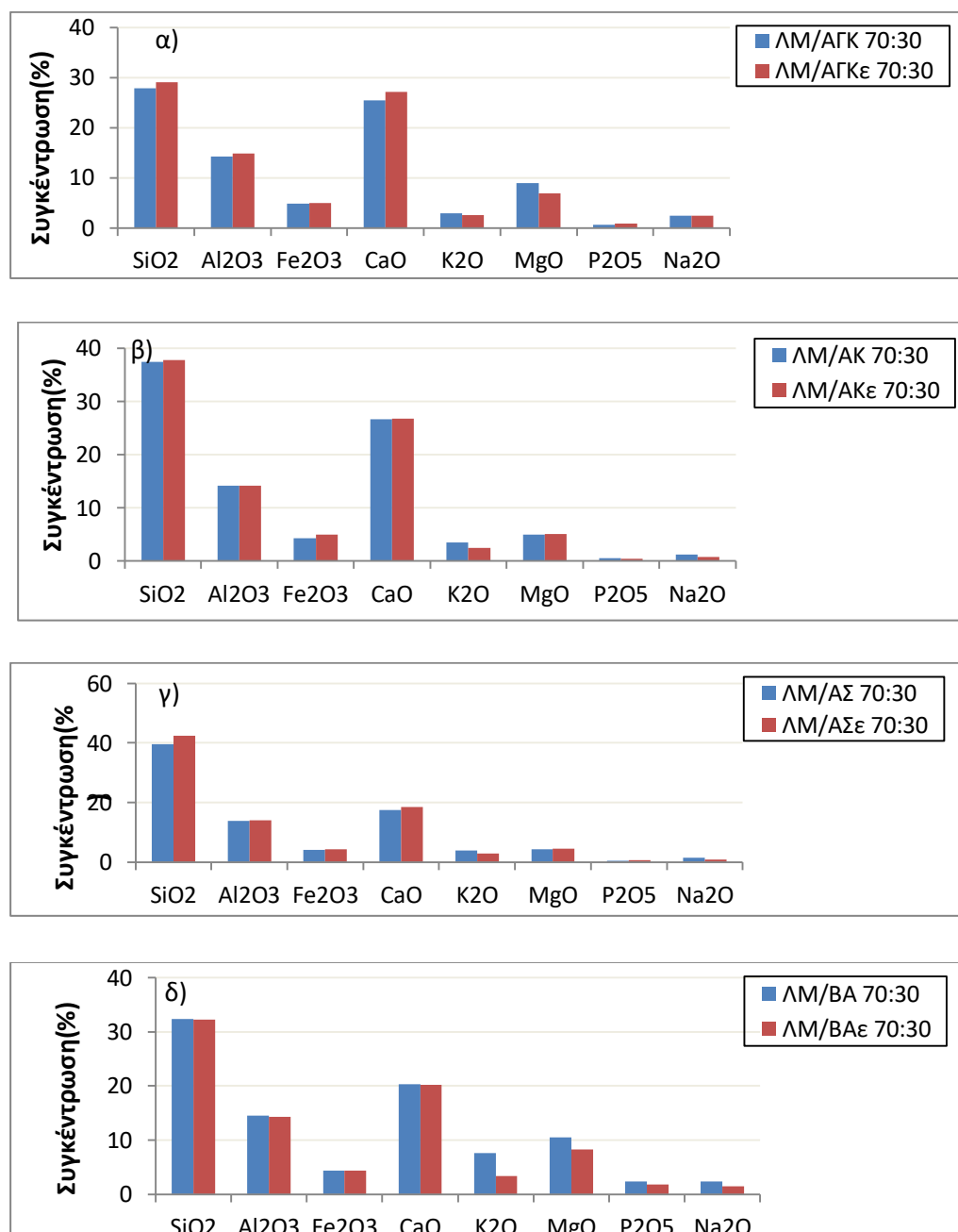
Όσον αφορά τα μίγματα, στον Πίνακα 4.12 παρουσιάζεται συγκριτικά η ορυκτολογική ανάλυση τεφρών μιγμάτων λιγνίτη και λιγνίτη/εκχυλισμένης βιομάζας 70:30 σε θερμοκρασία 900°C. Από τον πίνακα παρατηρούμε ότι οι μόνες διαφοροποιήσεις που έχουμε μεταξύ των μιγμάτων λιγνίτη και λιγνίτη/εκχυλισμένης βιομάζας είναι στα μίγματα ΛΜ/BA - ΛΜ/BAΕ και ΛΜ/ΡΟ – ΛΜ/ΡΟΕ, όπου η ένταση εμφάνισης των ορυκτών ασβεστίτη και χαλαζία αυξάνεται με την εκχύλιση της βιομάζας, ενώ σχεδόν σε όλα τα εκχυλισμένα δείγματα δεν εμφανίστηκε ανυδρίτης.

Πίνακας 4.12 Σύγκριση ορυκτολογικής ανάλυσης τεφρών μινιμάτων λιγνίτη/βιομάζας και λιγνίτη/εκυγλισμένης βιομάζας 70:30 σε θερμοκρασία 900°C

Ορυκτολογικές Φάσεις	ΔΕΙΓΜΑΤΑ										
	ΛΜ/ΑΣ	ΛΜ/ΑΣ _Σ	ΛΜ/ΑΚ	ΛΜ/ΑΚ _Σ	ΛΜ/ΒΑ	ΛΜ/ΒΑ _Σ	ΛΜ/ΡΟ	ΛΜ/ΡΟ _Σ	ΛΜ/ΑΙΚ	ΛΜ/ΑΙΚ _Σ	
Ασβεστής CaCO ₃	++	++	+++	+++	++	+++	++	+++	++	+++	
Χολαζίας SiO ₂	+++	+++	+++	+++	++	++	+++	+++	++	++	
Αιματίτης Fe ₂ O ₃	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Φθοριοαπριτίτης Ca ₅ (PO ₄) ₃ F					+	+			+	+	
Αλβίτης calcian (Na,Ca)(Si ₄ Al) ₄ O ₈			+	+	+	+			+	+	
Μικροκλινής max K(Si ₃ Al)O ₈			+	+	+	+	+	+	+	+	
Αρκανίτης K ₂ SO ₄	+	+	+	+	+	+					
Υδροβασαπριτίτης Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	+	+	+	+							
Αλβίτης Low Na(AlSi ₃ O ₈)	+	+					+	+			
Ορθοκλάστο KAlSi ₃ O ₈	+	+									
Ανοδριτης Ca(SO ₄)	+	+	+		+		+		+		
Μονοκλινής KAl ₂ Si ₂ AlO ₁₀ (OH) ₂	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Περικλάστο MgO	+	+	+	+	+	+	+		+	+	
Γκελάντης Ca ₂ (Al(AlSi ₃ O ₇))	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Ανορέτης Ca _{0.62} Na _{0.38} Al _{1.62} Si _{2.38} O ₈	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	

Ένταση εμφάνισης ορυκτού στην τέρφα: + χαμηλή, ++ μέτρια, +++ υψηλή

Από το Σχήμα 4.18, και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται πως η χημική ανάλυση συμφωνεί με την ορυκτολογική, καθώς οι διαφοροποιήσεις στα κύρια στοιχεία μεταξύ των μιγμάτων και των μιγμάτων εκχυλισμένης βιομάζας είναι μικρές. Και σε αυτή την περίπτωση, παρατηρούμε κυρίως μείωση της περιεκτικότητας των τεφρών των εκχυλισμένων δειγμάτων σε κάλιο και νάτριο.

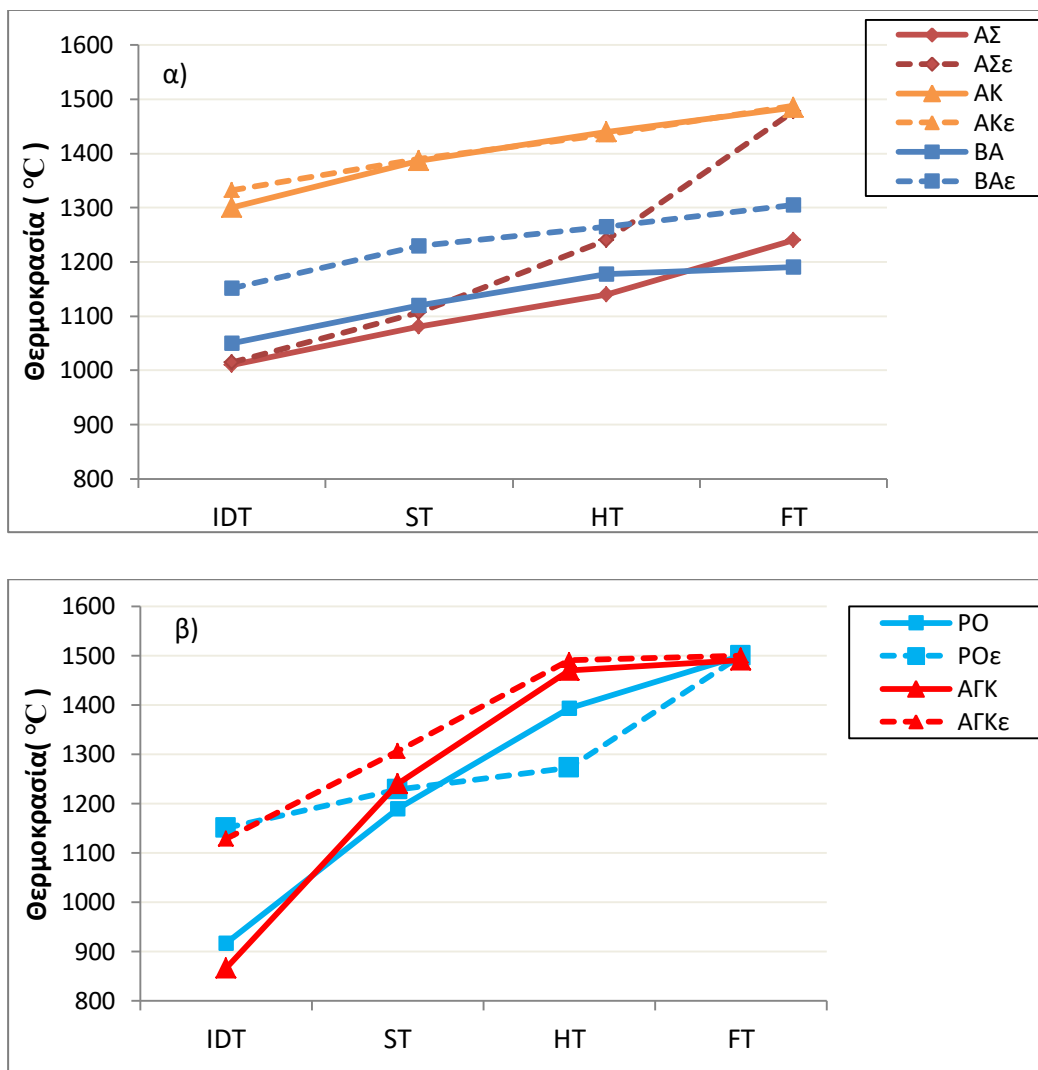


Σχήμα 4.18 Χημική ανάλυση τεφρών (900°C) των αρχικών και των εκχυλισμένων τους μιγμάτων (α) ΛΜ/στελεχών αγγινάρας, (β) ΛΜ/κλαδοδεμάτων ακακίας, (γ) ΛΜ/άχυρου σίτου, (δ) ΛΜ/υπολειμμάτων εκκοκισμού βάμβακος.

Όσον αφορά τη συμπεριφορά τήξης της τέφρας, ο Πίνακας 4.13 και το Σχήμα 4.19 δείχνουν ότι, τα μη εκχυλισμένα βιομαζικά υλικά και οι λιγνίτες έχουν θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης (IDT) από 867°C-1120°C εκτός από τα κλαδοδέματα ακακίας που έχουν 1300°C. Το βιομαζικό υλικό με την μεγαλύτερη θερμοκρασία ροής (FT) είναι οι πυρήνες ροδάκινου και τέλος, τα υπολείμματα εκκοκισμού βάμβακος εμφανίζουν τον μεγαλύτερο ρυθμό επικαθίσεων (FT-IDT=140°C), ενώ τα στελέχη αγγινάρας τον μικρότερο (FT-IDT=623°C). Μετά την απομάκρυνση των καλιούχων ορυκτών με την εκχύλιση, η θερμοκρασία μαλάκυνσης (ST) και η θερμοκρασία ροής (FT) αυξήθηκαν έως και 100 με 300 °C αντίστοιχα μεταξύ των δειγμάτων. Επιπλέον, από την εκχύλιση των βιομαζικών υλικών με νερό, η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ αρχικής παραμόρφωσης (IDT) και ροής (FT) του άχυρου σίτου και των υπολειμμάτων εκκοκισμού βάμβακος αυξήθηκε (ειδικά στην περίπτωση του άχυρου σίτου διπλασιάστηκε), πράγμα που συνεπάγεται χαμηλότερο ρυθμό επικαθίσεων μέσα στους λέβητες, σε σύγκριση με τα μη εκχυλισμένα δείγματα. Επομένως, αυτές οι τέφρες, οι οποίες ήταν πλουσιότερες σε ασβέστιο και πυρίτιο μετά την απομάκρυνση των εύτηκτων μορφών σιλβίτη και εν μέρει αρκανίτη, αναμένεται να μειώσουν τα προβλήματα εναποθέσεων σε καυστήρες κατά την καύση.

Πίνακας 4.13. Σύγκριση των θερμοκρασιών τήξης της τέφρας των αρχικών και των εκχυλισμένων δειγμάτων βιομάζας.

Δείγμα	Αρχική παραμόρφωση (IDT) (°C)	Μαλάκυνση (ST) (°C)	Ημισφαίριο (HT) (°C)	Ροή(FT) (°C)
ΑΣ	1010	1080	1140	1240
ΑΣ _E	1015	1106	1240	1478
ΑΚ	1300	1387	1440	1484
ΑΚ _E	1332	1390	1435	1488
ΒΑ	1050	1120	1178	1190
ΒΑ _E	1152	1229	1265	1305
ΡΟ	917	1190	1393	1500
ΡΟ _E	1150	1228	1272	1500
ΑΓΚ	867	1240	1470	1490
ΑΓΚ _E	1129	1306	1490	1500
Λ.Μ	1120	1220	1335	1360
Λ.Ν.Π	1107	1200	1380	1395



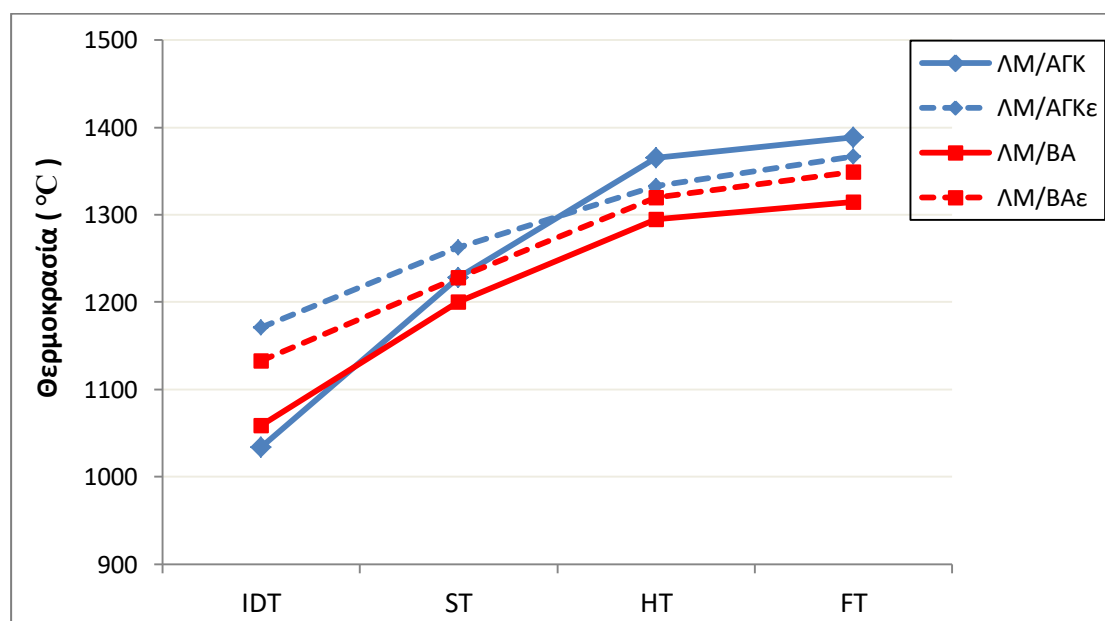
Σχήμα 4.19 Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες τήξης τέφρας των αρχικών και των εκχυλισμένων βιομαζικών υλικών (α) άχρου σίτου, κλαδοδεμάτων ακακίας, υπολειμμάτων εκκοκισμού βάμβακος και (β) πυρήνων ροδάκινου, στελεχών αγγινάρας.

Τέλος, όταν τα εκχυλισμένα βιομαζικά υλικά αναμιχθούν με τους λιγνίτες, από τον Πίνακα 4.14 και το Σχήμα 4.20 συμπεραίνουμε ότι όλες οι θερμοκρασίες τήξης αυξήθηκαν σε σύγκριση με τις θερμοκρασίες των μη εκχυλισμένων μιγμάτων, ακολουθώντας την σειρά : $\Lambda\text{M}/\text{ΑΚε} \geq \Lambda\text{M}/\text{ΑΣε} > \Lambda\text{M}/\text{ΡΟε} > \Lambda\text{M}/\text{ΑΓΚε} > \Lambda\text{M}/\text{ΒΑε}$.

Τα αλκαλικά μέταλλα έχουν απομακρυνθεί σε μεγάλο βαθμό και οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες τήξης της τέφρας αυξήθηκαν μετά την εκχύλιση με νερό, αποτρέποντας έτσι τον σχηματισμό εναποθέσεων τέφρας σε λέβητες.

Πίνακας 4.14. Σύγκριση των θερμοκρασιών τήξης της τέφρας των μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας και λιγνίτη/εκχυλισμένης βιομάζας 70:30

Δείγμα	Αρχική παραμόρφωση (IDT) (°C)	Μαλάκυνση (ST) (°C)	Ημισφαίριο (HT) (°C)	Ροή(FT) (°C)
ΛΜ/ΑΣ	1015	1200	1290	1398
ΛΜ/ΑΣ _E	1090	1215	1316	1400
ΛΜ/ΑΚ	1178	1230	1370	1400
ΛΜ/ΑΚ _E	1180	1251	1369	1400
ΛΜ/ΒΑ	1059	1200	1295	1315
ΛΜ/ΒΑ _E	1133	1228	1320	1349
ΛΜ/ΡΟ	1069	1200	1362	1400
ΛΜ/ΡΟ _E	1125	1229	1280	1387
ΛΜ/ΑΓΚ	1034	1228	1365	1389
ΛΜ/ΑΓΚ _E	1171	1263	1333	1367



Σχήμα 4.20 Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες τήξης τέφρας των αρχικών και των εκχυλισμένων μιγμάτων ΛΜ/ΑΓΚ και ΛΜ/ΒΑ.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα βιομαζικά υλικά, σε σχέση με τους δύο λιγνίτες, είχαν μεγαλύτερα ποσοστά πτητικών συστατικών (71-85%) και μικρότερα ποσοστά τέφρας (7-13%). Η Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη (Α.Θ.Δ.) άνευ τέφρας των βιομαζών ήταν παραπλήσια με αυτή των λιγνιτών (19-23MJ/kg) .

Η καύση των βιομαζικών υλικών που μελετήθηκαν πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες μεταξύ 192 και 566°C και για τους λιγνίτες μεταξύ 208 και 736°C, ενώ η θερμοχημική αντιδραστικότητα ακολούθησε τη σειρά : άχυρο σίτου> κλαδοδέματα ακακίας> υπολείμματα εκκοκισμού βάμβακος> στελέχη αγγινάρας> πυρήνες ροδάκινου> λιγνίτης Νότιου Πεδίου> λιγνίτης Μαυροπηγής.

Κατά την συν- καύση των δύο λιγνιτών με τα βιομαζικά υλικά παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό συμμετοχής της βιομάζας στο μίγμα, αυξάνεται ο ρυθμός καύσης του μίγματος και τα μέγιστα των ρυθμών στις DTG καμπύλες μετατοπίστηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ιδιαίτερα για τα μίγματα με τον λιγνίτη Νότιου Πεδίου μετατοπίστηκαν έως και 80°C χαμηλότερα.

Όλα τα δείγματα παρουσίασαν υψηλές συγκεντρώσεις SiO_2 στην τέφρα λόγω εμφάνισης χαλαζία. Τα στελέχη αγγινάρας, τα κλαδοδέματα ακακίας και οι λιγνίτες παρουσίασαν υψηλή συγκέντρωση CaO στην τέφρα λόγω παρουσίας ασβεστίτη. Οι λιγνίτες, σε σύγκριση με τα βιομαζικά υλικά, εμφάνισαν υψηλότερες συγκεντρώσεις σε Al_2O_3 και Fe_2O_3 . Οι τέφρες των βιομαζικών υλικών παρουσίασαν υψηλή συγκέντρωση σε Cu και Sr , ενώ αυτές των δύο λιγνιτών εμφάνισαν σχετικά υψηλά ποσοστά Ni , Cr , Cu και Sr .

Με την προσθήκη βιομάζας στους λιγνίτες αυξήθηκε η περιεκτικότητα σε πυρίτιο στην τέφρα των μιγμάτων, ενώ μειώθηκε η περιεκτικότητα σε αργίλιο. Τέλος, παρατηρήθηκε αύξηση του Sr .

Η ορυκτή ύλη, ιδιαίτερα τα αλκάλια, που απομακρύνθηκαν κατά την εκχύλιση των βιομαζικών υλικών με νερό, ευρέθη ότι αυξάνουν την αντιδραστικότητα των κλαδοδεμάτων ακακίας και του άχυρου σίτου κατά την καύση, ενώ λειτούργησαν ως ανασταλτικά μέσα κατά την καύση των υπολειμμάτων εκκοκισμού βάμβακος, των πυρήνων ροδάκινου και των στελεχών αγγινάρας μειώνοντας τον ρυθμό αντίδρασης

και ταυτόχρονα επηρεάζοντας την ευαισθησία της αντίδρασης στον αέρα. Αυτό το αποτέλεσμα αντανακλάται επίσης και στην συμπεριφορά καύσης των μιγμάτων. Η τάση επικαθίσεων/επισκωριώσεων των μιγμάτων λιγνίτη/εκχυλισμένων βιομαζικών υλικών μειώθηκε σε σχέση με τα αρχικά μίγματα.

Κατά τη μελέτη των θερμοκρασιών τήξης, παρατηρήθηκε πως η αρχική θερμοκρασία παραμόρφωσης της τέφρας των πυρήνων ροδάκινου και των στελεχών αγγινάρας ήταν χαμηλή (917°C και 867°C, αντίστοιχα). Το γεγονός αυτό δείχνει ότι είναι πιθανό να προκληθούν προβλήματα επικαθίσεων και επισκωριώσεων στους λέβητες. Στους λιγνίτες, με την προσθήκη των βιομαζικών υλικών αυξήθηκε η θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης της τέφρας στα μίγματα (έως και 60°C), καθώς και η θερμοκρασία ροής (έως 40°C) σε σύγκριση με τα μεμονωμένα δείγματα λιγνιτών. Μετά την απομάκρυνση των καλιούχων ορυκτών με την εκχύλιση, η θερμοκρασία μαλάκυνσης και η θερμοκρασία ροής των βιομαζικών υλικών αυξήθηκαν έως και 100 με 300 °C, αντίστοιχα, μεταξύ των δειγμάτων. Τέλος, όταν τα εκχυλισμένα βιομαζικά υλικά αναμίχθηκαν με τους λιγνίτες, παρατηρήθηκε ότι όλες οι θερμοκρασίες τήξης αυξήθηκαν σε σύγκριση με τις θερμοκρασίες των μη εκχυλισμένων μιγμάτων.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη Βιβλιογραφία

- [1] Netbiocof-Integrated European Network for Biomass Co-firing, 6th FP, no. SES6-CT-020007-(SES6), <http://www.netbiocof.net/>.
- [2] M. Muthuraman, T. Namioka, K. Yoshikawa, A comparison of co-combustion characteristics of coal with wood and hydrothermally treated municipal solid waste, *Bioresource Technology* 101 (2010) 2477.
- [3] E. Kastanaki, D. Vamvuka, A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal-biomass char blends, *Fuel* 85 (2006) 1186.
- [4] C. Moon, Y. Sung, S. Ahn, T. Kim, G. Choi, D. Kim, Effect of blending ratio on combustion performance in blends of biomass and coals of different ranks, *Experimental Thermal and Fluid Science* 47 (2013) 232.
- [5] D. Vamvuka, N. Salpigidou, E. Kastanaki, S. Sfakiotakis, Possibility of using paper sludge in co-firing applications, *Fuel* 88 (2009) 637.
- [6] D. Vamvuka, S. Sfakiotakis, Combustion behaviour of biomass fuels and their blends with lignite, *Thermochimica Acta* 526 (2011a) 192.
- [7] G. Wang, J. Zhang, J. Shao, et al., Thermal behavior and kinetic analysis of co-combustion of waste biomass/low rank coal blends, *Energy Conversion and Management* 124 (2016) 414.
- [8] Thielemann T., Schmidta S., and Gerlinga J.P. Lignite and hard coal: Energy suppliers for world needs until the year 2100 — An outlook. *International Journal of Coal Geology*, vol 72, p. 1-14, (2007)
- [9] Kavouridis K., Koukouzas N. Coal and sustainable energy supply challenges and barriers. *Energy Policy*, vol 36, p. 693-703, (2007).
- [10] Ververk P.J., Anttila P., Eggers J., Lindner M., Asikainen A., The realisable potential supply of woody biomass from forests in the European Union, *Forest Ecology and Management*, vol. 261, p. 2007 – 2015, (2011)

- [11]Gan J., Smith C.T., Availability of logging residues and potential for electricity production and carbon displacement in the USA, *Biomass and Bioenergy*, vol. 30, p. 1011 – 1020, (2006)
- [12]Hoogwijk M., Faaij A., Van den Broek R., Berndes G., Gielen D., Turkenburg W., Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy, *Biomass and Bioenergy*, vol. 25, p. 119 – 133, (2003)
- [13]Singh nee' Nigam P., Pandey A., *Biotechnology for agro – industrial residues utilization*, SPRINGER publications, chapter 11, (2009)
- [14]FAO.Global forest resources assessment 2000. Main Report. Rome: Food and Agricultural Organization of the United Nations, (2001)
- [15]Baxter L, Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy. *Fuel*, vol 84. p. 1295-1302, (2005)
- [16]Blas Melissari, Ash related problems with high alkali biomass and its mitigation- Experimental evaluation, (2014)
- [17]L.J.R. Nunez, J.C.O. Matias, J.P.S. Catalao, Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes, (2015)
- [18]Demirbas MF, Microalgae as a feedstock for biodiesel, *Energy Educ. Sci Technol Part A*, 25:31-43, (2010)

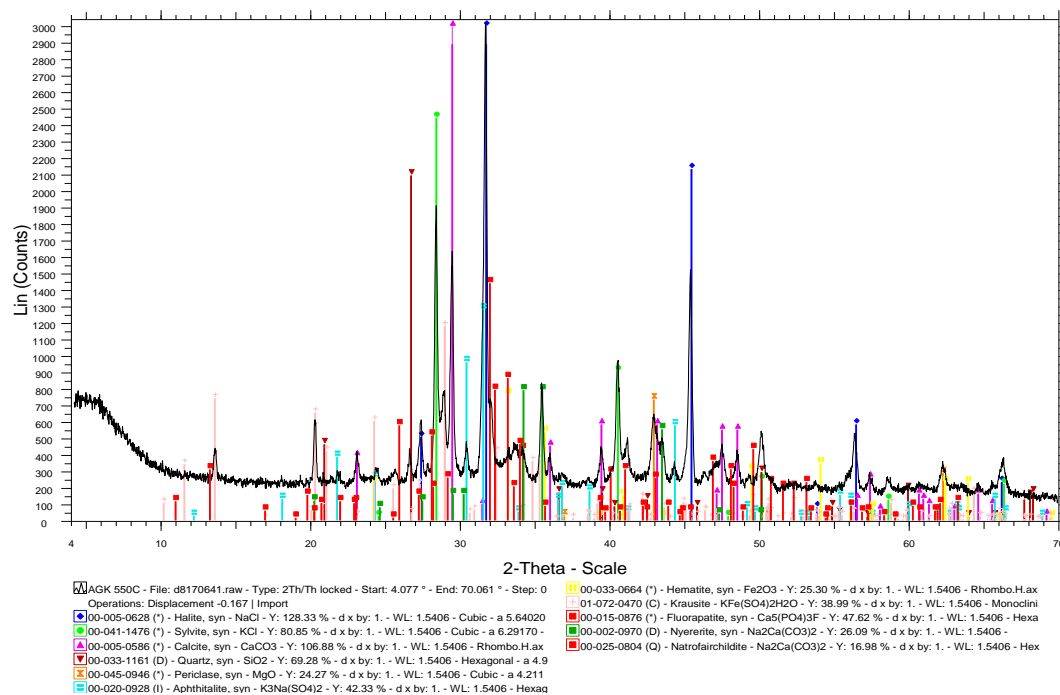
Ελληνική Βιβλιογραφία

- [19]Δ.Βάμβουκα, Αντιρυπογόνος χρήσις γαιανθράκων, Εκδόσεις ΙΩΝ, (2002)
- [20]Δ.Βάμβουκα, Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ, (2009)
- [21]Μ.Ν. Τσατήρης, Ενέργεια και Περιβάλλον, Γ. Δαρδάνος, (2002)
- [22]Δ.Βάμβουκα, Σ.Σφακιωτάκης, Ο ρόλος των στερεών καυσίμων στην παγκόσμια αγορά ενέργειας, Σημειώσεις Εξευγενισμού Γαιανθράκων, σ. 23-25, (2016)

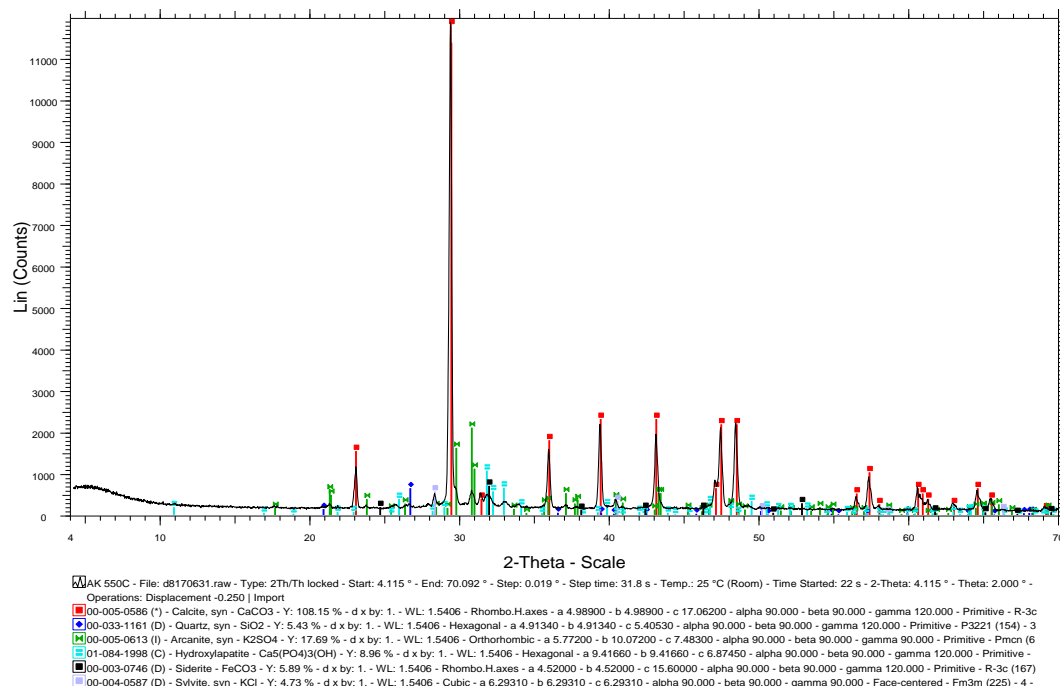
Διαδικτυακές πηγές

- [23] <https://www.dei.gr/el> (Σεπτέμβριος 2019)
- [24] <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9B%CE%B9%CE%B3%CE%BD%CE%AF%CF%84%CE%B7%CF%82> (Αύγουστος 2019)
- [25] <http://www.ypeka.gr/> (Σεπτέμβριος 2019)
- [26] <https://www.pragolab.cz/charakterizace-materialu-pomoci-analyzatoru-organickeho--elementarniho-slozeni> (Ιανουάριος 2016)
- [27] <http://www.researchnddevelopment.com/> (Ιούνιος 2018)
- [28] <https://cbc-wb01x.chemistry.com/> (Σεπτέμβριος 2019)
- [29] <https://www.thermofisher.com/gr/en/home.html> (Σεπτέμβριος 2019)
- [30] <http://www.speciation.net/> (Σεπτέμβριος 2019)
- [31] <https://www.hach.com/dr-4000-u-spectrophotometer-115-vac/product?id=7640447364> (Σεπτέμβριος 2019)
- [32] <https://en.wikipedia.org/wiki/Spectrophotometry> (Σεπτέμβριος 2019)
- [33] <https://www.tainstruments.com/products/dilatometers/heating-microscopes-2/> (Σεπτέμβριος 2019)

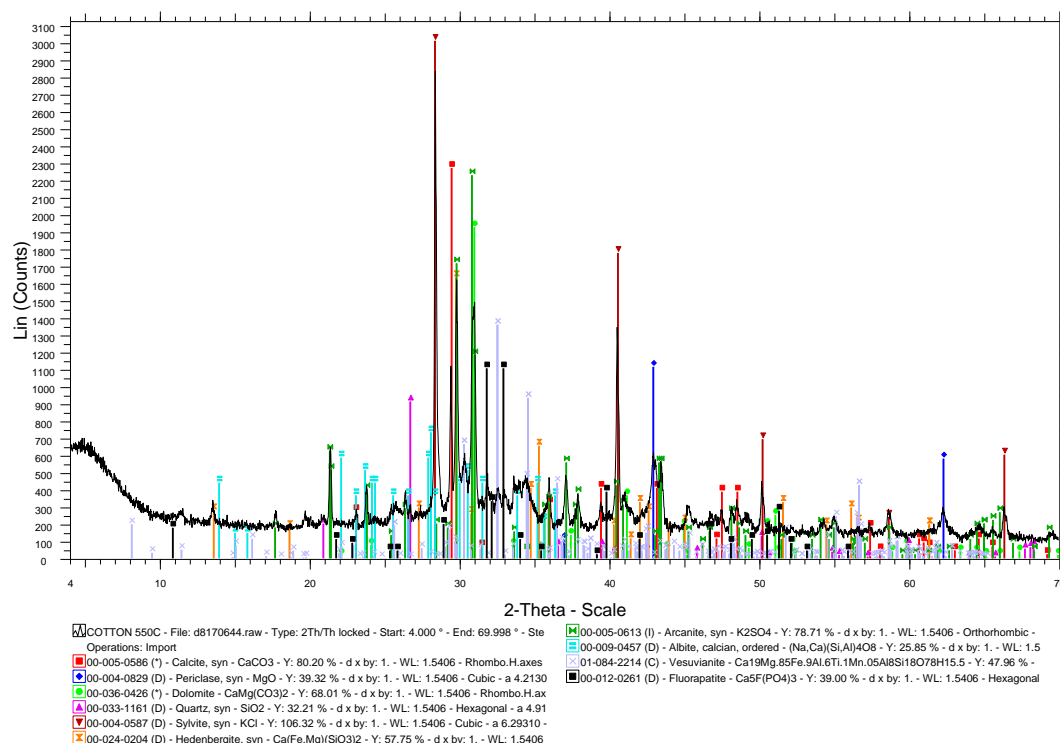
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ
ΦΑΣΕΩΝ (XRD) ΒΙΟΜΑΖΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ, ΛΙΓΝΙΤΩΝ
ΚΑΙ ΕΚΧΥΛΙΣΜΕΝΩΝ ΒΙΟΜΑΖΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



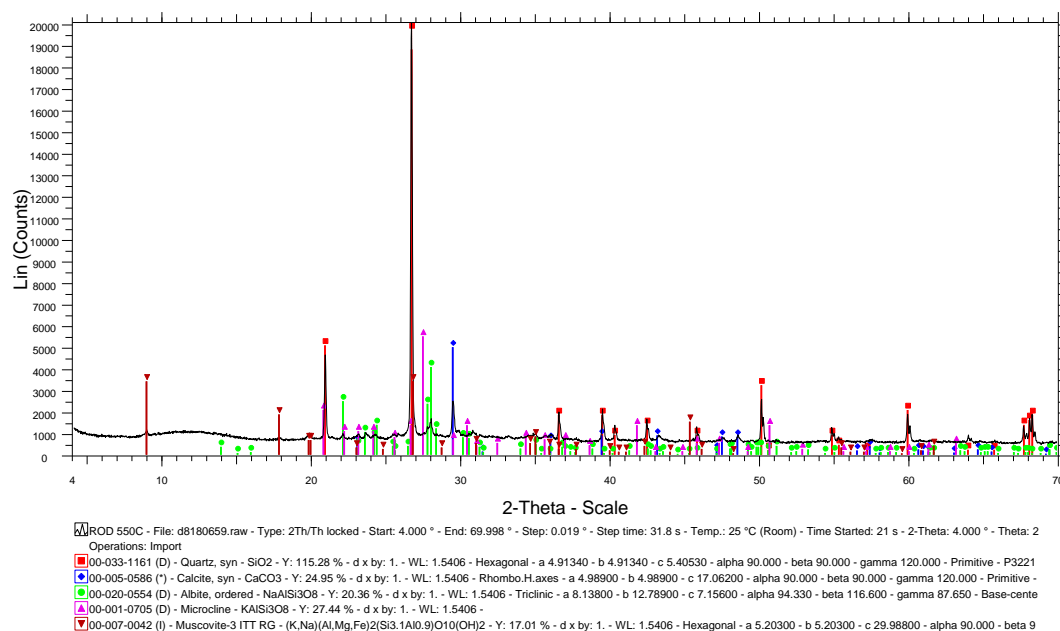
Σχήμα Α.1 Διάγραμμα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος αγγινάρας σε θερμοκρασία 550°C



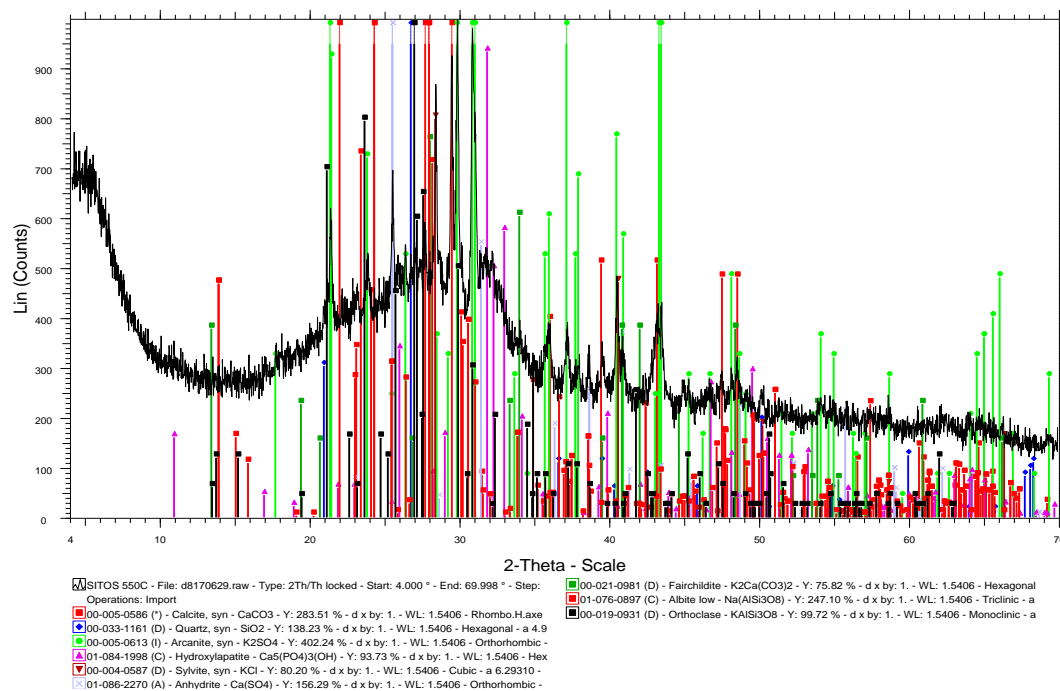
Σχήμα Α.2 Διάγραμμα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος ακακίας σε θερμοκρασία 550°C



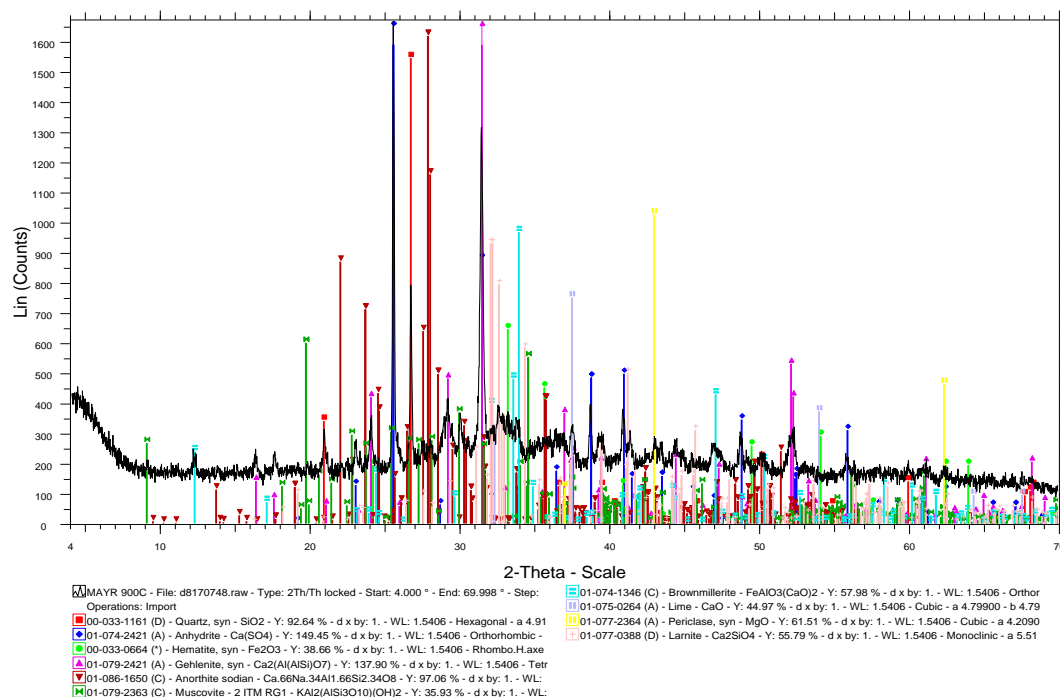
Σχήμα Α.3 Διάγραμμα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος βαμβακιού σε θερμοκρασία 550°C



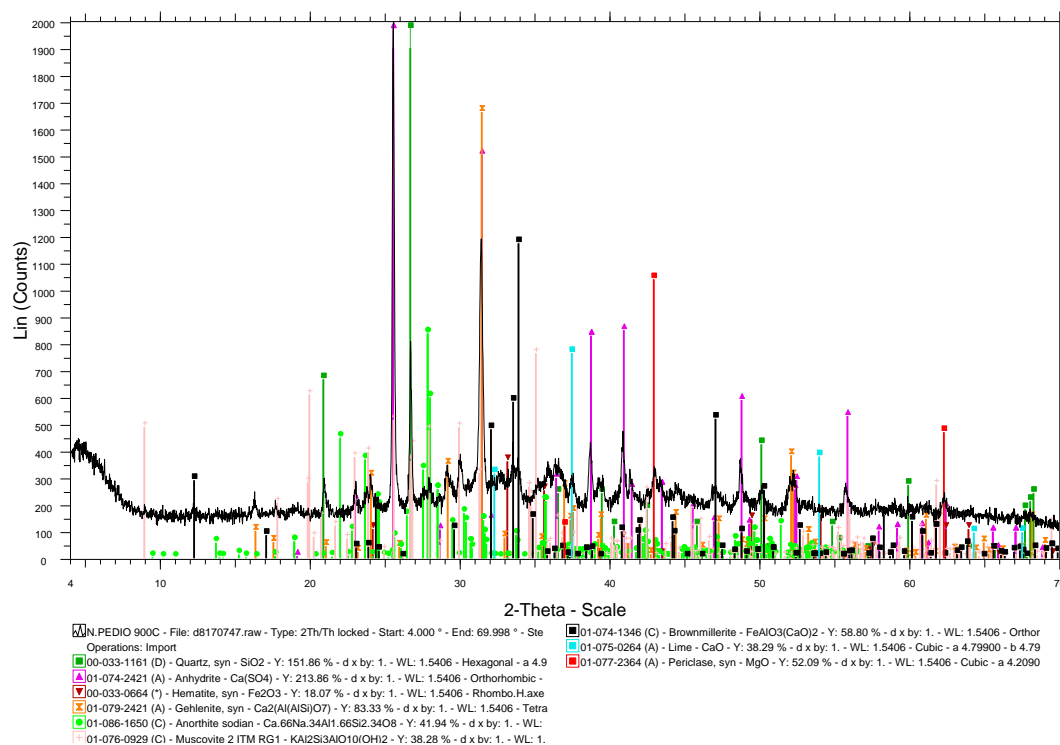
Σχήμα Α.4 Διάγραμμα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος ροδάκινου σε θερμοκρασία 550°C



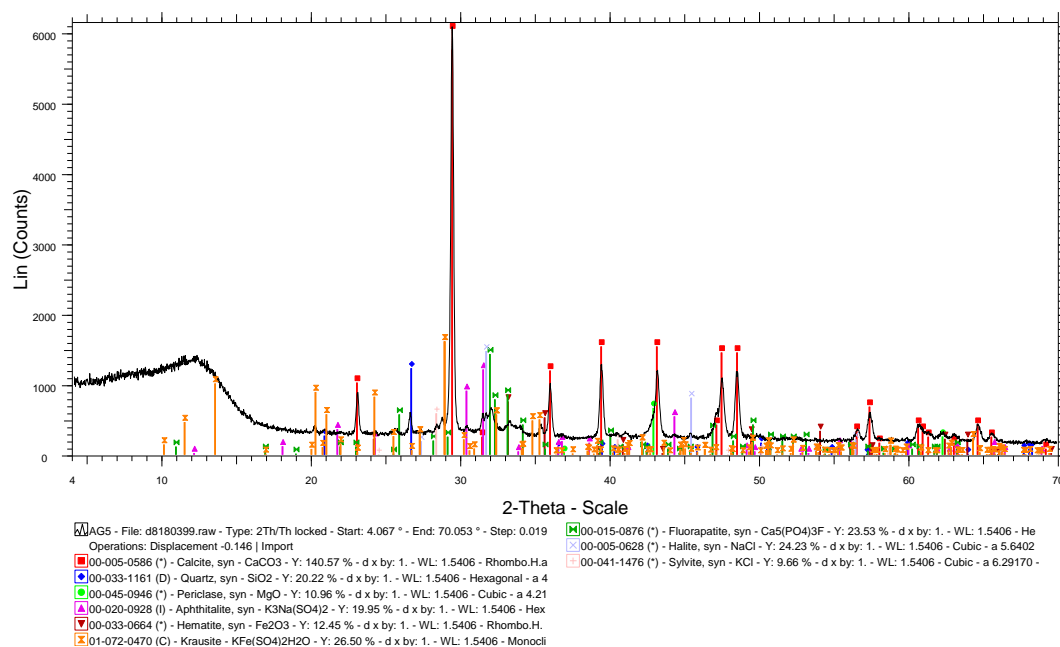
Σχήμα A.5 Διάγραμμα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος σίτου σε θερμοκρασία 550°C



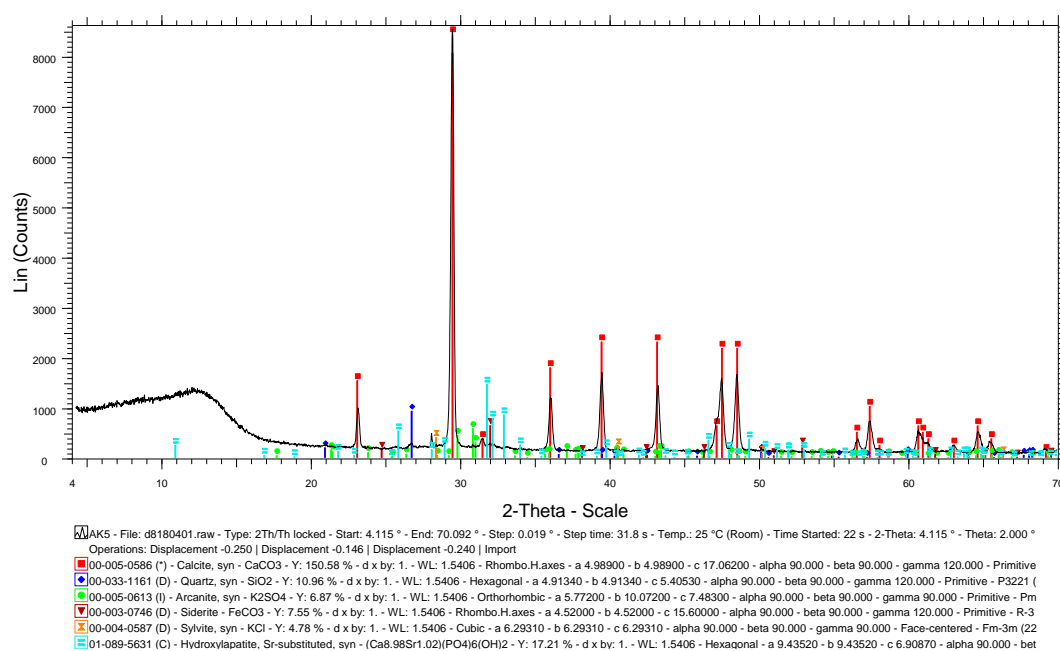
Σχήμα A.6 Διάγραμμα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του λιγνίτη Μαυροπηγής σε θερμοκρασία 900°C



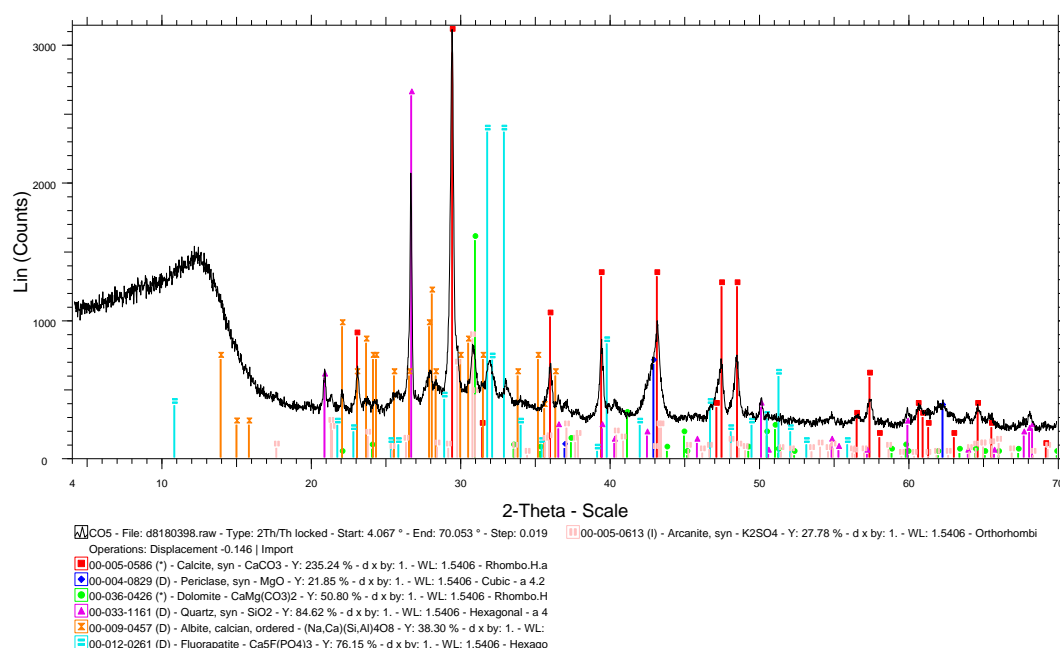
Σχήμα Α.7 Διάγραμμα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του λιγνίτη Νότιου Πεδίου σε θερμοκρασία 900°C



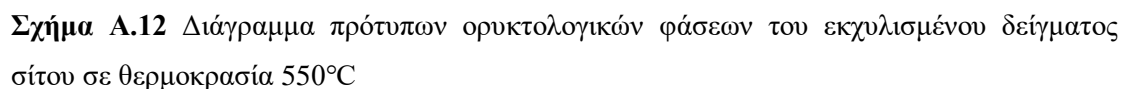
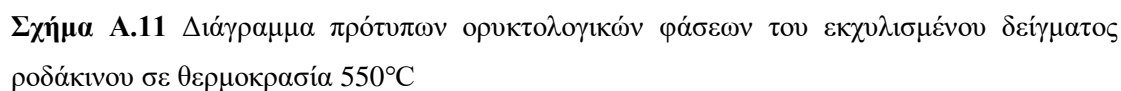
Σχήμα Α.8 Διάγραμμα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του εκχυλισμένου δείγματος αγγινάρας σε θερμοκρασία 550°C



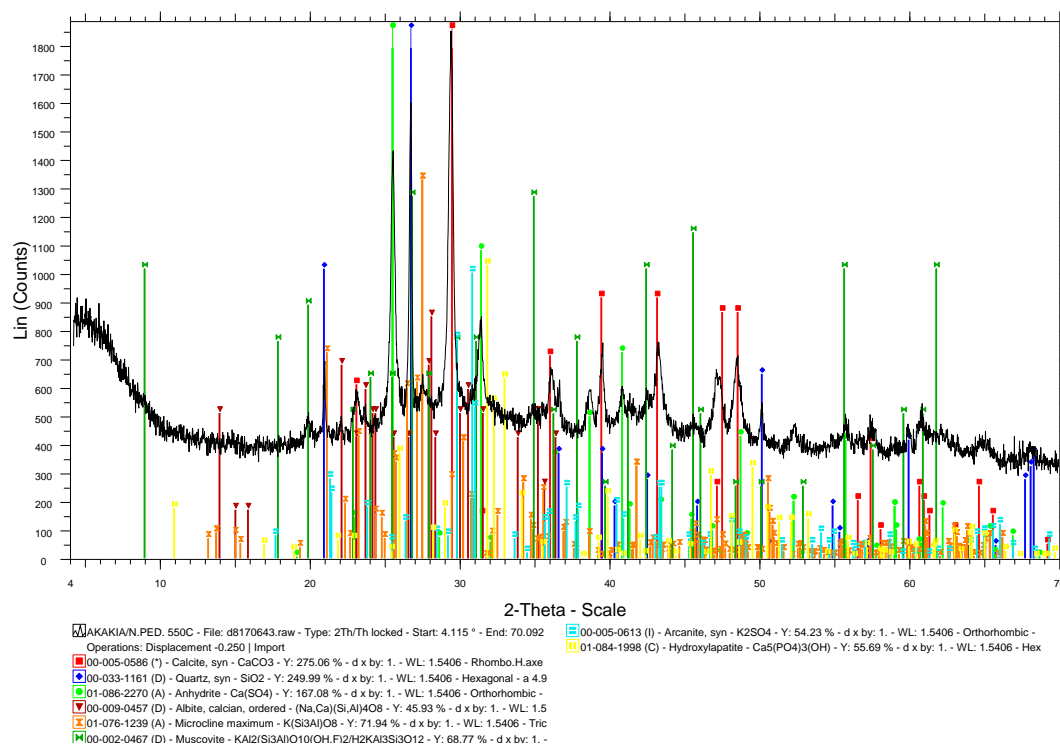
Σχήμα A.9 Διάγραμμα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του εκχυλισμένου δείγματος ακακίας σε θερμοκρασία 550°C



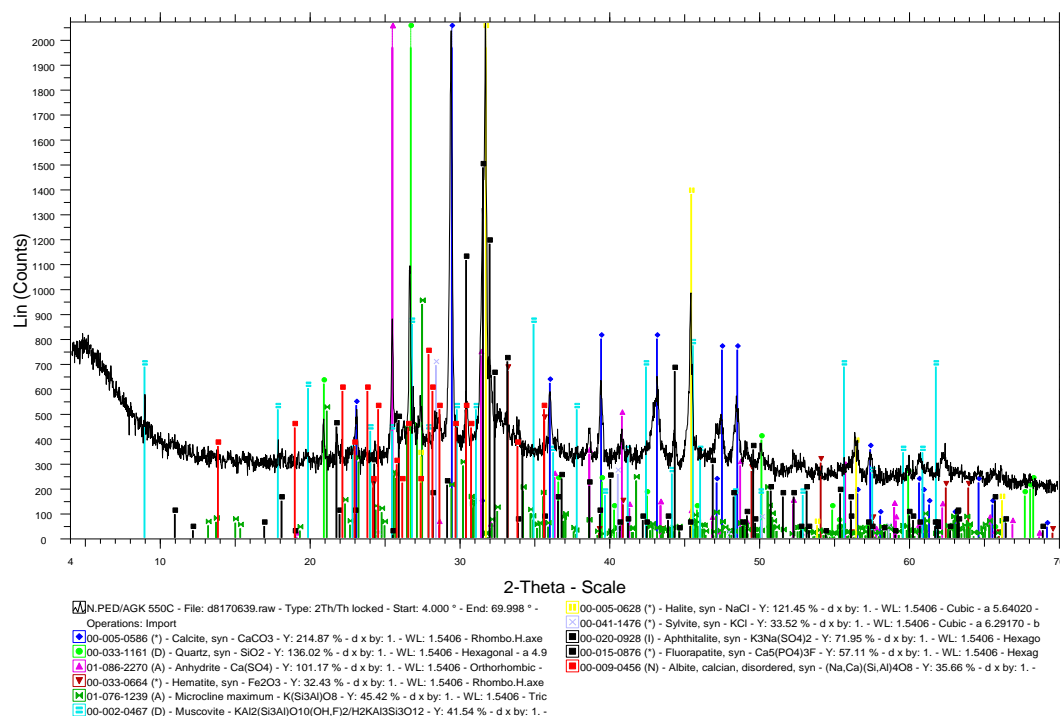
Σχήμα A.10 Διάγραμμα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του εκχυλισμένου δείγματος βαμβακίου σε θερμοκρασία 550°C



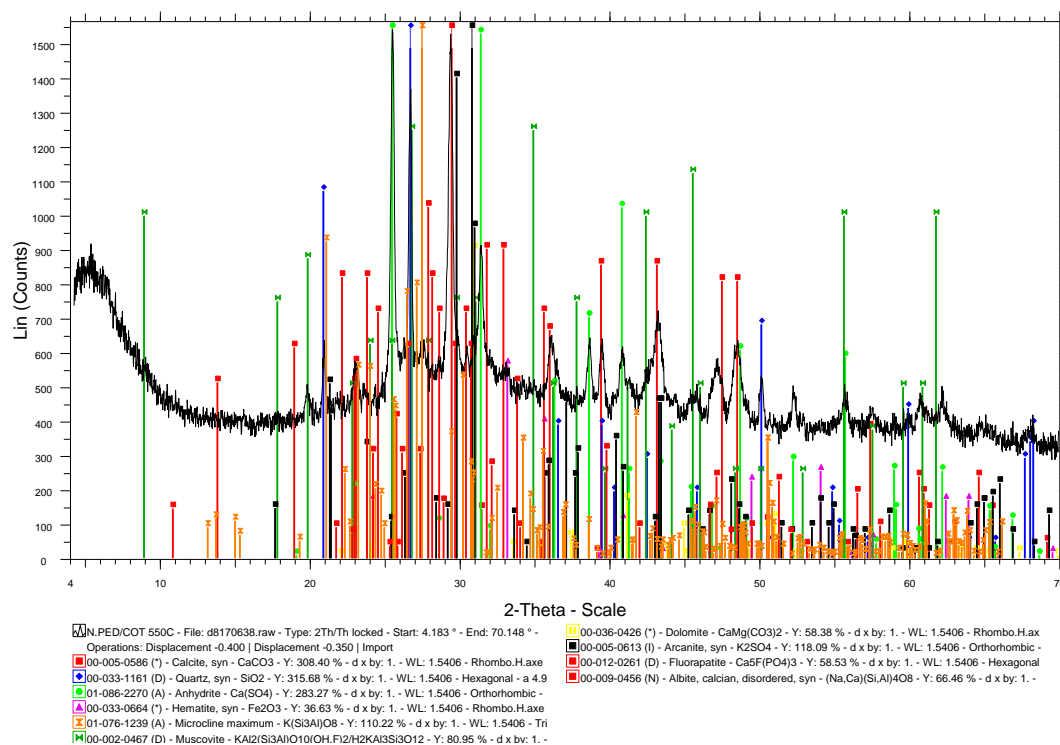
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ
ΦΑΣΕΩΝ (XRD) ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΛΙΓΝΙΤΗ/ΒΙΟΜΑΖΑ ΚΑΙ
ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΛΙΓΝΙΤΗ/ΕΚΧΥΛΙΣΜΕΝΗ ΒΙΟΜΑΖΑ



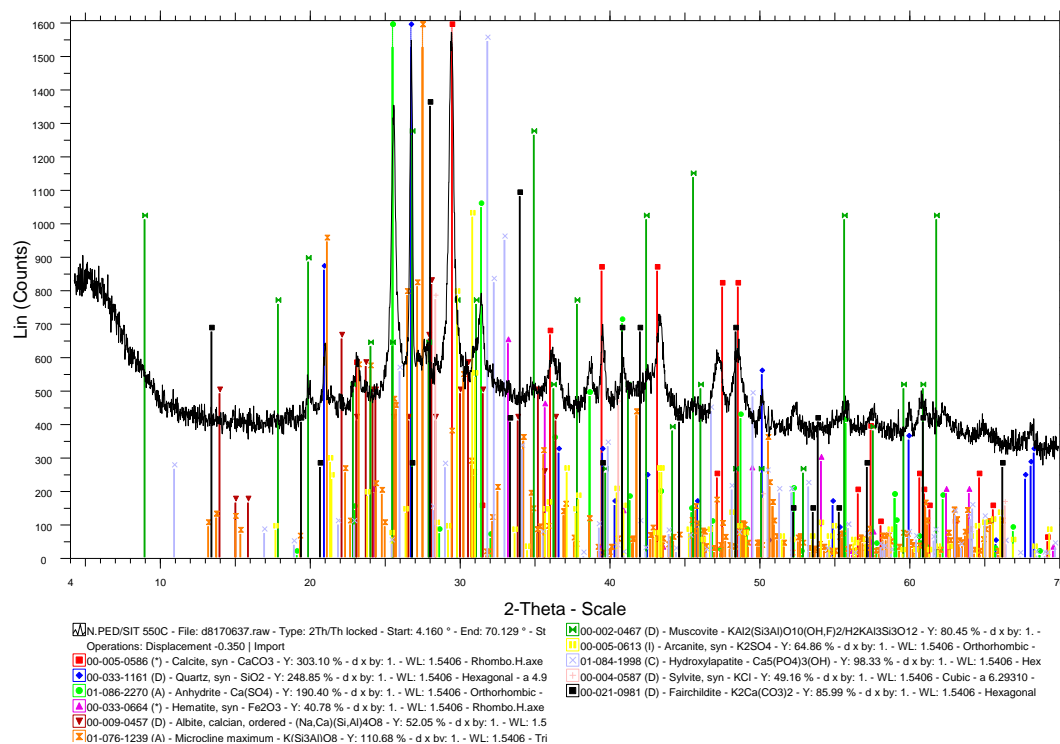
Σχήμα B.1 Διάγραμμα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του μίγματος ΛΝΠ/ΑΚ σε θερμοκρασία 550°C



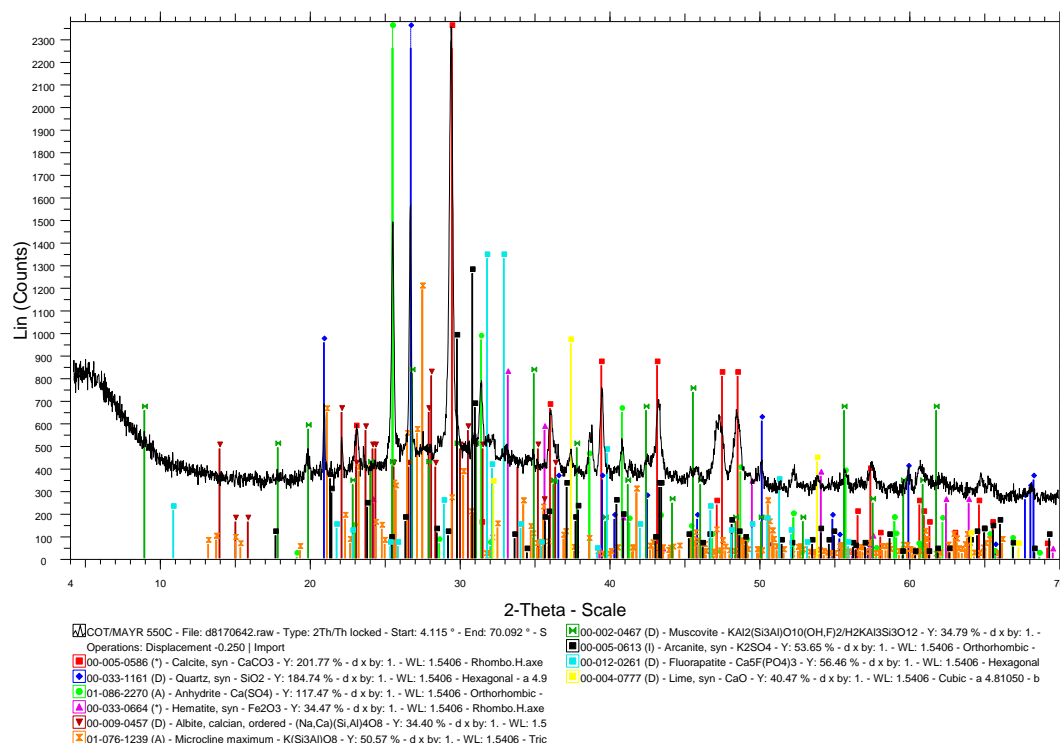
Σχήμα B.2 Διάγραμμα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του μίγματος ΛΝΠ/ΑΓΚ σε θερμοκρασία 550°C



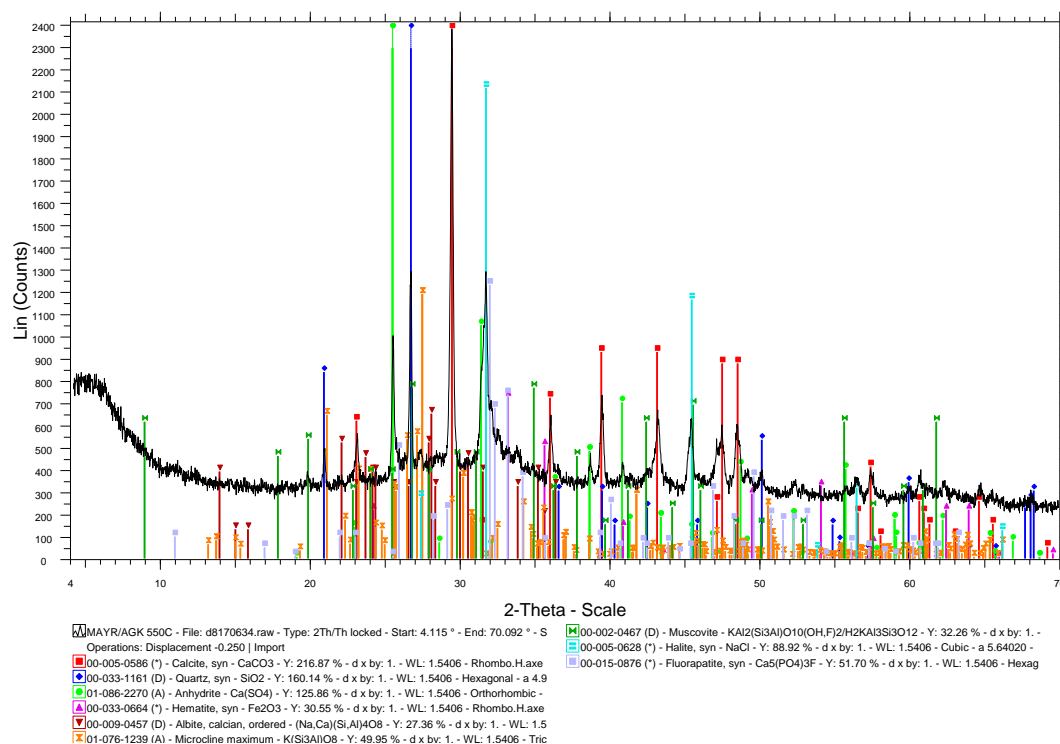
Σχήμα B.3 Διάγραμμα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του μίγματος ΛΝΠ/ΒΑ σε θερμοκρασία 550°C



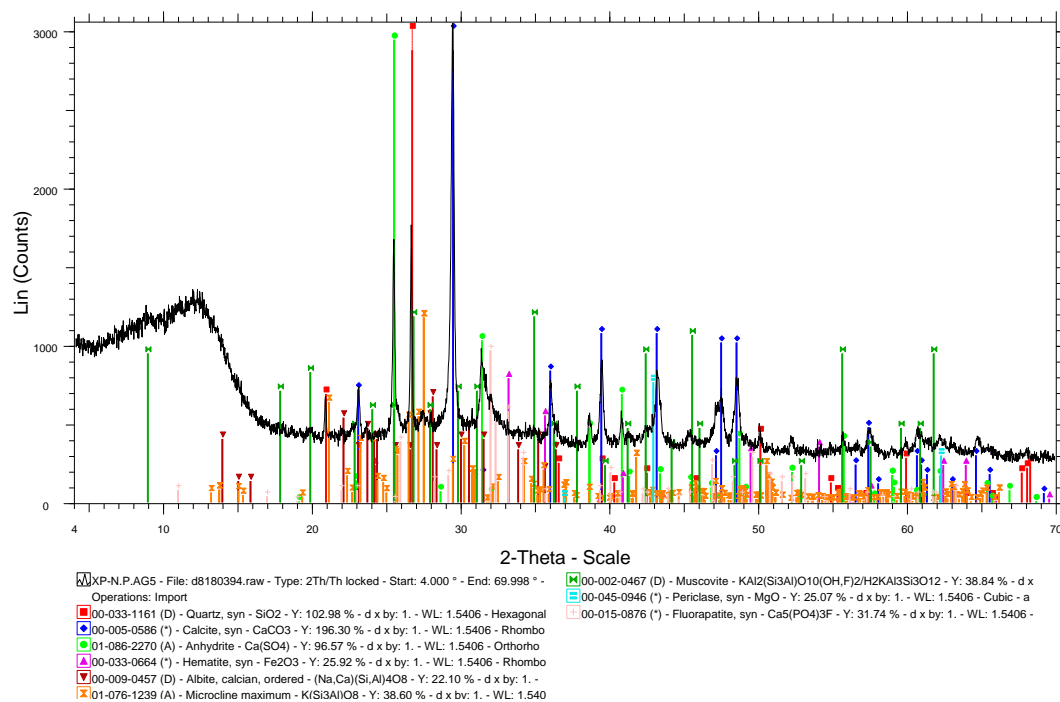
Σχήμα B.4 Διάγραμμα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του μίγματος ΛΝΠ/ΑΣ σε θερμοκρασία 550°C



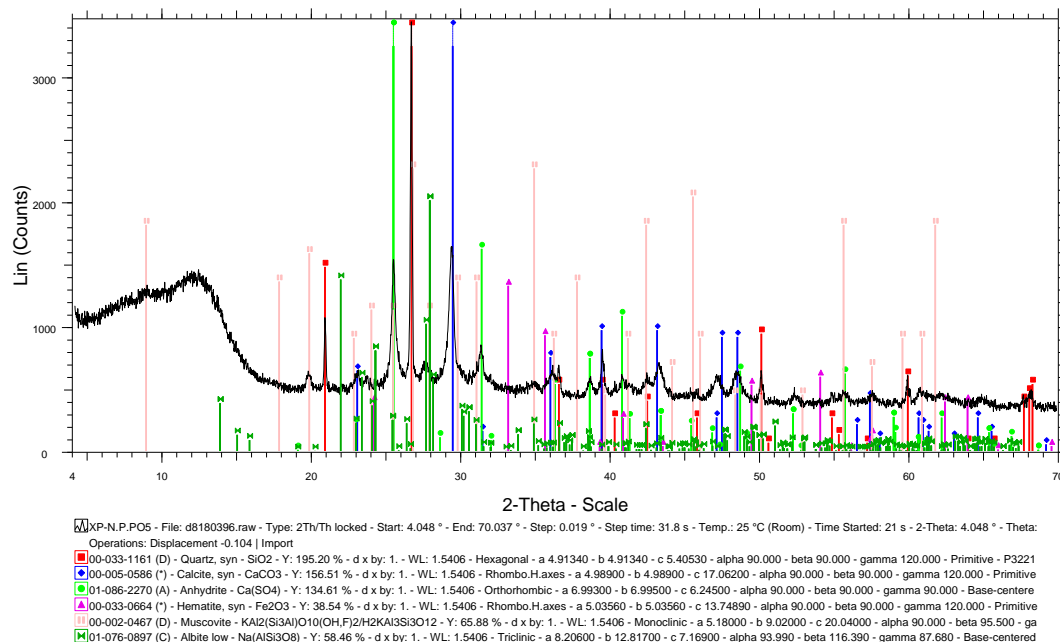
Σχήμα B.5 Διάγραμμα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του μίγματος ΛΜ/ΑΣ σε θερμοκρασία 550°C



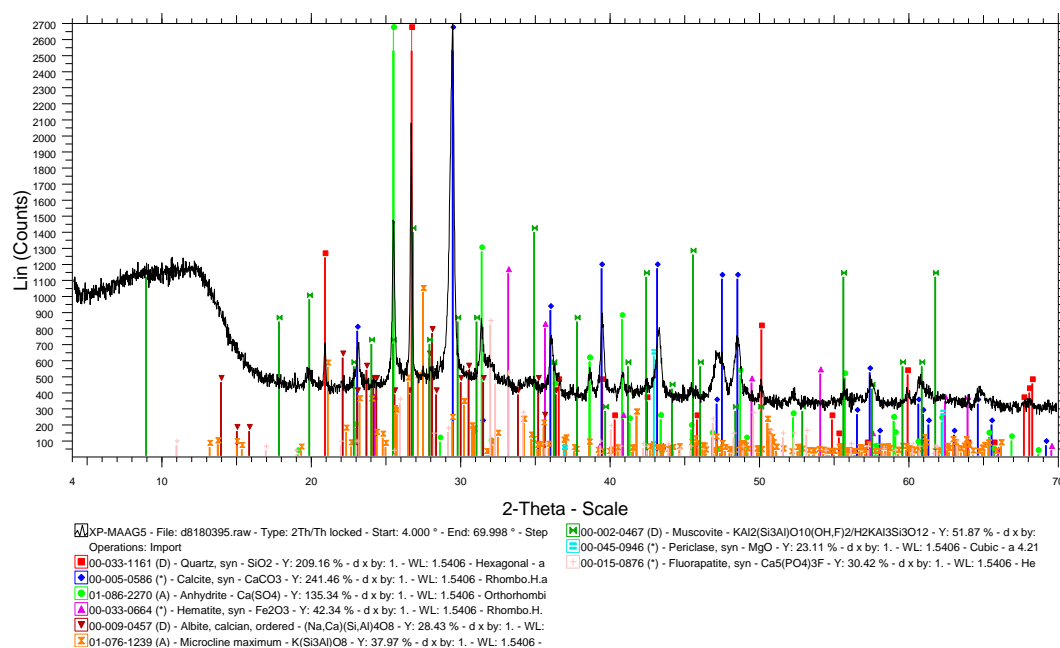
Σχήμα B.6 Διάγραμμα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του μίγματος ΛΜ/ΑΓΚ σε θερμοκρασία 550°C



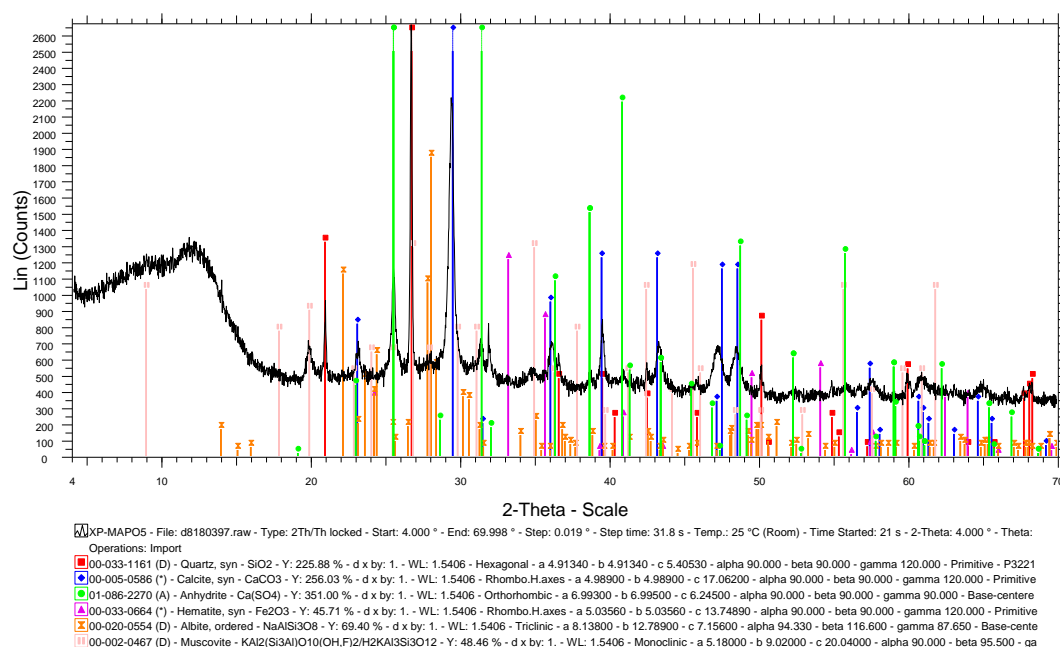
Σχήμα B.9 Διάγραμμα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του μίγματος ΛΝΠ/ΑΓΚε σε θερμοκρασία 550°C



Σχήμα B.10 Διάγραμμα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του μίγματος ΛΝΠ/ΡΟε σε θερμοκρασία 550°C



Σχήμα B.11 Διάγραμμα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του μίγματος ΛΜ/ΑΓΚε σε θερμοκρασία 550°C



Σχήμα B.12 Διάγραμμα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του μίγματος ΛΜ/ΡΟε σε θερμοκρασία 550°C

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ
ΛΕΛΟΜΕΝΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΣΕ ΚΥΡΙΑ
ΟΞΕΙΔΙΑ ΚΑΙ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕΜΟΝΩΜΕΝΩΝ
ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΚΧΥΛΙΣΜΕΝΩΝ ΒΙΟΜΑΖΙΚΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ

Πίνακας Γ.1 Χημική ανάλυση τεφρών σε κύρια οξείδια (%) των μεμονωμένων δειγμάτων σε θερμοκρασία 900°C

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O
ΑΓΚ	21.8	1.9	1.9	29.1	1.8	16.7	0.7	5.1
ΑΚ	54.9	1.5	0.4	33.7	3.2	3.4	0.4	0.7
ΑΣ	61	0.4	0.03	2.9	5.2	0.6	1	2.1
ΒΑ	36.4	4.2	0.8	12.4	17.1	21.5	7	5.1
ΛΜ	30.3	19.3	5.7	23.4	3.1	5.5	0.3	1.05
ΛΝΠ	25.1	15.9	7.5	16.3	0.3	9	0.5	0.3

Πίνακας Γ.2 Ιχνοστοιχεία (mg/kg – ppm) στις τέφρες των μεμονωμένων δειγμάτων σε θερμοκρασία 900°C

	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
ΑΓΚ	128	19.2	160.7	338.7	320.4	16.3	904	5.5
ΑΚ	450.5	16.1	123.1	504.2	281.5	<DL	1255.6	11
ΑΣ	27.2	13.4	8.4	118.1	6.7	<DL	1018.7	<DL
ΒΑ	113	16	141.2	2001.3	353.8	<DL	2570.3	30.1
ΛΜ	325.9	28.9	239.4	<DL	79.5	24.8	430.3	5.1
Λ.ΝΠ	236	20.5	149	<DL	8.3	45.3	587.9	6.9

Πίνακας Γ.3 Χημική ανάλυση τεφρών σε κύρια οξείδια (%) των εκχυλισμένων βιομαζικών υλικών σε θερμοκρασία 900°C

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O
ΑΓΚ	21.8	1.9	1.9	29.1	1.8	16.7	0.7	5.1
ΑΓΚε	25.7	3.8	3	35.4	1.1	9.5	1.7	5.1
ΑΚ	54.9	1.5	0.4	33.7	3.2	3.4	0.4	0.7
ΑΚε	55.1	1.9	3.2	34.5	0.3	4	0.7	0.07
ΑΣ	61	0.4	0.03	2.9	5.2	0.6	1	2.1
ΑΣε	70.4	1.5	0.8	6.4	1.8	1.6	1.6	0.2
ΒΑ	36.4	4.2	0.8	12.4	17.1	16.5	7	5.1
ΒΑε	37.2	2.3	1.3	12.9	3.1	14.4	4.8	2

Πίνακας Γ.4 Ιχνοστοιχεία (mg/kg – ppm) στις τέφρες των εκχυλισμένων βιομαζικών υλικών σε θερμοκρασία 900°C

	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
ΑΓΚ	128	19.2	160.7	338.7	320.4	16.3	904	5.5
ΑΓΚε	153.5	8.3	136	265.8	338.8	<DL	898.5	11.4
ΑΚ	450.5	16.1	123.1	504.2	281.5	<DL	1255.6	11
ΑΚε	208.1	1.2	573.6	803.8	451.9	<DL	903.9	13.9
ΑΣ	27.2	13.4	8.4	118.1	6.7	<DL	1018.7	<DL
ΑΣε	183	<DL	82.2	283.9	118.5	<DL	286.2	4
ΒΑ	113	16	141.2	2001.3	353.8	<DL	2570.3	30.1
ΒΑε	151.1	3.1	163.3	268.2	274.1	<DL	813.9	2.2

Πίνακας Γ.5 Επιτρεπόμενα όρια συγκεντρώσεων ιλύων σε ιχνοστοιχεία-βαρέα μέταλλα για χρήση στη γεωργία

Μέταλλο	Όριο (ppm)
Cd	20-40
Cr	Cr(III): 500, Cr(VI):10
Cu	1000-1750
Hg	16-25
Ni	300-400
Pb	750-1200
Zn	2500-2600

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ
ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΣΕ ΚΥΡΙΑ
ΟΞΕΙΔΙΑ ΚΑΙ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΙΓΜΑΤΩΝ
ΛΙΓΝΙΤΗ/ΒΙΟΜΑΖΑ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑΤΩΝ
ΛΙΓΝΙΤΗ/ΕΚΧΥΛΙΣΜΕΝΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Πίνακας Δ.1 Χημική ανάλυση τεφρών σε κύρια οξείδια (%) των μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής/βιομάζας σε θερμοκρασία 900°C

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O
ΛΜ/ΑΓΚ 70:30	27.9	14.3	4.8	25.4	2.9	8.9	0.6	2.4
ΛΜ/ΑΚ 70:30	37.5	14.1	4.3	26.6	3.5	4.9	0.5	1.2
ΛΜ/ΑΣ 70:30	39.6	13.9	4.1	17.4	3.9	4.2	0.5	1.4
ΛΜ/ΒΑ 70:30	32.4	14.5	4.4	20.3	7.6	10.5	2.3	2.4

Πίνακας Δ.2 Ιχνοστοιχεία (mg/kg - ppm) στις τέφρες των μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής/βιομάζας σε θερμοκρασία 900°C

	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
ΛΜ/ΑΓΚ 70:30	266.7	26.1	215.9	101.7	152	22.6	572.6	5.4
ΛΜ/ΑΚ 70:30	363.4	25.2	204.6	151.3	140.3	17.4	677.9	7
ΛΜ/ΑΣ 70:30	236.4	24.3	170.3	35.5	57.9	17.4	606.9	3.6
ΛΜ/ΒΑ 70:30	262.2	25.2	210.1	600.4	161.9	17.4	1072.4	12.8

Πίνακας Δ.3 Χημική ανάλυση τεφρών σε κύρια οξείδια (%) των μιγμάτων λιγνίτη Νότιου Πεδίου/βιομάζας σε θερμοκρασία 900°C

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O
ΛΝΠ/ΑΓΚ 70:30	24.3	11.9	5.9	20.2	1	11.5	0.9	1.9
ΛΝΠ/ΑΚ 70:30	34.2	11.8	5.6	21.8	1.3	7.5	0.7	0.6
ΛΝΠ/ΑΣ 70:30	35.9	11.4	5.5	12.5	1.9	6.7	0.8	0.9
ΛΝΠ/ΒΑ 70:30	28.6	12.5	5.7	15.3	5.4	12.8	2.6	1.9

Πίνακας Δ.4 Ιχνοστοιχεία (mg/kg - ppm) στις τέφρες των μιγμάτων λιγνίτη Νότιου Πεδίου/βιομάζας σε θερμοκρασία 900°C

	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
ΛΝΠ/ΑΓΚ 70:30	203.8	20.3	152.7	101.7	102.1	36.8	682.9	6.7
ΛΝΠ/ΑΚ 70:30	300.5	19.3	141.5	151.3	90.6	31.8	788.4	8.4
ΛΝΠ/ΑΣ 70:30	173.6	18.5	107	35.5	8.1	31.8	717.4	
ΛΝΠ/ΒΑ 70:30	199.3	19.4	146.8	600.4	112.1	31.8	1182.8	14.1

Πίνακας Δ.5 Χημική ανάλυση τεφρών σε κύρια οξείδια (%) των μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής/εκχυλισμένης βιομάζας σε θερμοκρασία 900°C

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O
ΛΜ/ΑΓΚ 70:30	27.9	14.3	4.8	25.4	2.9	8.9	0.6	2.4
ΛΜ/ΑΓΚε 70:30	29.1	14.8	5	27.2	2.6	6.9	0.8	2.4
ΛΜ/ΑΚ 70:30	37.5	14.1	4.3	26.6	3.5	4.9	0.5	1.2
ΛΜ/ΑΚε 70:30	37.8	14.2	4.9	26.8	2.5	5.1	0.4	0.8
ΛΜ/ΑΣ 70:30	39.6	13.9	4.1	17.4	3.9	4.2	0.5	1.4
ΛΜ/ΑΣε 70:30	42.4	14	4.3	18.4	2.8	4.4	0.7	0.9
ΛΜ/ΒΑ 70:30	32.4	14.5	4.4	20.3	7.6	10.5	2.3	2.4
ΛΜ/ΒΑε 70:30	32.3	14.3	4.4	20.2	3.3	8.3	1.8	1.5

Πίνακας Δ.6 Ιχνοστοιχεία (mg/kg - ppm) στις τέφρες των μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής/εκχυλισμένης βιομάζας σε θερμοκρασία 900°C

	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
ΛΜ/ΑΓΚ 70:30	266.7	26.1	215.9	101.7	152	22.6	572.6	5.4
ΛΜ/ΑΓΚε 70:30	274.2	22.9	208.5	79.9	157.4	17.4	570.8	7.1
ΛΜ/ΑΚ 70:30	363.4	25.2	204.6	151.3	140.3	17.4	677.9	7
ΛΜ/ΑΚε 70:30	290.7	20.7	339.7	241.2	191.3	17.4	572.5	7.8
ΛΜ/ΑΣ 70:30	236.4	24.3	170.3	35.5	57.9	17.4	606.9	3.6
ΛΜ/ΑΣε 70:30	283.1	20.4	192.4	85.2	91.3	17.4	387.2	4.8
ΛΜ/ΒΑ 70:30	262.2	25.2	210.1	600.4	161.9	17.4	1072.4	12.8
ΛΜ/ΒΑε 70:30	273.5	21.3	216.7	80.5	137.9	17.4	545.5	4.5

Πίνακας Δ.7 Χημική ανάλυση τεφρών σε κύρια οξείδια (%) των μιγμάτων λιγνίτη Νότιου Πεδίου/εκχυλισμένης βιομάζας σε θερμοκρασία 900°C

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O
ΛΝΠ/ΑΓΚ 70:30	24.3	11.9	5.9	20.2	1	11.5	0.9	1.9
ΛΝΠ/ΑΓΚε 70:30	25.6	12.2	6.1	21.9	0.8	9.4	0.8	1.7
ΛΝΠ/ΑΚ 70:30	34.2	11.8	5.6	21.8	1.3	7.5	0.7	0.6
ΛΝΠ/ΑΚε 70:30	34.3	11.9	6.1	21.9	0.6	7.7	0.6	0.4
ΛΝΠ/ΑΣ 70:30	35.9	11.4	5.5	12.5	1.9	6.7	0.8	0.9
ΛΝΠ/ΑΣε 70:30	38.2	11.9	5.7	13.2	1.1	6.8	0.9	0.4
ΛΝΠ/ΒΑ 70:30	28.6	12.5	5.7	15.3	5.4	12.8	2.6	1.9
ΛΝΠ/ΒΑε 70:30	28.8	12.1	5.6	15.5	1.5	10.9	1.9	1.2

Πίνακας Δ.8 Ιχνοστοιχεία (mg/kg - ppm) στις τέφρες των μιγμάτων λιγνίτη Νότιου Πεδίου/εκχυλισμένης βιομάζας σε θερμοκρασία 900°C

	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
ΛΝΠ/ΑΓΚ 70:30	203.8	20.3	152.7	101.7	102.1	36.8	682.9	6.7
ΛΝΠ/ΑΓΚε 70:30	211.4	17.2	145.4	79.8	107.2	31.8	681.3	7.9
ΛΝΠ/ΑΚ 70:30	300.5	19.3	141.5	151.3	90.6	31.8	788.4	8.4
ΛΝΠ/ΑΚε 70:30	227.8	14.9	276.1	241.5	141.2	31.8	682.9	9.1
ΛΝΠ/ΑΣ 70:30	173.6	18.5	107	35.5	8.1	31.8	717.4	4.9
ΛΝΠ/ΑΣε 70:30	220.3	14.7	128.8	85.2	41.2	31.8	497.5	6.1
ΛΝΠ/ΒΑ 70:30	199.3	19.4	146.8	600.4	112.1	31.8	1182.8	14.1
ΛΝΠ/ΒΑε 70:30	210.6	15.4	153.5	80.9	88.3	31.8	655.9	5.9