



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ**

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΘΕΜΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

**«ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΕΦΡΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ –
ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΩΝ ΚΛΙΒΑΝΩΝ
ΚΑΥΣΗΣ/ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ»**

ΜΠΟΥΜΠΟΥΡΗΣ-ΜΑΡΚΑΝΤΩΝΑΤΟΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

κα. ΒΑΜΒΟΥΚΑ – ΚΑΛΟΥΜΕΝΟΥ ΔΕΣΠΟΙΝΑ, Καθηγήτρια (επιβλέπουσα)

κα. ΠΕΝΤΑΡΗ ΔΕΣΠΟΙΝΑ, Επικ. Καθηγήτρια

κ. ΑΛΕΒΙΖΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, Αναπ. Καθηγητής

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του προπτυχιακού προγράμματος των Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Με την παρούσα παράγραφο θα ήθελα να απευθύνω ευχαριστίες όλους όσους συνέβαλαν στην εκπόνησή της και ιδιαίτερα:

Στην επιβλέπουσα καθηγήτρια κα. Δέσποινα Καλουμένου Βάμβουκα για την υποστήριξή της, τις υποδείξεις της και την καθοδήγηση της, η οποία συνέβαλε στην κατάρτιση της διπλωματικής μου εργασίας.

Στην επίκουρο καθηγήτρια κα. Δέσποινα Πεντάρη και στον αναπληρωτή καθηγητή κ. Αλεβίζο Γεώργιο, μέλη της εξεταστικής επιτροπής, για την πολύτιμη βοήθεια τους και τις υποδείξεις τους σε όλα τα στάδια της εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για τη στήριξή τους σε όλα τα επίπεδα.

Χανιά, 2019

Αλέξανδρος Μπουμπουρή-Μαρκαντωνάτος

Περίληψη

Τα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα δύνανται να παίξουν σημαντικό ρόλο στην παραγωγή ενέργειας, αντικαθιστώντας ένα μεγάλο μέρος των συμβατικών καυσίμων. Η καύση αυτών των αποβλήτων ενδέχεται να προκαλέσει λειτουργικά προβλήματα στους κλιβάνους και περιβαλλοντικά προβλήματα, λόγω των ανόργανων συστατικών τους.

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η τάση επικαθίσεων/επισκωριάσεων των τεφρών από αστικά και βιομηχανικά απόβλητα. Για να επιτευχθεί αυτό χρησιμοποιήθηκε ένας συνδυασμός αναλυτικών μεθόδων, όπως η περιθλασιμετρία ακτινών Χ, η φασματογραφία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος και η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης. Επιπλέον, εξετάστηκαν μέθοδοι περιορισμού του φαινομένου των επικαθίσεων/επισκωριάσεων στους κλιβάνους καύσης, όπως η εκχύλιση των καυσίμων με νερό και η μίξη τους με υπολείμματα φυτικής προέλευσης.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το σύνολο των καυσίμων ήταν πλούσιο σε ασβέστιο, φώσφορο, πυρίτιο και μαγνήσιο, αλλά και σε ιχνοστοιχεία χαλκού και ψευδαργύρου. Από τη μίξη των καυσίμων, προέκυψαν μίγματα με τάση επικαθίσεων/επισκωριάσεων ανάμεσα σε αυτή των συστατικών τους. Αυξημένες αναμένονται οι επικαθίσεις από την καύση των αστικών στερεών απορριμμάτων, των κρεατάλευρων και των στέμφυλων. Η εκχύλιση των δειγμάτων έπαιξε σημαντικό ρόλο στη μείωση προβληματικών στοιχείων όπως το κάλιο, το νάτριο, ο φώσφορος, το θείο και το χλώριο, με αποτέλεσμα να μειωθεί σημαντικά η τάση επικαθίσεων/επισκωριάσεων των εκχυλισμένων δειγμάτων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή.....	σελ. 7
Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος.....	σελ. 9
2.1 Η Βιομάζα ως Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας.....	σελ. 9
2.1.1 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) και βιοενέργεια.....	σελ. 9
2.1.2 Χαρακτηριστικά βιομάζας και δυναμικό παραγωγής ενέργειας.....	σελ. 10
2.1.3 Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα βιομάζας.....	σελ. 13
2.2 Θερμοχημικές Διεργασίες Ενεργειακής Αξιοποίησης της Βιομάζας.....	σελ. 16
2.2.1 Πυρόλυση.....	σελ. 16
2.2.2 Αεριοποίηση.....	σελ. 17
2.3 Καύση της Βιομάζας.....	σελ. 18
2.3.1 Βασικές αρχές.....	σελ. 19
2.3.2 Συμπεριφορά ανόργανης ύλης κατά την καύση.....	σελ. 22
Κεφάλαιο 3. Πειραματικό Μέρος.....	σελ. 26
3.1 Συλλογή και Προ-επεξεργασία Δειγμάτων.....	σελ. 26
3.2 Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση.....	σελ. 28
3.3 Ανάλυση Τεφρών.....	σελ. 32
3.3.1 Φασματομετρία μάζας, επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP - MS).....	σελ. 32
3.3.2 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης.....	σελ. 33
3.3.3 Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός φωσφόρου.....	σελ. 34
3.3.4 Ορυκτολογική ανάλυση / Μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction).....	σελ. 36
3.3.4 Υπολογισμός δεικτών επικαθίσεων και επισκωρίσεων.....	σελ. 37
Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα.....	σελ. 39
4.1 Χημικός Χαρακτηρισμός Δειγμάτων.....	σελ. 39
4.1.1 Προσεγγιστική ανάλυση.....	σελ. 39
4.1.2 Στοιχειακή ανάλυση.....	σελ. 39

4.2 Σύσταση Τέφρας Μεμονωμένων Δειγμάτων.....	σελ. 40
4.2.1 Χημική ανάλυση σε κύρια Οξείδια και Ιχνοστοιχεία.....	σελ. 40
4.2.2 Εκτίμηση δημιουργίας επικαθίσεων/επισκωρώσεων στους κλιβάνους καύσης.....	σελ. 43
4.2.3 Ορυκτολογική ανάλυση τεφρών.....	σελ. 44
4.3 Σύσταση Τέφρας Εκχυλισμένων Δειγμάτων.....	σελ. 46
4.3.1 Χημική ανάλυση σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία.....	σελ. 46
4.3.2 Εκτίμηση δημιουργίας επικαθίσεων/επισκωρώσεων στους κλιβάνους καύσης.....	σελ. 53
4.3.3 Ορυκτολογική ανάλυση τέφρας εκχυλισμένων δειγμάτων.....	σελ. 54
4.4 Σύσταση Τέφρας Μιγμάτων.....	σελ. 56
4.4.1 Χημική ανάλυση σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία.....	σελ. 56
4.4.2 Εκτίμηση δημιουργίας επικαθίσεως στους κλιβάνους καύσης.....	σελ. 59
4.4.3 Ορυκτολογική ανάλυση τέφρας μιγμάτων.....	σελ. 60
Κεφάλαιο 5. Σχόλια/Συμπεράσματα.....	σελ. 62
Βιβλιογραφία.....	σελ. 64
Παράρτημα.....	σελ. 66

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας καλούνται να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στο συνεχώς μεταβαλλόμενο γεωπολιτικό χάρτη της ενέργειας. Η επιλογή της χρήσης των ανανεώσιμων πηγών κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος σε Ευρωπαϊκό επίπεδο. Τα τελευταία έτη έχει εντατικοποιηθεί η έρευνα για την ανάπτυξη πηγών παραγωγής ήπιων μορφών ενέργειας, με σκοπό την υποκατάσταση των στερεών και υγρών καυσίμων.

Η βιομάζα είναι ανανεώσιμη με την έννοια ότι μετασχηματίζεται, καταναλώνεται και αναπαράγεται και έχει αναγνωρισθεί ως μια από τις πιο σημαντικές ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, κυρίως λόγω των πολλαπλών πλεονεκτημάτων που απορρέουν τόσο από την παραγωγή όσο και από την αξιοποίησή της για ενέργεια και άλλα προϊόντα.

Η βιομάζα, ως ύλη που έχει βιολογική προέλευση, έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας με στόχο την εντατικοποίηση της παραγωγής και την ανάπτυξη μεθόδων μετατροπής της σε ενέργεια ή σε υγρά και αέρια καύσιμα. Ως βιομάζα χαρακτηρίζεται οποιοδήποτε προϊόν ή υποπροϊόν ή υπόλειμμα προέρχεται από ζωντανούς οργανισμούς σε ανανεώσιμη βάση.

Μια πηγή παραγωγής ενέργειας από βιομάζα που δύναται να αποδειχθεί εξαιρετικά αποδοτική είναι αυτή των υπολειμμάτων/απόβλητων. Παρά το γεγονός ότι η παραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας από απόβλητα και υπολείμματα παίζει σημαντικό ρόλο, αντικαθιστώντας όλο και περισσότερο την κατανάλωση ορυκτών καυσίμων, η καύση τους μπορεί να προκαλέσει τεχνικά προβλήματα κατά την παραγωγή, αλλά και μόλυνση του περιβάλλοντος λόγω των ανόργανων συστατικών που περιέχουν.

Η τέφρα που προκύπτει από την καύση της βιομάζας είναι πλούσια σε θρεπτικά συστατικά όπως Mg, Ca, P, με αποτέλεσμα να είναι χρήσιμη για τη χλωρίδα, αλλά περιέχει και βαρέα μέταλλα, τα οποία σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μπορούν να αποτελέσουν μολυσματικό παράγοντα. Επιπλέον, κατά την καύση της βιομάζας για παραγωγή ενέργειας, η τέφρα η οποία παραμένει στους κλιβάνους καύσης προκαλεί τα φαινόμενα των επικαθίσεων και επισκωρίσεων. Τα φαινόμενα αυτά, προκαλούν φθορά στους κλιβάνους και μειώνουν την αποδοτικότητά τους.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάσθηκε η τάση επισκωρίσεων και επικαθίσεων δειγμάτων τεφρών, τα οποία προήλθαν από αστικά και ζωικά απόβλητα. Για να χαρακτηριστούν οι τέφρες χρησιμοποιήθηκε ένα σύνολο τεχνικών και

αναλύσεων, όπως η περιθλασιμετρία με ακτίνες Χ, η φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος και η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν τεχνικές μείωσης των επικαθίσεων στους κλιβάνους καύσης, όπως η εκχύλιση ακατέργαστου καυσίμου με νερό και η ομογενοποίησή του με υψηλότερης ποιότητας υπολείμματα ξύλου.

Κεφάλαιο 2: Θεωρητικό Μέρος

2.1 Η Βιομάζα ως Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας

2.1.1 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) και βιοενέργεια.

Οι πηγές ενέργειας είναι ταξινομημένες σε δύο ομάδες: τις ανανεώσιμες και τις μη ανανεώσιμες. Κατά την Ευρωπαϊκή νομοθεσία, ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές αποτελεί η αιολική, ηλιακή, γεωθερμική ενέργεια, υδροηλεκτρική ενέργεια και η παραγωγή ενέργειας από βιομάζα.

Οι ΑΠΕ αποτελούν πρακτικά ανεξάντλητες πηγές ενέργειας και συμβάλλουν στη μείωση της εξάρτησης από εξαντλήσιμους συμβατικούς ενεργειακούς ορυκτούς πόρους. Η ανάγκη για τη χρήση των ΑΠΕ δημιουργήθηκε από τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν οι συμβατικές μέθοδοι παραγωγής ενέργειας (από πετρέλαιο, φυσικό αέριο, ορυκτά καύσιμα, ουράνιο ή άλλα σχάσιμα υλικά). Ως εκ τούτου, οι ΑΠΕ αποτελούν εναλλακτικές λύσεις αντί των ορυκτών καυσίμων και συμβάλλουν στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, στη διαφοροποίηση του ενεργειακού εφοδιασμού και στη μείωση της εξάρτησης από αναξιόπιστες και ασταθείς αγορές ορυκτών καυσίμων, ειδικότερα πετρελαίου και φυσικού αερίου.

Η βιοενέργεια αποτελεί μια μορφή ΑΠΕ που προέρχεται από την ενεργειακή αξιοποίηση οργανικών υλικών βιολογικής προέλευσης. Τα οργανικά αυτά υλικά αποκαλούνται 'βιομάζα' και αποτελούν πρώτες ύλες που μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης έχουν μετατρέψει την ηλιακή ενέργεια που λαμβάνουν μέσω της ακτινοβολίας σε χημική. Σύμφωνα με τον Ν. 3468/2006 (αρ.2 παρ.7), βιομάζα αποτελεί το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και υπολειμμάτων βιολογικής προέλευσης από τη γεωργία (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και των ζωικών ουσιών), τη δασοκομία και τους συναφείς κλάδους βιομηχανικών δραστηριοτήτων, συμπεριλαμβανομένης της αλιείας και της υδατοκαλλιέργειας, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και των αστικών αποβλήτων και απορριμμάτων.

Το 2015, περίπου το 18,1% της θέρμανσης και ψύξης στην Ευρωπαϊκή Ένωση προέρχονταν από ΑΠΕ, με τη μεγαλύτερη συμβολή να έχει, με σημαντική διαφορά, η

βιομάζα [1]. Τα πλεονεκτήματα που συνοδεύουν την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας είναι εξαιρετικά επίκαιρα, καθώς μπορούν να δράσουν καταλυτικά για τη βελτίωση πολλών και διαφορετικών τομέων της κοινωνίας, της οικονομίας και του περιβάλλοντος. Η βιοενέργεια κατέχει κεντρικό ρόλο-κλειδί στις μελλοντικές ενεργειακές στρατηγικές της Ευρωπαϊκής Ένωσης, συνεισφέροντας σημαντικά στο μακροπρόθεσμο στόχο να αναπτυχθεί μια ανταγωνιστική οικονομία, αποδοτική και ταυτόχρονα μειωμένης χρήσης άνθρακα, έως το έτος 2050 [1], [2]. Η εν ισχύ Οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (Οδηγία 2009/28/EK) ορίζει ότι το υποχρεωτικό μερίδιο 20% της κατανάλωσης ενέργειας στην Ευρωπαϊκή Ένωση πρέπει, έως το 2020, να καλύπτεται από ΑΠΕ. Παράλληλα, όλα τα κράτη μέλη πρέπει να καλύπτουν το 10% των καυσίμων μεταφορών τους από ΑΠΕ έως το 2020. Στον Οδικό Χάρτη 2050 της Ευρωπαϊκής Επιτροπής ('Energy roadmap 2050' (COM(2011) December 2011) και σε συμφωνία με την Οδηγία 2015/1513/ΕΕ, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει δεσμευτεί να μειώσει, έως το 2050, τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου σε ποσοστό 80-95% σε σχέση με τα επίπεδα του έτους 1990 και να υλοποιήσει το στόχο της απεξάρτησης από τη χρήση άνθρακα, ενώ ταυτόχρονα θα εξασφαλίσει την προμήθειά της σε ενέργεια και την ανταγωνιστικότητά της στην αγορά [1],[2].

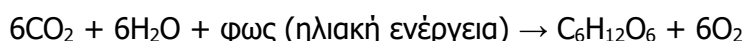
2.1.2 Χαρακτηριστικά βιομάζας και δυναμικό παραγωγής ενέργειας.

Χαρακτηριστικά βιομάζας

Υπό φυσιολογικές συνθήκες, η οργανική ύλη κάθε φυτικού ή ζωικού οργανισμού μετά την παύση της έμβιας κατάστασης αποτίθεται στο λεπτό στρώμα του φλοιού της Γης. Η βιομάζα αποτελείται από ενώσεις που έχουν ως βασικά στοιχεία κυρίως τον άνθρακα, το υδρογόνο και το οξυγόνο, οι οποίες παράγονται από διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και νερό (H_2O). Ο άνθρακας που περιέχεται στην οργανική ύλη μπορεί να μείνει στη «δεξαμενή» άνθρακα του υπεδάφους, ή να οδηγηθεί μέσω της αποσύνθεσής της από μικροοργανισμούς ή, σπανιότερα, μέσω περισσότερο έντονων διεργασιών, όπως πυρκαγιές κτλ., προς αέρια, όπως μεθάνιο (CH_4), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και άλλα, τα οποία εισέρχονται στην άλλη μεγάλη δεξαμενή άνθρακα, την ατμόσφαιρα. Η βιομάζα αποτελεί ουσιαστικά μια μεγάλη ενδιάμεση κατάσταση του κύκλου του άνθρακα, εξισορροπώντας την ανταλλαγή άνθρακα ανάμεσα στην ατμόσφαιρα και το υπέδαφος [3].

Κυρίαρχο ρόλο στη διαδικασία της ανάπτυξης, αλλά και στους περιορισμούς, της βιομάζας έχει η διαδικασία της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας των φυτικών οργανισμών. Οι αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα όταν το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) δεσμεύεται στη ζωντανή πράσινη βιομάζα είναι φωτοχημικές και βιοχημικές μετατροπές.

Η διεργασία της φωτοσύνθεσης μπορεί να παρασταθεί σχηματικά ως εξής:



Με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, τα φυτά μετασχηματίζουν την ηλιακή ενέργεια σε βιομάζα. Η ενέργεια του φωτός μετατρέπεται μέσω της διεργασίας φωτοσύνθεσης σε χημική ενέργεια, η οποία εμπεριέχεται στα συστατικά της βιομάζας (τύπος).

Τα δευτερεύοντα προϊόντα, τα οποία απορρέουν από κύρια ενδιάμεσα είναι τα πολυσακχαρίδια, τα λιπίδια, οι πρωτεΐνες και ένα μεγάλο εύρος οργανικών ενώσεων, οι οποίες παράγονται από ορισμένα είδη βιομάζας, όπως τα απλά οργανικά χημικά με χαμηλό μοριακό βάρος (π.χ. οξέα, αλκοόλες, αλδεΐδες, αιθέρες και εστέρες) και σύνθετα αλκαλοειδή, νουκλεϊνικά οξέα, πυρόλες, στεροειδή, τερπένια, παραφίνες, και πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους, όπως τα πολύ-ισοπροπένια [7].

Όταν αυτή η διεργασία αντιστραφεί μέσω της καύσης της βιομάζας, τότε η ενέργεια η οποία απορροφάται κατά τη φωτοσύνθεση, απελευθερώνεται μαζί με τα αρχικά αντιδρώντα.

Δυναμικό παραγωγής ενέργειας

Το δυναμικό παραγωγής ενέργειας διακρίνεται σε: α) θεωρητικό δυναμικό βιομάζας, το οποίο αποτελεί το μέγιστο ποσό της βιομάζας που μπορεί να παραχθεί σε μια συγκεκριμένη περιοχή, β) διαθέσιμο δυναμικό βιομάζας, το οποίο αποτελεί ποσοστό του θεωρητικού δυναμικού βιομάζας και μπορεί να αποληφθεί με βάση τοπικούς, ή άλλους περιορισμούς, γ) τεχνικά εκμεταλλεύσιμο δυναμικό βιομάζας, το οποίο αποτελεί ποσοστό του διαθέσιμου δυναμικού και η αξιοποίηση του είναι εφικτή με τα υφιστάμενα τεχνικά μέσα, δ) το οικονομικά εκμεταλλεύσιμο δυναμικό βιομάζας, το

οποίο αποτελεί ποσοστό του τεχνικά εκμεταλλεύσιμου δυναμικού βιομάζας και είναι ταυτόχρονα οικονομικά εκμεταλλεύσιμο.

Η βιομάζα, η οποία παράγεται κάθε χρόνο σε παγκόσμιο επίπεδο, ανέρχεται σε 200δισ τόνους ξηρού υλικού, με ενεργειακό περιεχόμενο 37,4 EJ. Η ενέργεια αυτή είναι περίπου δεκαπλάσια από την ενέργεια που καταναλώνεται παγκοσμίως για το ίδιο διάστημα και ίση με τα διαπιστωμένα αποθέματα ορυκτής προέλευσης. Σήμερα, η ενέργεια που προέρχεται από βιομάζα υπολογίζεται στο 14% της συνολικής παγκόσμιας τελικής κατανάλωσης ενέργειας. Συγκεκριμένα, περίπου το 87% αυτής της ενέργειας παράγεται από βιομάζα δασικής προέλευσης, περίπου το 9% από αγροτικές καλλιέργειες και αγροτικά παραπροϊόντα, ενώ περίπου το 4% από αστικά και βιομηχανικά απόβλητα.

Η βιομάζα αποτελεί κύρια πηγή ενέργειας για πολλές αναπτυσσόμενες χώρες, όπου καλύπτει μέχρι το 1/3 των ενεργειακών τους αναγκών και αντιπροσωπεύει περισσότερο από το 90% των συνολικών πηγών ενέργειας σε αγροτικές περιοχές στις χώρες αυτές.

Στα πλαίσια του Σχεδίου Δράσης «Ενεργειακή Πολιτική για την Ευρώπη», η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θέσει ως στόχο τη μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου της Ε.Ε. κατά 20% μέχρι το 2020, σε σύγκριση με τα επίπεδα του 1990. Με άξονα τη συγκεκριμένη στρατηγική, στόχος είναι η βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης κατά 20%, η αύξηση των ΑΠΕ στο ποσοστό ενεργειακής παραγωγής κατά 20% και η αύξηση του ποσοστού των βιοκαυσίμων στις μεταφορές κατά 10%. Συγκεκριμένα, την περίοδο 2007-2017, η ποσότητα ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές αυξήθηκε κατά 64% [11] [13] .

Η σημαντικότερη πηγή βιομάζας στην Ε.Ε. είναι το ξύλο, αλλά και άλλα στερεά καύσιμα όπου το 2017 κατείχαν το 42% της παραγωγής πρωτογενούς ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, ενώ το βιοαέριο και τα υγρά βιοκαύσιμα κατείχαν το 7,4% και το 6,7% αντίστοιχα. Το 70% της συνολικής βιοενέργειας χρησιμοποιείται για παραγωγή θερμότητας, ενώ το 60% της παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος από βιομάζα προέρχεται από μονάδες ΣΗΘΕ. Τα ποσοστά των ανανεώσιμων πηγών στην ακαθάριστη εγχώρια κατανάλωση ήταν ιδιαίτερα ψηλά στη Δανία (32,8%), στην Αυστρία (28,9%), στη Λετονία (42,5%), στη Σουηδία (41,2%), στη Φινλανδία (34,7%), και στη Νορβηγία (45,7%) [13], [14], [15] .

Συγκεκριμένα, στην Ελλάδα το τεχνικά διαθέσιμο δυναμικό σε υπολείμματα αγροτικών καλλιεργειών (ελαιοπυρήνες, άχυρα σιτηρών, υπολείμματα αραβοσίτου, κληματίδες/στέμφυλα αμπελώνων, στελέχη βαμβακιού, κλαδοδέματα ελιάς) ανέρχεται περίπου στους 4,9 Mt ξηρού υλικού/έτος, με δυνατότητα παραγωγής ενέργειας ίση με 27,7 TW/h. Επιπλέον, το τεχνικά διαθέσιμο δυναμικό σε δασικά υπολείμματα (καυσόξυλα, θρυμματισμένο ξύλο, παραπροϊόντα ξύλου, συσσωματώματα ξύλου) ανέρχεται σε $410 \cdot 10^3$ t/έτος, με δυνατότητα παραγωγής ενέργειας ίση με 2,1 TW/h. [14] Όσον αφορά το τεχνικά διαθέσιμο δυναμικό σε βιομηχανικά απόβλητα (απόβλητα βιομηχανιών φρούτων, ρυζιού, μονάδες επεξεργασίας ελαιόλαδου/ελαιοπυρήνα, εκκοκκιστήρια βαμβακιού), ανέρχεται περίπου σε $290 \cdot 10^3$ t/έτος. Τέλος, η διαχείριση των αστικών αποβλήτων από μονάδες επεξεργασίας συνεισφέρει σε ενεργειακό επίπεδο στην παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος από μονάδες συμπαραγωγής ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας (ΣΗΘΕ) και ανέρχεται περίπου στα 253 GW/h [10].

Η ενεργειακή διάσταση της χρήσης της βιομάζας σχετίζεται σημαντικά με την εν δυνάμει αύξηση της χρήσης της, σαν ουσιαστική επιλογή για την αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου και την αύξηση των μέσων όρων της θερμοκρασίας του πλανήτη [7].

2.1.3 Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα βιομάζας

Η βιομάζα θεωρείται πηγή ενέργειας, ουδέτερη σε σχέση με το ισοζύγιο του διοξειδίου του άνθρακα, εφόσον χρησιμοποιείται κατά βιώσιμο τρόπο. Αυτό συμβαίνει διότι η ποσότητα CO₂ που εκλύεται κατά την καύση της βιομάζας απορροφάται από τα φυτά κατά τη διεργασία της φωτοσύνθεσης, για την παραγωγή νέας βιομάζας. Με κατάλληλη επεξεργασία, η βιομάζα μετατρέπεται σε καύσιμο, από το οποίο παράγεται ενέργεια, με μεγάλη απόδοση αλλά και μειωμένες περιβαλλοντικές επιπτώσεις παράλληλα. Περαιτέρω, δεδομένου ότι είναι ευρέως κατανεμημένη, αποτελεί μια σημαντική επιλογή για την προσφορά ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές σε αγροτικές περιοχές. Η πρόκληση έγκειται στην επίτευξη βιώσιμης διαχείρισης, μετατροπής και διανομής στην αγορά, υπό τη μορφή σύγχρονων και ανταγωνιστικών ενεργειακών παροχών.

Η βιομάζα αποτελεί μια σημαντική, ανεξάντλητη και φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας, η οποία είναι δυνατό να συμβάλει σημαντικά στην ενεργειακή επάρκεια.

Πλεονεκτήματα χρήσης της βιομάζας

- i. Συμβολή στη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.
- ii. Η χρήση βιομάζας συμβάλλει στην προστασία του περιβάλλοντος και της ποιότητας ζωής στον πλανήτη, μέσω του περιορισμού της έκλυσης CO₂, το οποίο είναι υπεύθυνο αέριο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου, και SO₂ (διοξειδίου του θείου) το οποίο είναι υπεύθυνο για την όξινη βροχή.
- iii. Ο βαθμός απόδοσης ηλεκτρικής ενέργειας παραγόμενης από βιομάζα κυμαίνεται από 20% - 40%.

- iv. Συμβολή στην ενεργειακή ανεξαρτητοποίηση των χωρών.

Η χρήση της βιομάζας συμβάλλει στην ελάττωση της ενεργειακής εξάρτησης από εισαγόμενα καύσιμα, στην αποδέσμευση από τις χώρες - παραγωγούς φυσικού αερίου και πετρελαίου και στην αύξηση της τοπικής ασφάλειας ενεργειακού εφοδιασμού.

- v. Μείωση της μόλυνσης του εδάφους και του υδροφόρου ορίζοντα.

Με τη χρήση της βιομάζας, επιτυγχάνεται μείωση της εναπόθεσης βιομάζας ως απόβλητο στο περιβάλλον και της ανεξέλεγκτης καύσης της. Επιπλέον, συμβάλλει στην επίλυση του ζητήματος των απορριμμάτων των αστικών πληθυσμών, μετατρέποντας το ζήτημα αυτό από πρόβλημα σε προσοδοφόρο επένδυση παραγωγής ενέργειας.

- vi. Συμβολή στην τοπική ανάπτυξη και άνθηση της οικονομίας.

Η οργάνωση ενεργειακών καλλιεργειών συντελεί στη δημιουργία νέων θέσεων εργασίας, και συνεπώς στην εξασφάλιση πρόσθετου αγροτικού εισοδήματος. Χάρη στον αποκεντρωμένο χαρακτήρα τους, οι εγκαταστάσεις παραγωγής βιομάζας μπορούν να συμβάλουν κατά τρόπο καθοριστικό στη βιώσιμη ανάπτυξη των αγροτικών ζωνών και να προσφέρουν νέες εισοδηματικές δυνατότητες στους αγρότες. [1]. Εν γένει, η χρήση βιομάζας συνεισφέρει στη συγκράτηση των αγροτικών πληθυσμών αλλά και στην αποκέντρωση, τονώνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο την περιφερειακή ανάπτυξη της χώρας.

Μειονεκτήματα χρήσης της βιομάζας

- i. Μεγάλος όγκος υλικού, ανομοιόμορφα ποιοτικά χαρακτηριστικά, υψηλά ποσοστά υγρασίας ανά μονάδα παραγόμενης ενέργειας. Ο αυξημένος όγκος και η μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία δυσχεραίνουν την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας, σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα που έχουν πολύ πιο απλοποιημένες διαδικασίες.
- ii. Δυσκολία στη συλλογή, μεταποίηση, μεταφορά και αποθήκευση της σε σύγκριση με τις άλλες μορφές ενέργειας.
- iii. Οι εγκαταστάσεις και ο εξοπλισμός που απαιτείται για τη παραγωγή βιομάζας κοστίζει περισσότερο από τις συμβατικές μορφές ενέργειας.
- iv. Μεγάλη διασπορά και εποχιακή παραγωγή. Επιπλέον, η βιομάζα δεν είναι συγκεντρωμένη αλλά είναι διεσπαρμένη και για να συγκεντρωθεί απαιτούνται μεταφορές και περισσότερα έξοδα.
- v. Εποχιακή παραγωγή. Η παραγωγή της δεν είναι μόνιμη αλλά είναι εποχιακή, καθώς η βιομάζα δίνει παραγωγή μονάχα ορισμένες συγκεκριμένες περιόδους, με αποτέλεσμα η τροφοδοσία με πρώτη ύλη των μονάδων ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας να μην είναι συνεχής.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, τα πλεονεκτήματα από την αξιοποίηση της βιομάζας φαίνονται σημαντικά περισσότερα από τα μειονεκτήματα, τόσο αναφορικά με το περιβαλλοντικό όφελός όσο και για τους τομείς της οικονομίας και της ενέργειας.

2.2 Θερμοχημικές Διεργασίες Ενεργειακής Αξιοποίησης της Βιομάζας

Κατά κανόνα, για τη μετατροπή της βιομάζας σε χρήσιμο καύσιμο απαιτείται η επεξεργασία και ο εξευγενισμός αυτής. Οι διεργασίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας διακρίνονται σε θερμοχημικές (ξηρές) και βιοχημικές (υγρές). Οι κύριες θερμοχημικές διεργασίες υπό τις οποίες η βιομάζα μπορεί να μετατραπεί σε ενέργεια, καύσιμα και άλλα προϊόντα του εμπορίου είναι η πυρόλυση, η αεριοποίηση και η καύση.

2.2.1 Πυρόλυση

Η μέθοδος της πυρόλυσης έχει χρησιμοποιηθεί για την εμπορική παραγωγή ενός ευρέος φάσματος καυσίμων, διαλυτών, χημικών και άλλων προϊόντων από βιομάζα. Η διεργασία συνίσταται στην άμεση θέρμανση βιομάζας απουσία οξειδωτικού μέσου. Η θέρμανση γίνεται με συγκεκριμένο ρυθμό μέχρι ένα άνω όριο θερμοκρασίας, στο οποίο παραμένει η βιομάζα για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Το παραγόμενο προϊόν αυτής της διεργασίας προκύπτει σε στερεά, υγρή και αέρια μορφή.

Με βάση το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας της βιομάζας, η διεργασία της πυρόλυσης μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε δύο βασικούς τύπους, στην αργή και στην ταχεία πυρόλυση. Η αργή, μη αναστρέψιμη θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών της βιομάζας διαχωρίζεται σε ανθρακοποίηση, η οποία στοχεύει αποκλειστικά στην παραγωγή στερεών εξανθρακωμάτων και σε συμβατική πυρόλυση, από την οποία προκύπτουν και τα τρία είδη προϊόντων της πυρόλυσης, στερεά, υγρά και αέρια. Η διεργασία της πυρόλυσης θεωρείται αργή, εάν ο απαιτούμενος χρόνος για να θερμανθεί το καύσιμο μέχρι το άνω όριο της θερμοκρασίας πυρόλυσης είναι πολύ μεγαλύτερος από το χαρακτηριστικό χρόνο αντίδρασης. Σε αντίθεση με την αργή πυρόλυση, η πυρόλυση σε μέτριες θερμοκρασίες και με μικρό χρόνο παραμονής της βιομάζας (γρήγορη πυρόλυση) χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή υγρών προϊόντων, με κύριο αυτών το έλαιο πυρόλυσης, και λιγότερο με αέρια προϊόντα πυρόλυσης και στερεά εξανθρακώματα [7].

Από τη διεργασία της πυρόλυσης παράγονται στερεά (βιο-εξανθρακώματα), αέρια και υγρά (βιο-έλαια) προϊόντα. Η σύστασή τους, και η απόδοση κάθε είδους τελικού προϊόντος εξαρτώνται από τη σύνθεση και την κοκκομετρία της τροφοδοσίας, το

ρυθμό παροχής θερμότητας και την τελική θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

Τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης αποτελούν ένα σύνθετο μίγμα νερού και οργανικών ενώσεων. Η παρουσία υδρογονανθράκων, ρητινών, αρωματικών ενώσεων και άλλων παραγώγων είναι έντονη στη σύσταση του υγρού προϊόντος της πυρόλυσης. Επιπλέον, για τροφοδοσίες πλούσιες σε κυτταρίνη, η σύσταση του μίγματος χαρακτηρίζεται από οξέα, κετόνες, εστέρες και φαινολικές ενώσεις. Η περιεκτικότητα του μίγματος σε νερό κυμαίνεται συνήθως 15-35 % κ.β..

Τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης αποτελούνται από ένα μίγμα το οποίο περιέχει μονοξείδιο του άνθρακα (CO), μεθάνιο (CH₄), υδρογόνο (H₂), αιθάνιο (C₂H₆), αιθυλένιο (C₂H₄), μικρές ποσότητες οργανικών αερίων μεγαλύτερου μοριακού βάρους και υδατμούς (H₂O) [7].

Στερεό προϊόν της διεργασίας της πυρόλυσης, πλούσιο σε άνθρακα, αποτελεί το βιο-εξανθράκωμα, το οποίο αποτελείται από το οργανικό και το ανόργανο μέρος. Τα ανόργανα υλικά μετατρέπονται σε τέφρα έπειτα από καύση του βιοεξανθρακώματος, ενώ το οργανικό μέρος περιλαμβάνει το ανθρακούχο υπόλειμμα που είναι πλουσιότερο σε άνθρακα από την αρχική βιομάζα [4], [7], [8]. Το μέγεθος των σωματιδίων του στερεού προϊόντος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος των σωματιδίων της τροφοδοσίας, τη φθορά από το σύστημα του αντιδραστήρα της πυρόλυσης και από το μηχανισμό σχηματισμού του εξανθρακώματος. Η ΚΘΔ των εξανθρακωμάτων είναι περίπου 32MJ/kg, ενώ η περιεκτικότητά του σε πτητικά κυμαίνεται μεταξύ 15% - 45%κ.β. Είναι δυνατό, ανάλογα με τη μέθοδο πυρόλυσης (θερμοκρασία/χρόνος παραμονής) να επιτευχθεί μικρότερη θερμογόνο δύναμη σε συνδυασμό με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πτητικά.

2.2.2 Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση της βιομάζας είναι μια θερμική διεργασία, κατά την οποία η στερεή βιομάζα μετατρέπεται σε καύσιμο αέριο. Η αεριοποίηση της βιομάζας ορίζεται ως η ολική μετατροπή του οργανικού τμήματος του στερεού πρωτογενούς υλικού σε αέριο και αποτελεί μία από τις πιο αποδοτικές και περιβαλλοντολογικά αποδεκτές τεχνολογίες για την παραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας. Το πλεονέκτημά της έγκειται στο ότι, η καύση του αερίου σύνθεσης είναι πιο παραγωγική από την καύση του ίδιου του αρχικού καυσίμου (μη επεξεργασμένη βιομάζα).

Η διεργασία της αεριοποίησης γίνεται με θέρμανση και με την παρουσία ενός οξειδωτικού μέσου, όπως αέρας (O_2), οξυγόνο, υδρατμός (H_2O) [3]. Η αεριοποίηση της βιομάζας μπορεί να πραγματοποιηθεί σε αντιδραστήρες σταθερής, κινούμενης ή ρευστοποιημένης κλίνης σε θερμοκρασίες άνω των $700^{\circ}C$. Κατά τη διεργασία της αεριοποίησης το οργανικό τμήμα της βιομάζας αντιδρά με το μέσο οξείδωσης και μετατρέπεται σε αέριο καύσιμο με μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα.

Το καύσιμο προϊόν της διεργασίας αεριοποίησης ονομάζεται αέριο σύνθεσης ή συνθετικό αέριο (syngas), το οποίο μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια και σε πολύτιμα προϊόντα, όπως τα καύσιμα μεταφορών, τα λιπάσματα, την αντικατάσταση του φυσικού αερίου ή τις χημικές ουσίες. Το παραγόμενο αυτό αέριο αποτελεί μίγμα πολλών καυσίμων (και μη) αερίων: μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα (CO , CO_2), υδρογόνο (H_2), μεθάνιο (CH_4), υδρατμοί (H_2O), ίχνη υδρογονανθράκων (π.χ. C_2H_6 , C_2H_4) και άζωτο (N_2 , σε περίπτωση που για την διεργασία χρησιμοποιείται αέρας και όχι καθαρό οξυγόνο). Εκτός από τα παραπάνω συστατικά, στο τελικό παραγόμενο αέριο εμφανίζονται και σωματίδια πίσσας, τέφρας, αμμωνίας, οξέων και λοιπών υδρογονανθράκων [3].

Το αέριο σύνθεσης χρησιμοποιείται κυρίως σε μηχανές εσωτερικής καύσης και αεροστροβίλους για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [4]. Υπάρχουν διάφοροι τύποι αεριοποιητών, η επιλογή των οποίων γίνεται με βάση τον τύπο της βιομάζας (σύνθεση – υγρασία). Ενδεικτικά, υπάρχουν αεριοποιητές όπου ο αέρας εισέρχεται από το κάτω μέρος του στερεού καυσίμου, αεριοποιητές που εισέρχεται από πάνω, αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης κ.α.

Η θερμοχημική διεργασία της καύσης της βιομάζας θα αναλυθεί εκτενώς στο υποκεφάλαιο 2.3

2.3 Καύση της Βιομάζας

Η πυρόλυση και η αεριοποίηση της βιομάζας για την παραγωγή στερεών, υγρών και αερίων καυσίμων αποτελούν θερμοχημικές διεργασίες οι οποίες, όπως αναφέρεται ανωτέρω, απαιτούν υψηλού τεχνολογικού επιπέδου εξοπλισμό. Αντίθετα, η καύση της βιομάζας για παραγωγή θερμότητας χρησιμοποιήθηκε από τις πρώτες, προ-

αρχαιότητας, ανθρώπινες κοινωνίες. Με την εξέλιξη της τεχνολογίας ακόμα και στην προ-βιομηχανική εποχή, αλλά και μέχρι τις αρχές του 20ού αιώνα, η καύση της βιομάζας και άλλες συσχετιζόμενες θερμικές διεργασίες χρησιμοποιήθηκαν σε όλες τις πτυχές της ανθρώπινης καθημερινότητας, ικανοποιώντας μεγάλο μέρος των ενεργειακών απαιτήσεων της εποχής.

Η παραγωγή θερμότητας, η οικιακή χρήση (μαγείρεμα - ζεστό νερό), η παραγωγή ατμού και ξυλάνθρακα και η αξιοποίηση της διεργασίας της καύσης για παραγωγή ηλεκτρικής και μηχανικής ενέργειας διαδραμάτισαν καθοριστικό ρόλο στην επιβίωση της ανθρωπότητας και στην εξέλιξη της τεχνολογίας.

Σήμερα, η εξέλιξη της τεχνολογίας και η δυνατότητα εφαρμογής αποτελεσματικών τεχνικών που παλαιότερα βρίσκονταν σε θεωρητικό επίπεδο, έχουν βελτιώσει την αντίληψη σε σχέση με τους χημικούς μηχανισμούς που συμβαίνουν κατά τη διεργασία της καύσης. Η καύση γαιάνθρακα χρησιμοποιείται για μια σειρά από εφαρμογές στη σύγχρονη βιομηχανία παραγωγής ενέργειας. Ωστόσο η καύση της βιομάζας απαιτεί διαφορετικές τεχνικές διεργασίας, καθώς η βιομάζα διαφέρει σε σχέση με το γαιάνθρακα σε περιεκτικότητα οργανικής και ανόργανης ύλης, σε θερμογόνο δύναμη, σε φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά. Η βιομάζα συγκριτικά με το γαιάνθρακα, περιέχει μικρότερα ποσοστά άνθρακα και μεγαλύτερα ποσοστά οξυγόνου, πυριτίου, καλίου και χλωρίου. Ο γαιάνθρακας περιέχει μεγαλύτερα ποσοστά μετάλλων (σίδηρος, αλουμίνιο) και έχει μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη από τη βιομάζα. Όπως είναι λογικό, λόγω της φύσης της βιομάζας, αλλά και του τρόπου διάθεσής της, το ποσοστό υγρασίας είναι μεγαλύτερο από αυτό του άνθρακα. Επιπλέον, η βιομάζα διαθέτει μεγαλύτερο ποσοστό πτητικών στερεών και μικρότερη πυκνότητα από αυτή του γαιάνθρακα.

2.3.1 Βασικές αρχές

Η θερμοχημική διεργασία της καύσης της βιομάζας αναφέρεται στην ταχεία χημική αντίδραση μεταξύ οξυγόνου και βιομάζας. Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία απελευθερώνουν χημική ενέργεια, η οποία αποτυπώνεται συνήθως ως θερμική ενέργεια και ακτινοβολία. Παράλληλα με τη διεργασία και κατά την απελευθέρωση ενέργειας, σχηματίζονται τα τελικά προϊόντα της οξειδωσης της οργανικής ύλης της βιομάζας, διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και νερό (H_2O). Η περιεκτικότητα των τελικών προϊόντων της διεργασίας σε άνθρακα και νερό, δεν είναι

ταυτόσημη με την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας. Για να συμβεί αυτό θα έπρεπε, οι διαθέσιμες ποσότητες σε βιομάζα και οξυγόνο να αντιδράσουν στοιχειομετρικά, έτσι ώστε να καταναλωθούν πλήρως. Ακόμα και στα πιο ανεπτυγμένα συστήματα καύσης αυτό δεν είναι δυνατό· η καύση δεν είναι άριστη και το σύστημα δεν είναι 100% αποδοτικό.

Η καύση της βιομάζας προκαλεί την εξάτμιση των πτητικών ουσιών υψηλής ενεργειακής πυκνότητας, όπως τα τερπένια, που καίγονται στην αέρια φάση με φλόγα. Το λιγνο - κυτταρικό περιεχόμενο του στερεού μέρους της βιομάζας, υπό την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας ή μιας αρκετά ισχυρής πηγής ενέργειας, αποσυντίθεται και δημιουργεί προϊόντα πυρόλυσης, τα οποία ομοίως καίγονται στην αέρια φάση με φλόγα. Το υπολειπόμενο εξανθράκωμα καίγεται σε πιο αργούς ρυθμούς με επιφανειακή οξειδωση ή διάπυρη καύση. Τα κυτταρινικά υλικά μετατρέπονται σε καύσιμα και μη καύσιμα πτητικά υλικά, όπως νερό και διοξείδιο του άνθρακα, ενώ οι λιγνίτες καταλήγουν σε μεγάλο βαθμό στο υπολειπόμενο εξανθράκωμα [7].

Η διεργασία της καύσης της βιομάζας αποτελείται από τρία επιμέρους στάδια, στα οποία λαμβάνουν χώρα μια σειρά από θερμοχημικά φαινόμενα.

Κατά την έναρξη της διεργασίας της καύσης και καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία εντός του αντιδραστήρα, η υγρασία της τροφοδοσίας αρχίζει να εξατμίζεται με μορφή υδρατμών. Όταν η θερμοκρασία ανέλθει πάνω από τους 105°C κατά προσέγγιση, το σύνολο σχεδόν της φυσικής υγρασίας της βιομάζας έχει μεταβληθεί σε υδρατμούς και το υλικό είναι ξηρό. Η ξήρανση της τροφοδοσίας της βιομάζας αποτελεί καθοριστικό στάδιο, κρίσιμο για τη διεργασία, καθώς στη στερεή βιομάζα περιλαμβάνονται υψηλά ποσοστά υγρασίας.

Όταν τα επίπεδα θερμοκρασίας ανέλθουν σε 150°C - 200°C, αρχίζει η θερμική αποσύνθεση της βιομάζας, κατά την οποία απομακρύνονται τα πτητικά συστατικά.

Τα πτητικά της βιομάζας συνίστανται σε οργανικές πίσσες, ελαφρά σταθερά αέρια (CO, CO₂, H₂ κλπ.), υδρατμούς, αέριους υδρογονάνθρακες (CH₄, C₂H₄ κλπ.) και οργανικά αέρια, όπως η ακεταλδεύδη, η ακρολείνη, η ακετόνη, η μεθανόλη και το φουράνιο. Εφόσον ο χρόνος παραμονής των κυρίων πτητικών στη στερεή μάζα είναι πολύ λίγος, και η θερμοκρασία δεν είναι ιδιαίτερα υψηλή, τα κύρια πτητικά απελευθερώνονται από τη στερεή μάζα. Παράλληλα απελευθερώνονται τα ελαφρά αέρια CO, CO₂, H₂O τα

οποία δημιουργούνται απευθείας με αντίδραση των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων του καυσίμου [7].

Η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής των κυρίων πτητικών στη στερεή μάζα αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για τη διεργασία. Με την αύξηση της θερμοκρασίας δημιουργείται αντίδραση μεταξύ των οργανικών αερίων και των πτητικών. Επομένως, αν η θερμοκρασία της διεργασίας είναι σε χαμηλά επίπεδα, οι αντιδράσεις μεταξύ αερίων και πτητικών έχουν χαμηλότερη απόδοση. Ο υψηλός χρόνος παραμονής και η χαμηλή θερμοκρασία «παγιδεύει» τα πτητικά και επιφέρει τη συμπύκνωσή τους στο εξανθράκωμα. Αντιθέτως, με την αύξηση της θερμοκρασίας τα πτητικά υποβάλλονται σε αυτό-κατάλυση με αποτέλεσμα να απελευθερώνονται μεγάλες ποσότητες οργανικών και συμπυκνώσιμων αερίων.

Ο ρυθμός απελευθέρωσης των πτητικών αερίων είναι ανάλογος της θερμοκρασίας εντός του κλιβάνου. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (200°C), όπου πραγματοποιείται η αποπτητικοποίηση της στερεάς βιομάζας, η διάχυση αυτών των αερίων είναι περιορισμένη, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες, αυξάνεται. Τα πτητικά τα οποία προκαλούνται με την αύξηση της θερμοκρασίας υποβάλλονται σε δευτερογενή αντίδραση στη στερεή και την αέρια φάση.

Η καύση του εξανθρακώματος αποτελεί την τελευταία φάση της καύσης της στερεάς βιομάζας. Ο όρος εξανθράκωμα αναφέρεται στο άκαυστο στερεό υπόλειμμα της βιομάζας κατόπιν της αποπτητικοποίησής της και αποτελεί το 10% - 20% του αρχικού της βάρους. Κατά το εν λόγω στάδιο το οξυγόνο διαχέεται στους πόρους και την επιφάνεια του εξανθρακώματος, με επακόλουθο να οξειδώνεται. Η θερμοκρασία του εισερχόμενου οξυγόνου, στο πορώδες του εξανθρακώματος, είναι κατά κανόνα μεταξύ 400°C - 800°C. Το εύρος θερμοκρασιών, που αναπτύσσονται εντός του κλιβάνου κατά την καύση του εξανθρακώματος, είναι παρεπόμενο της απορρόφησης ενέργειας που ακτινοβολείται από τις επιφάνειες του κλιβάνου και τα προϊόντα της καύσης. Αναλόγως την τροφοδοσία και το μηχανισμό της καύσης, υπάρχει δυνατότητα επίτευξης θερμοκρασιών μέχρι 1500°C, ενώ είναι σχεδόν αδύνατο να ανέλθουν πάνω από 1500°C λόγω των χαμηλών αναλογιών ενεργειακής πυκνότητας της βιομάζας.

Η επιτυχής οξείδωση και καύση του εξανθρακώματος είναι σημαντικό να ολοκληρώνεται κατά τη διεργασία. Η ατελής καύση του εξανθρακώματος μειώνει σε σημαντικό ποσοστό την αποδοτικότητα της μονάδας της καύσης με ενεργειακές και οικονομικές επιπτώσεις. Περαιτέρω, σε περίπτωση που τα ποσοστά άκαυστων σωματιδίων που συσσωρεύονται στην τέφρα είναι υψηλά, τότε δύναται να προκληθούν

τεχνικά προβλήματα στα μέρη του αντιδραστήρα. Τα άκαυστο υπόλειμμα παρασύρεται από τα καυσαέρια και τοποθετείται στα φίλτρα καθαρισμού καυσαερίων και τους εναλλάκτες θερμότητας του κλιβάνου, έχοντας ως αποτέλεσμα την υπολειτουργία και επιβάρυνση σε οικονομικό επίπεδο, λόγω του χρόνου που απαιτείται για τη συντήρησή τους.

2.3.2 Συμπεριφορά ανόργανης ύλης κατά την καύση

Κατά τη διεργασία της καύσης σημαντικό παράγοντα αποτελεί η σύνθεση της τροφοδοσίας της βιομάζας, τόσο σε επίπεδο ενεργειακής απόδοσης της διεργασίας όσο και σε επίπεδο αποδοτικότητας των αντιδραστήρων. Η ενεργειακή αυτονομία ενός συστήματος παραγωγής ενέργειας από τη διεργασία καύσης της βιομάζας, τα - επιζητούμενα- χαμηλά επίπεδα εκπομπών ρύπων (CO_2 , CO), αλλά και τα κόστη συντήρησης της εκάστοτε διάταξης επηρεάζονται από τα προϊόντα της καύσης, τα αέρια που παράγονται και την περιεκτικότητα σε τέφρα της εκάστοτε τροφοδοσίας.

Ανάλογα τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά της, η περιεκτικότητα σε ανόργανη ύλη ποικίλει για κάθε μορφή βιομάζας. Στην τέφρα περιλαμβάνονται διάφορες προσμίξεις, αλλά και κύρια ανόργανα στοιχεία, όπως το κάλιο (K), το πυρίτιο (Si), το νάτριο (Na), ο φώσφορος (P), το μαγνήσιο (Mg), το ασβέστιο (Ca), το θείο (S) και το χλώριο (Cl).

Σε τροφοδοσίες που έχουν υψηλή σύσταση σε πυρίτιο και κάλιο (αγρωστώδη στερεά βιομάζα), τα αλκάλια αντιδρούν με το πυρίτιο και δημιουργούνται πυριτικά αλκάλια τα οποία τήκονται σε χαμηλές θερμοκρασίες και μένουν στα τοιχώματα του κλιβάνου. Περαιτέρω, τα αλκάλια αντιδρούν με το θείο και δημιουργούνται θειικά αλκάλια τα οποία επικάθονται στις επιφάνειες μεταφοράς θερμότητας του λέβητα. Σε τροφοδοσίες που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο (αγροτικά παρά-προϊόντα), το θείο αντιδρά με το ασβέστιο με παρεπόμενο να σχηματίζει θειικά άλατα. [5], [6].

Επιπροσθέτως, η περιεκτικότητα σε χλώριο αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τους κλιβάνους καύσης, καθώς το χλώριο παίζει καθοριστικό ρόλο στο σχηματισμό εναποθέσεων στα επιμέρους μέρη του και στην επιφάνεια των σωματιδίων. Τούτο πραγματοποιείται, καθώς διευκολύνεται η κινητικότητα πολλών ανόργανων στοιχείων σχηματίζοντας ενώσεις που περιλαμβάνουν αλκάλια σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως γίνεται με το χλωρίδιο του καλίου. Στην περίπτωση του θείου, το χλώριο επιτελεί έργο μέσου μεταφοράς των αλκαλίων στην επιφάνεια των σωματιδίων της τροφοδοσίας, με

συνέπεια να δημιουργούνται θειικές ενώσεις. Εν απουσία χλωρίου, ο σχηματισμός των ενώσεων κατά την καύση περιορίζεται στα υδροξείδια των αλκαλίων.

Επίδραση στις συνθήκες λειτουργίας των κλιβάνων

Ένα από τα καθοριστικότερα σημεία για την ομαλή και αποτελεσματική λειτουργία ενός κλιβάνου καύσης είναι ο σχεδιασμός και η συντήρηση του συνόλου της διάταξης. Με δεδομένη τη σύνθεση της τροφοδοσίας, ένας τυπικός κλίβανος καύσης βιομάζας έχει την ικανότητα και απαιτείται να διατηρεί τη θερμοκρασία στους 900°C, με σκοπό τη μείωση δημιουργίας επικαθίσεων, αλκαλίων και αλάτων. Επίσης, ο σχεδιασμός του εσωτερικού του κλιβάνου καύσης απαιτείται να μην επιτρέπει την επαφή αερίων με επιφάνειες υψηλής θερμοκρασίας.

Για τον επιπλέον περιορισμό των επικαθίσεων, αλλά και τον έλεγχο της θερμοκρασίας στο εσωτερικό ενός κλιβάνου, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν χημικά πρόσθετα. Ο όρος «χρήση χημικών πρόσθετων» αναφέρεται στην πρόσμιξη μιας χημικής ουσίας με την τροφοδοσία, με σκοπό τη μεταβολή της σύνθεσης της. Η εν λόγω διεργασία μετατοπίζει τις κρίσιμες θερμοκρασίες τήξης της ανόργανης ύλης, με κατάληξη να εμποδίζεται σε ικανοποιητικό βαθμό η δημιουργία επικαθίσεων. Ένα άλλο γνώρισμα των χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται είναι η λειτουργία τους ως κέντρα συμπύκνωσης των ανόργανων συστατικών του καυσίμου, ελαττώνοντας την ποσότητα της ανόργανης ύλης. Κατ' αυτόν τον τρόπο περιορίζεται αποτελεσματικά η ποσότητα της τηγμένης τέφρας που συγκεντρώνεται στους κλιβάνους.

Η επεξεργασία της στερεής βιομάζας, όπως η κονιοποίηση και η ξήρανση της, αυξάνει την ενεργειακή και οικονομική αποδοτικότητά της. Ένας τρόπος «επέμβασης» στη σύνθεση της τροφοδοσίας, είναι η έκπλυση των ανόργανων συστατικών της, πριν από την καύση. Κατά κύριο λόγο, η συγκεκριμένη διεργασία απομακρύνει τα ανόργανα συστατικά από το καύσιμο, ελαττώνοντας το σχηματισμό επικαθίσεων και αλκαλικών μετάλλων κατά τη διεργασία. Έχει εξακριβωθεί ότι η έκπλυση των ανόργανων συστατικών αποτελεί έναν οικονομικά και ενεργειακά αποτελεσματικό τρόπο για τη μείωση του κόστους συντήρησης μιας μονάδας καύσης.

Επιπλέον, όσον αφορά την τροφοδοσία, όσο περισσότερη γνώση υπάρχει γύρω από τη σύνθεσή της σε ένα σύστημα καύσης, τόσο περισσότερη δυνατότητα υπάρχει για τη βελτιστοποίηση της αποδοτικότητας της διεργασίας. Τα καύσιμα φυτικής προέλευσης έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε πυρίτιο και κάλιο, ενώ σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε χλώριο. Οι τέφρες που προκύπτουν από τροφοδοσίες με υψηλή

περιεκτικότητα σε αυτά τα στοιχεία, είναι δυνατό να εμφανίσουν αυξημένα προβλήματα απόθεσης της τέφρας στα μέρη του λέβητα. Τα πυριτικά αλκάλια, που σχηματίζονται από τις αντιδράσεις του πυριτίου τήκονται σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ τα θειικά αλκάλια που σχηματίζονται από τις αντιδράσεις του θείου επικάθονται στις επιφάνειες μεταφοράς θερμότητας του λέβητα. Επιπλέον, ορισμένα είδη αγροτικών παραπροϊόντων έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε κάλιο ή ασβέστιο συνεισφέροντας στο σχηματισμό θειικών αλάτων. Η αντίδραση του θείου με το ασβέστιο για το σχηματισμό αλάτων ευνοεί την αύξηση της διάρκειας λειτουργίας του κλιβάνου λόγω της χαμηλής κινητικότητας, της πίεσης ατμού του ασβεστίου και των δομικών ιδιοτήτων των αποθέσεων. Τέλος, σημαντική είναι, η περιεκτικότητα σε χλώριο καθώς το χλώριο διευκολύνει την κινητικότητα των ανόργανων ενώσεων [7].

Ο δείκτης επισκωρώσεων χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της σύνθεσης της τροφοδοσίας, σε επίπεδο δημιουργίας επικαθίσεων και αντιστοιχεί στη μάζα των αλκαλικών μετάλλων υπό μορφή οξειδίων (K_2O , Na_2O), ανά μονάδα ενέργειας (GJ) στην τροφοδοσία. Οι τιμές του δείκτη αντιστοιχούν σε εύρος πιθανοτήτων εμφάνισης επισκωρώσεων [7].

$$0,1[(\%ανόργανη\ \acute{\upsilon}\lambda\eta)(\%αλκαλίων\ στην\ ανόργανη\ \acute{\upsilon}\lambda\eta)]\left(\frac{MJ}{kg}\ ξηρής\ βάσης\right)^{-1}$$

$$= kg\ αλκαλίων/GJ$$

Τιμές δείκτη επισκωρώσεων:

- Για τιμές 0 – 0,17 kg/GJ η τιμή του δείκτη προσδιορίζεται ως μικρή και η πιθανότητα σχηματισμού επισκωρώσεων είναι ελάχιστη.
- Για τιμές 0,17 - 0,34 kg/GJ η τιμή του δείκτη προσδιορίζεται ως μέτρια και η πιθανότητα σχηματισμού επισκωρώσεων είναι συχνή.
- Για τιμές μεγαλύτερες του 0,34 kg/GJ η τιμή του δείκτη προσδιορίζεται ως μεγάλη και η πιθανότητα σχηματισμού επισκωρώσεων είναι υψηλή.

Τέλος, μια εξίσου σημαντική παράμετρος αναφορικά με τη διεργασία αποτελεί η συντήρηση της διάταξης συνολικά. Οι επικαθίσεις στον κλίβανο της καύσης και στις σωληνώσεις του λέβητα αποτελούν δυσκολία που πρέπει να αντιμετωπιστεί και να υπερπηδηθεί με ορισμένες ενέργειες. Ο σχηματισμός οξέων από μετατροπή, κυρίως, του θείου και του χλωρίου, διαβρώνει τις πυρίμαχες επιφάνειες και σχηματίζει συσσωματώματα. Γίνεται χρήση προσθετικών υλικών με σκοπό τη δέσμευση θείου και του χλωρίου, αδρανοποιώντας τα. Ο ασβεστόλιθος, ο δολομίτης, ο καολίνης καθώς και μίγματα ενώσεων του αλουμινίου και του μαγνησίου χρησιμοποιούνται ως τέτοια υλικά [7]. Η πρόσμιξη του υλικού στο καύσιμο αποτελεί μια συχνή προσέγγιση για την αντιμετώπιση του φαινομένου.

Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τέφρα

Στις μονάδες μετατροπής βιομάζας σε ενέργεια, ως προϊόν/απόβλητο της διεργασίας παράγονται τρία είδη τέφρας: α) η τέφρα του πυθμένα, β) η ιπτάμενη τέφρα από τον κυκλώνα και γ) η ιπτάμενη τέφρα που παραμένει στα φίλτρα. Σε αυτήν εμπεριέχονται βαρέα μέταλλα όπως Cu, Zn, Co, Mo, As, Ni, Cr, Pb, V, και Hg, τα οποία σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν ρύπανση του περιβάλλοντος στα σημεία απόθεσης. Συγκεκριμένα, η απόθεση της τέφρας πραγματοποιείται είτε με την απόρριψή της είτε με την ανακύκλωσή της. Στις περιοχές απόθεσης μπορεί να προκληθεί μόλυνση του εδάφους, αλλά και των υπογείων υδάτων της περιοχής με αποτέλεσμα, βλαβεροί υδρογονάνθρακες αλλά και βαρέα μέταλλα να επηρεάζουν την τοπική χλωρίδα και πανίδα. Το ποσοστό τέφρας το οποίο συγκρατείται στα φίλτρα σύγχρονων μονάδων παραγωγής κυμαίνεται 2%-15% της συνολικής ποσότητας τέφρας που παράγεται από την τροφοδοσία. Συγκεκριμένα, τα φίλτρα μπορούν και συγκρατούν το 30%-60% της συνολικής ποσότητας του Cd και το 25%-50% του Zn. Γενικά, οι συγκεντρώσεις των ρυπογόνων στοιχείων και ενώσεων είναι αρκετά χαμηλές και θεωρούνται οικολογικά ακίνδυνες, ενώ στην περίπτωση της απόθεσης στο έδαφος, η τέφρα μπορεί να παίξει τον ρόλο εδαφοβελτιστικού, καθώς είναι πλούσια σε χρήσιμα ιχνοστοιχεία. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις των οργανικών ρυπαντών στην σύνθεση της τέφρας την καθιστούν ακίνδυνη για το περιβάλλον, με δεδομένο ότι η διεργασία γίνεται βάση προτύπων και η παραγωγή με συγκεκριμένο ρυθμό και όχι αλόγιστα.

Κεφάλαιο 3: Πειραματικό μέρος

3.1 Συλλογή και Προεπεξεργασία Δειγμάτων

1) Λυματολάσπη (ΛΥΜΑΧ)

Το δείγμα συλλέχθηκε από τη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων και συγκεκριμένα από τις δεξαμενές της πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας καθίζησης των λυμάτων, όπου ο διαχωρισμός της μεγαλύτερης συγκέντρωσης των στερεών απ' την υγρή φάση γίνεται βαρυτικά. Το σύνολο των δειγμάτων της λυματολάσπης είχε επεξεργαστεί στη μονάδα μηχανικής πάχυνσης όπου ελαττώθηκε ο όγκος του. Επιπλέον, όλα τα δείγματα είχαν επεξεργαστεί στη μονάδα αφυδάτωσης με συγκέντρωση στερεών περίπου 20%. Τα δείγματα λυματολάσπης δεν επεξεργάστηκαν στους χωνευτές της μονάδας με αποτέλεσμα να έχουν υψηλό οργανικό φορτίο.

2) Αστικά Στερεά Απορρίμματα - ΑΣΑ (Municipal Solid Waste – MSW)

Το δείγμα συλλέχθηκε από τις εγκαταστάσεις της Διαδημοτικής Επιχείρησης Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (ΔΕΔΙΣΑ) του νομού Χανίων. Η συλλογή των δειγμάτων ήταν αντιπροσωπευτική ενός χρόνου. Η διαδικασία συλλογής των δειγμάτων έγινε εβδομαδιαίως για ένα χρόνο. Για τη δημιουργία ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος και λόγω της ετερομορφίας στη σύνθεση των δειγμάτων ανά περιόδους, τα δείγματα αναμίχθηκαν, ομογενοποιήθηκαν και χωρίστηκαν σε μηνιαία βάση.

3) Κρεατάλευρα Βιομηχανίας Χοίρων (Meat and Bone Meal – MBM)

Το δείγμα συλλέχθηκε από βιομηχανία χοίρων (Swine Breeding Factory) της Creta Farms στο Ρέθυμνο Κρήτης και αποτελείται από θραύσματα κόκκαλων ζωοειδών και ζωικά υπολείμματα – απόβλητα της επεξεργασίας της βιομηχανίας.

4) Λυματολάσπη CF (ΛΥΜCF)

Το δείγμα συλλέχθηκε από τις δεξαμενές πρωτοβάθμιας επεξεργασίας των αποβλήτων της χοιροτροφικής μονάδας της Creta Farms στο νομό Ρεθύμνου.

5) Πυρηνόξυλο (ΠΥΡ)

Το δείγμα συλλέχθηκε από το πυρηνελαιουργείο της ΑΒΕΑ στο νομό Χανίων. Το δείγμα αποτελεί παραπροϊόν της μονάδας. Για τη δημιουργία αντιπροσωπευτικών δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε διαχωριστή Jones.

6) Κληματίδες (ΚΛΗ)

Το δείγμα συλλέχθηκε από αμπελώνα της περιοχής Αποκορώνου του νομού Χανίων. Οι κληματίδες αποτελούν κλαδευτικό υπόλειμμα αμπελώνων.

7) Στέμφυλα (ΣΤΕ)

Τα δείγματα συλλέχθηκαν στον αμπελώνα από τον οποίο συλλέχθηκαν οι κληματίδες. Τα στέμφυλα αποτελούν υπόλειμμα της διεργασίας παραγωγής οίνου ενός αμπελώνα. Σε συνδυασμό με τις κληματίδες, η αξιοποίηση των στέμφυλων μπορεί να θεωρηθεί βασικό μέρος μιας ολοκληρωμένης αξιοποίησης των υπολειμμάτων ενός αμπελώνα. Λόγω της φύσης των στέμφυλων (υψηλά ποσοστά υγρασίας), τα δείγματα αεροξηράθηκαν.

Γενικά η βιομάζα, ως πρώτη ύλη, έχει μη ομοιογενή φύση συνεπώς απαιτούνται μικρές, ομοιογενείς ποσότητες μικρής κοκκομετρίας, έτσι ώστε να γίνει δυνατός ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων με βάση τα Ευρωπαϊκά Πρότυπα CEN/TC 335. Για να προκύψουν αντιπροσωπευτικά δείγματα, η πρώτη ύλη ξηράθηκε με τη χρήση ξηρού – θερμού αέρα για να μειωθούν τα ποσοστά υγρασίας.

Με τη χρήση του διαχωριστή Jones, τα δείγματα του ΠΥΡ, των ΣΤΕ και των ΚΛΗ χωρίστηκαν σε αντιπροσωπευτικές ποσότητες. Το δείγμα του ΠΥΡ οδηγήθηκε σε σιαγωνοτό σπαστήρα για άλεση, και στη συνέχεια, όπως και τα δείγματα των ΣΤΕ και των ΚΛΗ, σε μαχαιρόμυλο για την ανάκτηση της επιθυμητής κοκκομετρίας <425μm. Το δείγμα της ΛΥΜΑΧ και της ΛΥΜCF λειοτριβήθηκε σε σφαιρόμυλο, και στη συνέχεια με χρήση του διαχωριστή Jones ανακτήθηκε η επιθυμητή κοκκομετρία, όπως στα υπόλοιπα δείγματα. Το δείγμα των ΜΒΜ, μετά την ξήρανση, δε χρειάστηκε επιπλέον επεξεργασία, εκτός από κοσκίνιση, για την ανάκτηση της επιθυμητής κοκκομετρίας <425μm. Τέλος, το δείγμα των ΑΣΑ, αλέσθηκε σε μαχαιρόμυλο του εργαστηρίου και στη συνέχεια, με τη χρήση του διαχωριστή Jones ανακτήθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα. Για τα δείγματα των ΛΥΜΑΧ, ΛΥΜCF και ΑΣΑ, δημιουργήθηκαν μίγματα 30% κ.β. δείγματος επί ξηρού με ελαιοπυρήνες, ενώ δημιουργήθηκε και μίγμα 10% κ.β. ΜΒΜ με ελαιοπυρήνες. Επιπλέον, δημιουργήθηκε μίγμα ΚΛΗ/ΣΤΕ με 70% και 30% κ.β. δείγματος επί ξηρού αντίστοιχα.

Σε όλα τα δείγματα εφαρμόστηκε η τεχνική της εκχύλισης των δειγμάτων σε απεσταγμένο νερό. Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε για να μειωθεί η περιεκτικότητα σε ορισμένα στοιχεία, αλλά και για να εξεταστεί η επίδρασή της, στη σύσταση των τεφρών των δειγμάτων και στο πως θα επηρεάσει τα φαινόμενα επикаθήσεων και επισκωριώσεων. Για την εκχύλιση, για 1g αντιπροσωπευτικού δείγματος χρησιμοποιήθηκαν 120 mL απεσταγμένου νερού. Το δείγμα αφού ομογενοποιήθηκε με τα 120 mL νερού, αναδεύτηκε για 2h στους 80 °C. Τέλος, το δείγμα αφού διηθήθηκε σε φιάλη κενού Buchner, ξηράθηκε σε φούρνο του εργαστηρίου.

3.2 Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση

Όλες οι αναλύσεις της προσεγγιστικής και στοιχειακής ανάλυσης πραγματοποιήθηκαν με βάση τα πρότυπα CEN/TC 335.

Προσδιορισμός υγρασίας

Για τον προσδιορισμό του ποσοστού της υγρασίας, αντιπροσωπευτικό δείγμα 2g προζυγίστηκε σε ζυγό και στη συνέχεια ξηράθηκε σε φούρνο στους 105°C για 2 ώρες. Αφού παρέμεινε για 30 λεπτά σε ξηραντήρα απαλλαγμένο από υγρασία και σε θερμοκρασία εργαστηρίου (25°C), υπολογίστηκε η επί τοις % κ.β. διαφορά μάζας από το αρχικό βάρος του δείγματος.

Προσδιορισμός τέφρας (ash)

Για τον προσδιορισμό της τέφρας των ξηρών δειγμάτων (105°C), αντιπροσωπευτικά δείγματα κάηκαν σε θερμοκρασία 550°C. Τα δείγματα, αφού παρέμειναν σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας σε ξηραντήρα για 30 λεπτά, ζυγίστηκαν. Τέλος, μέσω της διαφοράς του βάρους του ξηρού δείγματος από το βάρος της τέφρας, υπολογίστηκε η τέφρα (% επί ξηρού δείγματος).

Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Για τον προσδιορισμό των πτητικών στερεών, αντιπροσωπευτικά δείγματα πυρολύθηκαν σε θερμοζυγό TGA-6, της εταιρίας Perkin Elmer στους 900°C με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min.

Τα πτητικά συστατικά % επί ξηρού δείγματος υπολογίζονται από τη διαφορά του βάρους του ξηραμένου δείγματος (110°C) με τελικό βάρος του δείγματος μετά την πυρόλυση (900°C), προς το βάρος του ξηραμένου δείγματος (110°C).

Προσδιορισμός ανώτερης θερμιδικής αξίας

Για τον προσδιορισμό της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης, αντιπροσωπευτικά δείγματα αναλύθηκαν στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων της Μηχανικών Περιβάλλοντος. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε αδιαβατικό θερμιδόμετρο τύπου AC-350 της εταιρίας Leco.

Το θερμιδόμετρο τύπου οβίδας αποτελείται από ειδική οβίδα που είναι κατασκευασμένη από χάλυβα υψηλής θερμικής αγωγιμότητας. Για την έναυση χρησιμοποιείται σύρμα βολφραμίου, του οποίου τα δυο άκρα συνδέονται με πηγή συνεχούς ρεύματος και το υπόλοιπο είναι βυθισμένο στο δείγμα. Η οβίδα ασφαλίζει με περικόχλιο, στο οποίο είναι προσαρμοσμένη μια ανεπίστροφη βαλβίδα. Εξωτερικά της οβίδας έχει προστεθεί απεσταγμένο νερό με σκοπό τον περιορισμό στο ελάχιστο της ανταλλαγής θερμότητας με το περιβάλλον εξαιτίας της μεγάλης θερμοχωρητικότητάς του. Το νερό προστίθεται σε κάδο με χοντρά αδιαβατικά τοιχώματα.

Εξωτερικά του κάδου τοποθετείται δεύτερος μεγαλύτερος κάδος με τοιχώματα όμοια του πρώτου, ώστε να καταστεί αδύνατη η ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον. Στη διάταξη μέτρησης χρησιμοποιείται αναδευτήρας που παίρνει κίνηση από έναν ηλεκτροκινητήρα εναλλασσόμενου ρεύματος, εκτελεί παλινδρομικές κινήσεις και έχει ως στόχο την ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας του νερού εξωτερικά της οβίδας.

Για τη μέτρηση αυτής της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται θερμόμετρο ακρίβειας δεύτερου δεκαδικού ψηφίου. Όλη η διάταξη μέτρησης κλείνει εξωτερικά με ένα καπάκι, στο οποίο είναι στερεωμένος τόσο ο αναδευτήρας όσο και ο ηλεκτροκινητήρας.

Στοιχειακή ανάλυση (Ultimate analysis)

Η στοιχειακή ανάλυση αντιπροσωπευτικών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε ο αυτόματος στοιχειακός αναλυτής Flash 2000 Series, της εταιρίας Thermo Fisher Scientific. Τα μέρη που αποτελούν το στοιχειακό αναλυτή είναι α) αναλυτικός ζυγός τύπου XP6, β) αυτόματος δειγματολήπτης τύπου MAS 200R, γ) στήλη χαλαζία. Η στήλη χαλαζία βρίσκεται σε φούρνο και κατά τη διάρκεια της ανάλυσης η θερμοκρασία φτάνει στους 900°C με σταθερή παροχή ηλίου (He). Η διάταξη είναι συνδεδεμένη με αέριο χρωματογράφο και ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Τα πρότυπα στοιχεία λειτουργίας του στοιχειακού αναλυτή είναι 220 V και 50 Hz. Ο στοιχειακός αναλυτής έχει τη δυνατότητα προσδιορισμού άνθρακα (C), θείου (S), αζώτου (N), υδρογόνου (H), και οξυγόνου (O).

Αρχικά, το αντιπροσωπευτικό δείγμα αφού απαλλάχθηκε από υγρασία, ζυγίστηκε ποσότητα περίπου των 10 mg, και τοποθετήθηκε σε ειδική κάψα (tin) από κασσίτερο. Στη συνέχεια η κάψα με το δείγμα τοποθετήθηκε στο δειγματολήπτη.

Η βασική αρχή λειτουργίας του στοιχειακού αναλυτή βασίζεται στην αρχή της δυναμικής καύσης (dynamic flash combustion) ενός δείγματος με ελεγχόμενη παροχή οξυγόνου. Κατά την έναρξη της ανάλυσης, ενεργοποιείται η παροχή οξυγόνου στη στήλη χαλαζία. Ελάχιστα μετά την έναρξη της ανάλυσης η κάψα κασσίτερου βυθίζεται στη στήλη χαλαζία με αποτέλεσμα το περιβάλλον να είναι ισχυρά οξειδωτικό και κατάλληλο για την πλήρη καύση του δείγματος. Αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι η αντίδραση του κασσίτερου με το οξυγόνο (εξώθερμη αντίδραση-έκλυση θερμοκρασίας) και η αύξηση της θερμοκρασίας στους 1800°C.

Στη θερμοκρασία των 1800°C όλα τα στοιχεία του αντιπροσωπευτικού δείγματος θα περάσουν στην αέρια φάση. Το ήλιο (He), το οποίο χρησιμοποιείται ως μέσο μεταφοράς στη στήλη χαλαζία, ενσωματώνει τα αέρια στοιχεία (C, S, N, H, O) και τα μεταφέρει σε καταλυτική στήλη. Εκεί προκαλείται η αναγωγή των NO_x και SO₃ σε N₂ και SO₂.

Τα τελικά αέρια προϊόντα που προκύπτουν είναι τα N₂, CO₂, H₂O, SO₂ και διαχωρίζονται

στον αέριο χρωματογράφο. Η ανίχνευση των στοιχείων στον αέριο χρωματογράφο γίνεται μέσω ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Ο ανιχνευτής παρέχει ειδικά σήματα τα οποία επεξεργάζονται και μετατρέπονται σε δεδομένα από ειδικό λογισμικό.

Τα αποτελέσματα – δεδομένα που προκύπτουν από το λογισμικό αναφέρονται σε ποσοστά (επί τις %) αζώτου (N), άνθρακα (C), θείου (S) και υδρογόνου (H) στο αντιπροσωπευτικό δείγμα (ποσοστό επί ξηρού). Ο υπολογισμός του οξυγόνου (O) (% επί ξηρού) γίνεται μέσω της διαφοράς από τα στοιχεία που αναφέρθηκαν προηγουμένως και της τέφρας επί ξηρού.

Ο υπολογισμός του οξυγόνου (% επί ξηρού) δίνεται από τη σχέση:

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

Προσδιορισμός χλωρίου (Cl).

Για τον προσδιορισμό του χλωρίου (Cl), αντιπροσωπευτικά δείγματα αναλύθηκαν στην Ερευνητική Μονάδα Τεχνολογιών Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών Αποβλήτων και Αποκατάστασης Εδαφών, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Για να πραγματοποιηθεί η ανάλυση χρησιμοποιήθηκε χρωματόμετρο τύπου Smart 2 της εταιρίας LaMotte της Ερευνητικής Μονάδας.

Αρχικά, τα προς ανάλυση αντιπροσωπευτικά δείγματα διαλυτοποιήθηκαν με προσθήκη νιτρικού οξέος (HNO_3). Η διαδικασία της διαλυτοποίησης είναι απαραίτητη, καθώς το χρωματόμετρο δέχεται μόνο υγρά δείγματα.

Για την παραγωγή υγρών αντιπροσωπευτικών δειγμάτων, διαλυτοποιήθηκε 1g από κάθε αντιπροσωπευτικό δείγμα με HNO_3 , συγκέντρωσης 1N μέχρι το μίγμα να φτάσει τα 50 mL. Τα μίγματα ομογενοποιήθηκαν σε μαγνητικό αναδευτήρα για 90 λεπτά σε θερμοκρασία εργαστηρίου 25°C. Μετά το πέρας των 90 λεπτών, τα δείγματα αφέθηκαν σε ηρεμία και τα μη διαλυτοποιημένα στερεά καθίζαναν. Τα δείγματα, στη συνέχεια διηθήθηκαν και το προϊόν της διήθησης απαλλαγμένο από μη διαλυτοποιημένα αποτέλεσε το αντιπροσωπευτικό υγρό δείγμα. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του χλωρίου έγινε βάση του νόμου Lambert – Beer.

3.3 Ανάλυση Τεφρών

Οι τέφρες που σχηματίστηκαν ως προϊόν της καύσης των δειγμάτων αναλύθηκαν με σκοπό τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας τους σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία. Η ανάλυση των τεφρών πραγματοποιήθηκε με τις μεθόδους της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS) και Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης. Επιπλέον, ο ποσοτικός προσδιορισμός του φωσφόρου έγινε με τη μέθοδο του χρωματομετρικού προσδιορισμού, ενώ με αυτόματο στοιχειακό αναλυτή υπολογίστηκε η περιεκτικότητα της τέφρας σε C, H, N, S, O. Τέλος πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση των τεφρών με τη μέθοδο της Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ (XRD).

3.3.1 Φασματομετρία μάζας, επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS).

Η φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος – Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), είναι ένα είδος πολυστοιχειακής ανάλυσης με μεγάλη ευαισθησία. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στην αλληλεπίδραση των ατόμων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και στην εκπομπή ακτινοβολίας χαρακτηριστικών μηκών κύματος από τα διεγερμένα άτομα[17].

Στη μέθοδο της φασματογραφίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος ένα δείγμα ιονίζεται με συζευγμένο πλάσμα και στη συνέχεια ο φασματογράφος μάζας υπολογίζει και αξιολογεί το σύνολο των φορτισμένων ιόντων. Με αυτό τον τρόπο έχουμε τη δυνατότητα να υπολογίζουμε την περιεκτικότητα σε μέταλλα (Ca, Mg, Fe, Zn και άλλα) και αμέταλλα (C, H, O, N, Cl και άλλα) ενός δείγματος.

Η ανάλυση με την μέθοδο ICP-MS στις τέφρες των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε ο φασματογράφος ICP-MS τύπου 7500 cx με την υποστηρικτική λειτουργία ενός αυτόματου δειγματολήπτη τύπου Auto sampler Series 3000. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας Agilent Technologies και το όριο ανίχνευσης ανάλογα το στοιχείο κυμαίνεται από 0,4 ppb ως 0,34 ppb. Ο φασματογράφος αποτελείται από το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, το σύστημα ατομοποίησης με πλάσμα αργού (Ar), τον αναλυτή μάζας, τον ανιχνευτή ιόντων και τον επεξεργαστή σήματος.

Σύμφωνα με τη μέθοδο EPA 3051a, η διαλυτοποίηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση οξέων και συγκεκριμένα με νιτρικό οξύ. Από κάθε αντιπροσωπευτικό δείγμα ζυγίστηκαν ποσότητες των 0,2 g και αναμείχθηκαν με ποσότητες των 9 mL HNO₃ 69%. Το μείγμα τοποθετήθηκε σε οβίδα και στη συνέχεια σε χωνευτή μικροκυμάτων Multiwave 3000 τύπου, της εταιρίας Anton Paar.

Με την έναρξη της χώνευσης προκαλείται άνοδος της θερμοκρασίας και της πίεσης συνθήκες οι οποίες, σε συνδυασμό με την εκπομπή της ακτινοβολίας των μικροκυμάτων, καθιστούν ταχύτερη τη διεργασία της θερμικής αποσύνθεσης. Η διεργασία είχε ως αποτέλεσμα τη διαλυτοποίηση των βαρέων μετάλλων στο διάλυμα. Στη συνέχεια προστέθηκε NaNO₃ μέχρι τα 45mL και αφέθηκε σε ηρεμία μέχρι την καθίζηση των στερεών. Τέλος, ακολούθησε διήθηση των υγρών δειγμάτων για τη δέσμευση των στερεών και τα υπερκείμενα διαλύματα αναλύθηκαν στο φασματογράφο.

3.3.2 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης

Η μέθοδος της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας του πυριτίου (Si) στα δείγματα των τεφρών. Αρχή της μεθόδου βασίζεται στην αλληλεπίδραση των ατόμων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Ένα δείγμα εκτίθεται σε ηλεκτρική ή θερμική ενέργεια ικανή να προκαλέσει πλήρη εξαέρωση και όσο το δυνατόν πληρέστερη διάσπαση των μορίων (ατομοποίηση). Τα άτομα αυτά έχουν τη δυνατότητα να απορροφούν χαρακτηριστική μονοχρωματική ακτινοβολία [17].

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε φασματογράφος ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometer) – Analyst-100 της εταιρίας Perkin Elmer εφοδιασμένος με κλίβανο γραφίτη τύπου HGA 800. Ο εξοπλισμός του φασματογράφου αποτελείται από την πηγή ακτινοβολίας, το σύστημα ατομοποίησης με φλόγα, το μονοχρωμάτορα, τον ανιχνευτή σήματος και το σύστημα καταγραφής.

Για να πραγματοποιηθεί η ανάλυση απαραίτητη ήταν η διαλυτοποίηση των δειγμάτων. Για τη διαλυτοποίηση κάθε δείγματος, ποσότητα τέφρας 0,1g τοποθετήθηκε σε κάψα λευκόχρυσου και στη συνέχεια προστέθηκε ποσότητα 0,5g συν-τηκτικού μέσου ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ και LiBO_2). Στη συνέχεια οι κάψες λευκόχρυσου τοποθετήθηκαν στον κλίβανο για 20 λεπτά με θερμοκρασία 980°C με αποτέλεσμα τη μετατροπή των δειγμάτων από σκόνη σε υαλώδες τήγμα. Ακολούθησε αραίωση των δειγμάτων σε ποτήρια ζέσεως, προσθήκη HNO_3 και τοποθέτηση των δειγμάτων σε αναταράκτη του εργαστηρίου όπου και διαλυτοποιήθηκαν πλήρως. Τέλος, τα δείγματα αραιώθηκαν με τη χρήση απιονισμένου νερού μέχρι τα 100mL και αναλύθηκαν στο φασματογράφο.

Κατά την είσοδο του κάθε δείγματος στον φασματογράφο, η πηγή της ακτινοβολίας παρείχε κύμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους για το πυρίτιο. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία διήλθε μέσα από τη φλόγα (διαδρομή δείγματος) αλλά και έξω από αυτή (διαδρομή αναφοράς) και στη συνέχεια κατέληξαν στον ανιχνευτή. Στο σημείο της φλόγας ή σημείο ατομοποίησης, το διαλυτοποιημένο δείγμα εξαερώθηκε και παράλληλα τα μόρια και τα άτομα του διεγέρθηκαν απορροφώντας ποσότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

Με αυτό τον τρόπο ο ανιχνευτής σήματος έλαβε δυο σήματα, το σήμα της διαδρομής του δείγματος το οποίο απορρόφησε μέρος της ακτινοβολίας, και το σήμα της διαδρομής αναφοράς. Το σύστημα καταγραφής του εξοπλισμού κατέγραψε τη διαφορά των δυο ακτινοβολιών, επεξεργάστηκε τα δεδομένα και υπολόγισε την συγκέντρωση του πυριτίου σε mg/L. Τέλος, κατά την επεξεργασία των δεδομένων έγινε αναγωγή των αποτελεσμάτων σε ppm (parts per million) και στη συνέχεια υπολογίστηκε η περιεκτικότητα του SiO_2 .

3.3.3 Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός Φωσφόρου

Η μέθοδος του φασματοφωτομετρικός προσδιορισμού του φωσφόρου χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του φωσφόρου (P) στα δείγματα των τεφρών. Αρχή της μεθόδου είναι ο νόμος Lambert–Beer, ο οποίος αναφέρεται στην δυνατότητα των μορίων να απορροφούν μέρος της ακτινοβολίας που τους εκπέμπεται.

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο ορατού υπεριώδους (UV-Visual) τύπου 4000V της εταιρίας Hach. Ο εξοπλισμός του φασματοφωτομέτρου αποτελείται από την πηγή φωτός για παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας, το μονοχρωμάτορα, το δειγματοφορέα και τον ανιχνευτή σήματος ακτινοβολίας.

Για να πραγματοποιηθεί η ανάλυση, απαραίτητη ήταν η διαλυτοποίηση των δειγμάτων σύμφωνα με τη μέθοδο EPA 3051a.

Μετά τη διαλυτοποίηση σε κάθε δείγμα προστέθηκαν :

- 0,5 mL πυκνού θειικού οξέος (HNO_3)
- 1 mL διάλυμα βαναδικού αμμωνίου (NH_4VO_3) πυκνότητας 0,25%
- 10 mL μολυβδαινικού αμμωνίου ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) πυκνότητας 0,5%

Η προσθήκη βαναδικού αμμωνίου και μολυβδαινικού αμμωνίου προκάλεσε την παρασκευή μολυβδοβαναδοφωσφορικού οξέος ως αποτέλεσμα της συμπλοκοποίησης του φωσφόρου.

Τέλος, τα δείγματα αραιώθηκαν με τη χρήση απιονισμένου νερού μέχρι τα 50 mL, αφέθηκαν σε ηρεμία για 10 λεπτά και στη συνέχεια αναλύθηκαν στο φασματοφωτόμετρο.

Αρχικά, η λάμπα δευτέρου και πηγή ακτινοβολίας του φασματοφωτομέτρου ρυθμίστηκε έτσι ώστε να εκπέμπει ακτινοβολία μήκους κύματος 460nm την οποία απορροφά ο φώσφορος. Επιπλέον, παρασκευάστηκε τυφλό δείγμα που περιείχε το σύνολο των αντιδραστηρίων εκτός του φωσφόρου και αποτέλεσε το σημείο μηδέν (0) στην κλίμακα του φασματοφωτομέτρου. Στο σημείο αυτό η ατομική απορρόφηση ορίστηκε ως ίση με το μηδέν. Στη συνέχεια το σύνολο των δειγμάτων αναλύθηκε στο φασματοφωτόμετρο. Η ακτινοβολία που δέχθηκε κάθε δείγμα ανιχνεύθηκε από τον ανιχνευτή σήματος και καταγράφηκε η έντασή της. Η σύγκριση των τιμών της ακτινοβολίας που απορρόφησε κάθε δείγμα, με αυτή του τυφλού δείγματος καταγράφηκε και απεικονίστηκε στην οθόνη του οργάνου. Όσο μεγαλύτερη ήταν η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε P_2O_5 , τόσο μεγαλύτερη ήταν και η ακτινοβολία που απορρόφησαν κατά την ανάλυση.

3.3.4 Ορυκτολογική ανάλυση / Μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction)

Η ορυκτολογική ανάλυση των τεφρών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ. Η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τον εντοπισμό των κρυσταλλικών φάσεων στις τέφρες των δειγμάτων. Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων Χ ερμήνευσε ο W.L. Bragg και αναφέρεται στην ανάκλαση των ακτίνων Χ, όταν αυτές προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία στα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου.

Σύμφωνα με την εξίσωση Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta\mu\theta$$

n : είναι ο ακέραιος αριθμός για τον οποίο η περίθλαση των ακτίνων είναι συμφασική.

λ : είναι το μήκος κύματος των ακτίνων.

θ : είναι η γωνία πρόσπτωσης ή γωνία ανάκλασης των ακτίνων Χ με αναφορά τα κρυσταλλικά επίπεδα.

d : αποστάσεις πλεγματικών επιπέδων

Η γωνία μεταξύ αρχικής και περιθλασμένης δέσμης (2θ) για την οποία η περίθλαση των ακτίνων είναι συμφασική, δίνει την ανάκλαση με τη μέγιστη ένταση και αποκαλείται γωνία Bragg. [12]

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (X-Ray Diffractometer – XRD) τύπου D8 – Advance της εταιρίας Bruker AXS. Ο εξοπλισμός του περιθλασίμετρου αποτελείται από τη μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, τη λυχνία χαλκού (Cu) εκπομπής ακτίνων Χ, τον απαριθμητή ακτίνων Χ με φίλτρο νικελίου και το γωνιόμετρο. Επίσης για την εξαγωγή αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν το λογισμικό DIFFRAC και το πρόγραμμα αξιολόγησης Evaluation, της εταιρίας Bruker AXS. Τέλος, η βάση δεδομένων JCPDS χρησιμοποιήθηκε κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων με σκοπό την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων.

Για να πραγματοποιηθεί η ανάλυση απαραίτητη ήταν η λειοτρίβηση της τέφρας των δειγμάτων σε αχάτη και η τοποθέτηση τους στην κοιλότητα πλαστικού υποδοχέα κατάλληλης μορφής, με επιφάνεια μερικών cm^2 . Η τοποθέτηση έγινε έτσι ώστε η επιφάνεια του δείγματος να είναι λεία και επίπεδη. Επίσης απαραίτητη ήταν η ρύθμιση των παραμέτρων λειτουργίας του οργάνου. Ο D8 – Advance λειτούργησε με τάση στα 35 kV και ένταση 35 mA.

Αρχικά, ο υποδοχέας με το δείγμα τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου. Η θέση του γωνιομέτρου τοποθετήθηκε στο κέντρο του κύκλου που διέγραψε ο απαριθμητής ακτίνων X, με τέτοιο τρόπο ώστε η επιφάνεια του δείγματος να είναι κάθετη ως προς το επίπεδο του κύκλου. Με την έναρξη της ανάλυσης, ο απαριθμητής ακτίνων X περιστρεφόταν με σταθερή γωνιακή ταχύτητα $2\theta/\text{min}$ ενώ το επίπεδο της επιφάνειας του δείγματος περιστρεφόταν με γωνιακή ταχύτητα θ/min . Η αύξηση της γωνιακής ταχύτητας πραγματοποιήθηκε με σταθερή αύξηση $0.02^\circ/\text{s}$ σε εύρος μεταξύ 2 και $70 2\theta^\circ$. Στη συνέχεια το δείγμα δέχτηκε την δέσμη των ακτίνων X, η οποία υπέστη περίθλαση.

Κατά τη διάρκεια της περιστροφής σε όλο το εύρος των ταχυτήτων, ο απαριθμητής κατέγραψε την ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας μόνο των δεσμών που προέκυψαν από συμφασική ανάκλαση, συνεπώς κατέγραψε μόνο ορισμένες γωνίες (2θ). Τέλος χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Bragg για τον προσδιορισμό των αποστάσεων d που χαρακτηρίζουν τα πλεγματικά επίπεδα στα οποία η ακτινοβολία υπέστη ανάκλαση. Με τη χρήση της βάσης δεδομένων JCPDS αλλά και των λογισμικών DIFFRAC και Evaluation έγινε δυνατή η αντιστοίχιση των αποστάσεων d στα κατάλληλες κρυσταλλικές φάσεις, με αποτέλεσμα τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών ενώσεων στο σύνολο των τεφρών.

3.3.5 Υπολογισμός δεικτών επικαθίσεων και επισκωρίωσης

Η συμπεριφορά των τεφρών των δειγμάτων ως προς την τάση επικαθίσεων και επισκωρίωσης υπολογίστηκε με τη χρήση εμπειρικών δεικτών. Οι δείκτες αυτοί, παρά τις ελλείψεις τους λόγω των σύνθετων συνθηκών που επικρατούν στο εσωτερικό ενός κλιβάνου καύσης, χρησιμοποιούνται εκτενώς και παραμένουν ως η πιο αξιόπιστη λύση για το χαρακτηρισμό τεφρών.

Ο δείκτης βασικών/όξινων οξειδίων $R_{b/a}$ είναι ένας αρκετά χρήσιμος δείκτης, αφού τυπικά, η μεγάλη συγκέντρωση σε βασικά οξείδια μειώνει τη θερμοκρασία τήξης, ενώ η μεγάλη συγκέντρωση σε όξινά οξείδια την αυξάνει. Ο δείκτης βασικών/όξινων οξειδίων ορίζεται ως:

$$R_{b/a} = \% (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) / \% (\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$$

Για τιμές $R_{b/a} < 0,5$, η τάση επικαθίσεων είναι μικρή, ενώ όταν $0,5 < R_{b/a} < 1$, η τάση επικαθίσεων είναι μέτρια. Για τιμές $R_{b/a} > 1$, η τάση επικαθίσεων είναι βέβαιη, ενώ για τιμές $R_{b/a} > 2$, ο δείκτης δεν μπορεί να οδηγήσει σε ασφαλή συμπεράσματα χωρίς περισσότερες πληροφορίες.

Η επίδραση των αλκαλίων, στην τάση επικαθίσεων/επισκωριάσεων των τεφρών, είναι πολύ σημαντική διότι έχουν την τάση να μειώνουν τη θερμοκρασία τήξης της τέφρας. Ο δείκτης αλκαλίων AI, εκφράζει την ποσότητα των αλκαλικών οξειδίων στο καύσιμο ανά μονάδα ενέργειας του καυσίμου σε GJ.

$$\text{AI} = \text{kg} (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) / \text{GJ}$$

Όταν οι τιμές του δείκτη αλκαλίων είναι 0,17 - 0,34 kg/GJ, η τάση επικαθίσεων/επισκωριάσεων είναι πιθανή, ενώ για τιμές του δείκτη άνω του 0,34 kg/GJ, η τάση επικαθίσεων/επισκωριάσεων είναι πρακτικά βέβαιη.

Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα

4.1 Χημικός Χαρακτηρισμός Δειγμάτων.

4.1.1 Προσεγγιστική ανάλυση

Από τη προσεγγιστική ανάλυση των δειγμάτων που μελετήθηκαν στον Πίνακα 4.1, παρατηρείται ότι η λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ. (εφεξής ΛΥΜΑΧ) εμφανίζει τα μεγαλύτερα ποσοστά υγρασίας, ενώ οι κληματίδες (εφεξής ΚΛΗ), τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πτητικά και μόνιμο άνθρακα. Τα υψηλότερα επίπεδα τέφρας, σε σχέση με τα υπόλοιπα καύσιμα, παρουσιάζει η λυματολάσπη CF (εφεξής ΛΥΜCF), ενώ τα χαμηλότερα, οι ΚΛΗ. Η υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά των ΚΛΗ, τις καθιστούν καύσιμο με υψηλή αντιδραστικότητα.

Πίνακας 4.1 Προσεγγιστική ανάλυση δειγμάτων (% επί ξηρού).

ΔΕΙΓΜΑ	Υγρασία*	Πτητικά	Μόνιμος Άνθρακας	Τέφρα
Λυματολάσπη CF (ΛΥΜCF)	11,1 (69,5**)	60,9	11,7	27,4
Ζωικά Απόβλητα CF (MBM)	2	58,7	9,3	32
Πυρηνόξυλο (ΠΥΡ)	5,1	74,9	17,6	7,5
Κληματίδες (ΚΛΗ)	6,2	77,9	19,1	3
Στέμφυλα (ΣΤΕ)	7,3	72	13,3	14,7
Λυματολάσπη Ε.Ε.Λ.Χ. (ΛΥΜΑΧ)	16 (75,0**)	63,6	12,8	23,6
Αστικά Στερεά Απορρίμματα (ΑΣΑ)	7 (56,5**)	73,6	0,5	25,9

*αεροξηραθέν

** ως έχει

4.1.2 Στοιχειακή ανάλυση

Από τη στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2, παρατηρείται ότι τα στέμφυλα (εφεξής ΣΤΕ) και το πυρηνόξυλο (εφεξής ΠΥΡ) εμφανίζουν τη μεγαλύτερη τιμή σε ανώτερη θερμογόνο δύναμη. Αυτό οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά, τη χαμηλή περιεκτικότητα σε O₂ και τέφρα αντίστοιχα, και στα υψηλά ποσοστά άνθρακα (C) και υδρογόνου (H).

Στα δείγματα των ζωικών αποβλήτων (εφεξής MBM) και ΛΥΜΑΧ εντοπίστηκε η μεγαλύτερη συγκέντρωση σε άζωτο (N), συνεπώς σε περίπτωση καύσης, οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου αναμένονται αυξημένες. Παρά το γεγονός ότι, τα δείγματα της ΛΥΜΑΧ εμφάνισαν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε θείο (S) και τα δείγματα των αστικών στερεών αποβλήτων (εφεξής ΑΣΑ) τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε χλώριο (Cl), συνολικά οι περιεκτικότητες σε θείο και χλώριο ήταν χαμηλές.

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

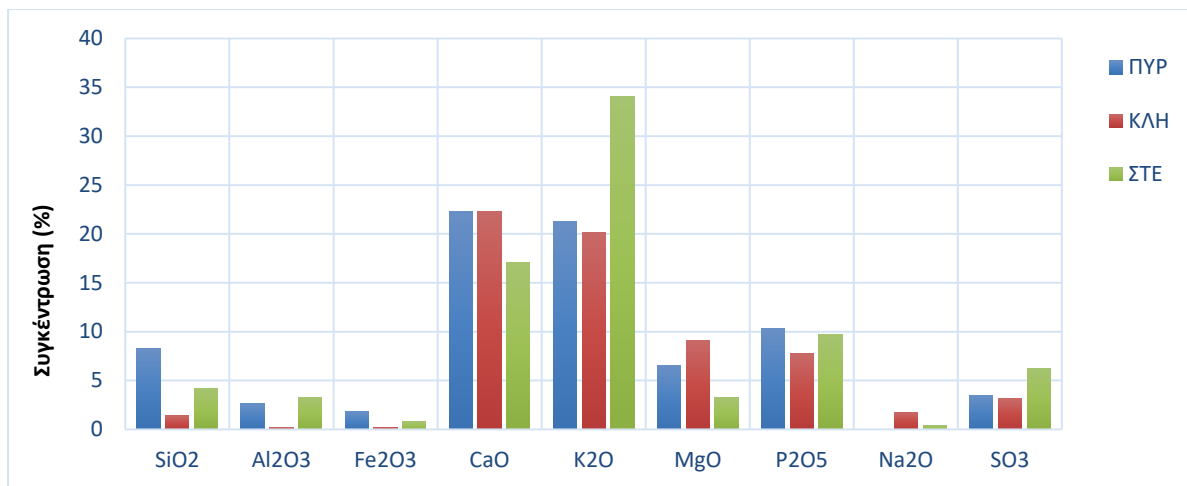
ΔΕΙΓΜΑ	C	H	N	S	O	Cl	Τέφρα (%)	ΑΘΔ* (MJ/kg)
ΛΥΜCF	43,3	6,5	4,3	1,15	17,3	0,08	27,4	18,0
MBM	35,0	5,2	8,7	0,51	18,6	0,01	32,0	15,6
ΠΥΡ	49,3	6,4	1,9	0,33	34,6	0,06	7,5	20,7
ΚΛΗ	46,6	6,3	0,95	0,07	43,1	0,01	3,0	18,7
ΣΤΕ	49,4	6,5	2,6	0,45	26,3	0,01	14,7	20,8
ΛΥΜΑΧ	35,0	6,1	4,5	1,70	28,9	0,01	23,6	14,8
ΑΣΑ	38,7	5,7	1,6	0,31	27,8	0,32	25,9	15,6

*Ανώτερη θερμογόνος δύναμη

4.2 Σύσταση Τέφρας Μεμονωμένων Δειγμάτων

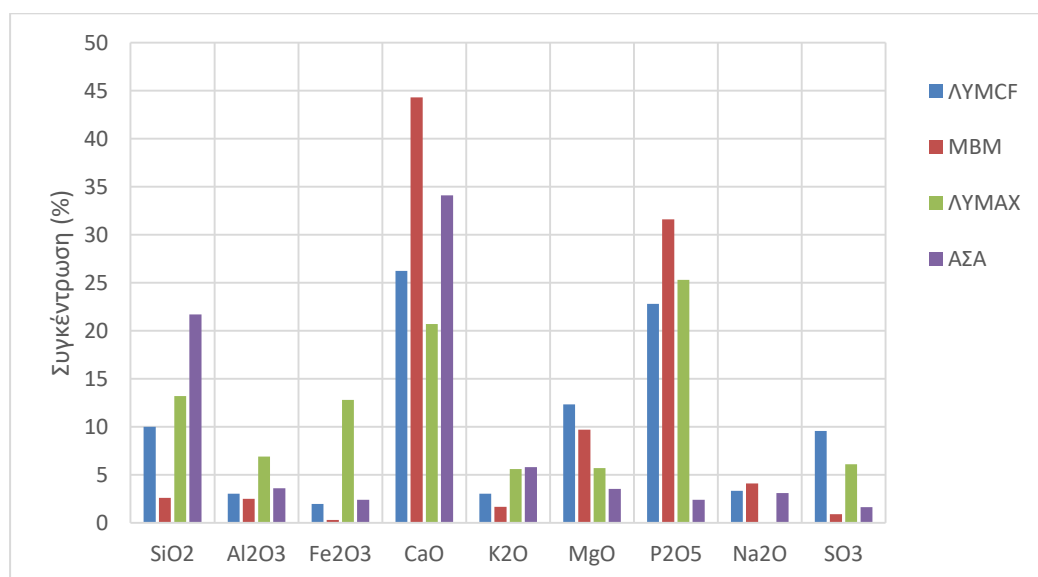
4.2.1 Χημική ανάλυση σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία

Οι συγκεντρώσεις των οξειδίων των βασικών στοιχείων που περιέχονται στην τέφρα των δειγμάτων συγκρίνονται και αποτυπώνονται στο Σχήμα 4.1 και Σχήμα 4.2. Κοινό χαρακτηριστικό των τεφρών είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο, κάλιο και φώσφορο και σε μικρότερο βαθμό η παρουσία πυριτίου και μαγνησίου. Όσον αφορά τις τέφρες φυτικής προέλευσης (ΠΥΡ, ΚΛΗ, ΣΤΕ), η υψηλότερη περιεκτικότητα σε κάλιο εντοπίστηκε στα ΣΤΕ.



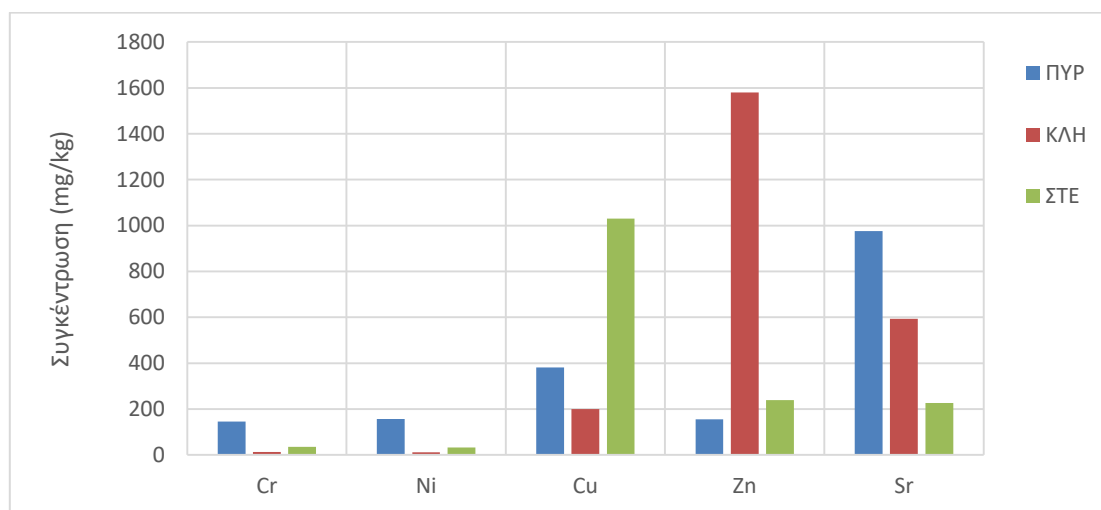
Σχήμα 4.1 Χημική ανάλυση τεφρών αρχικών δειγμάτων σε κύρια οξείδια

Κοινό χαρακτηριστικό των τεφρών των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων (ΛΥΜCF, MBM, ΛΥΜΑΧ, ΑΣΑ), ήταν η υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο, αλλά και φώσφορο, εκτός των ΑΣΑ. Το υψηλότερο ποσοστό συγκέντρωσης σε ασβέστιο και φώσφορο είχε η τέφρα των MBM, λόγω της περιεκτικότητας της σε οστά ζώων. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση σε οξείδια του πυριτίου εντοπίστηκε στην τέφρα των ΑΣΑ και σε μικρότερο βαθμό στη ΛΥΜΑΧ, ενώ εντοπίστηκαν και σχετικά υψηλές ποσότητες θείου στην τέφρα της ΛΥΜCF. Η περιεκτικότητα σε σίδηρο ήταν μικρή στο σύνολο των δειγμάτων, εκτός από την τέφρα της ΛΥΜΑΧ.



Σχήμα 4.2 Χημική ανάλυση τεφρών αρχικών δειγμάτων σε κύρια οξείδια

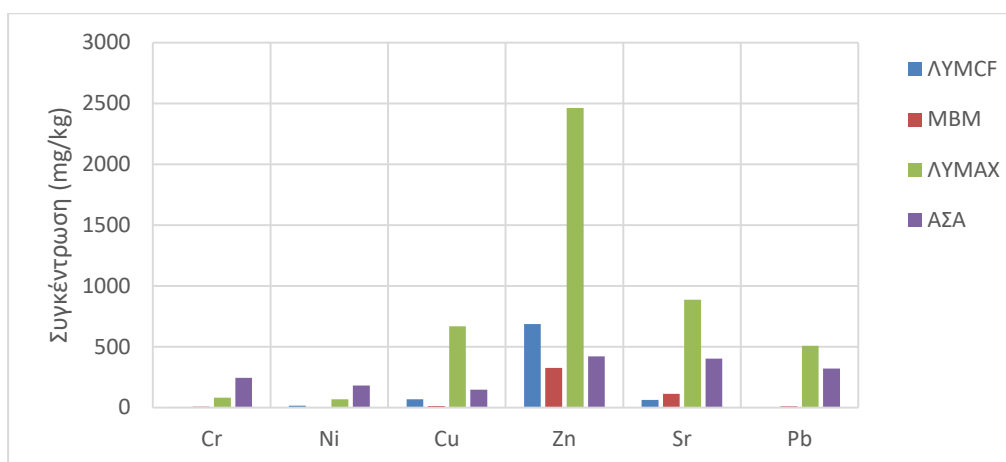
Οι συγκεντρώσεις των πιο σημαντικών ιχνοστοιχείων στις τέφρες των δειγμάτων, σύμφωνα με το φασματογράφο επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με τον οποίο προσδιορίστηκαν, παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.3 και Σχήμα 4.4. Η περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα όπως το As, Hg, Cd, και το Co, δεν αποτυπώνεται στα Σχήματα 4.3 και 4.4, καθώς η συγκέντρωση των επικίνδυνων για το περιβάλλον στοιχείων ήταν σε πολύ χαμηλά επίπεδα και διακυμάνθηκε μεταξύ $<0,4$ ppm και $0,7$ ppm. Γενικά, όλες οι τέφρες των δειγμάτων ήταν πλούσιες σε Cu, Zn και Sr. Όσον αφορά τις τέφρες των καυσίμων φυτικής προέλευσης (ΠΥΡ, ΚΛΗ, ΣΤΕ), η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο και χαλκό εντοπίστηκε στα δείγματα των ΚΛΗ και ΣΤΕ αντίστοιχα. Τέλος, η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε στρόντιο εντοπίστηκε στην τέφρα του ΠΥΡ, και δευτερευόντως στην τέφρα των ΚΛΗ.



Σχήμα 4.3 Χημική ανάλυση τεφρών αρχικών δειγμάτων σε ιχνοστοιχεία

Στις τέφρες των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων, οι υψηλότερες περιεκτικότητες σε ψευδάργυρο, χαλκό, στρόντιο, και μόλυβδο εντοπίστηκαν στα δείγματα της ΛΥΜΑΧ. Όσον αφορά τις περιεκτικότητες των τεφρών σε τοξικά μέταλλα, οι τέφρες των ΑΣΑ είχαν αυξημένες συγκεντρώσεις χρωμίου, ενώ η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μόλυβδο εντοπίστηκε στις τέφρες των ΑΣΑ και ΛΥΜΑΧ.

Συνολικά, τα επίπεδα περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα ήταν αρκετά χαμηλά και χαμηλότερα από το ανώτερο επίπεδο για εδαφική απόθεση, σύμφωνα με τα πρότυπα της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 86/278/EEC. Όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.3 και 4.4, οι υψηλότερες τιμές για Cr ήταν τα 245ppm (ανώτατο όριο 500ppm), για Cu τα 1029ppm (ανώτατο όριο 1750ppm), για Ni τα 182ppm (ανώτατο όριο 400ppm), για Zn τα 2461ppm (ανώτατο όριο 4000ppm) και για Pb τα 508ppm (ανώτατο όριο 1200ppm).



Σχήμα 4.4 Χημική ανάλυση τεφρών αρχικών δειγμάτων σε ιχνοστοιχεία

4.2.2 Εκτίμηση δημιουργίας επικαθίσεων/επισκωρώσεων στους κλιβάνους καύσης.

Ο δείκτης αλκαλίων ΑΙ, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.3, καθιστά βέβαιη την τάση επικαθίσεων/επισκωρώσεων για το σύνολο των δειγμάτων εκτός των ΚΛΗ, όπου η τάση αυτή είναι πιθανή. Το δείγμα των κληματίδων είχε το μικρότερο ποσοστό σε τέφρα (3%) και το μικρότερο δείκτη αλκαλίων ΑΙ, ενώ παρουσίασε και τη μεγαλύτερη τιμή του δείκτη βασικών/όξινων οξειδίων.

Πίνακας 4.3 Τάση επικαθίσεων/επισκωρώσεων τεφρών.

ΔΕΙΓΜΑ	Δείκτης Βασικών/Όξινων Οξειδίων B/A	Δείκτης Αλκαλίων ΑΙ	Τάση Επικαθίσεων / Επισκωρώσεων	Τέφρα (%)
LYMCF	3,58	0,97	βέβαιη	27,4
MBM	11,88	1,18	βέβαιη	32
ΠΥΡ	4,76	0,72	βέβαιη	7,5
ΚΛΗ	32,05	0,35	πιθανή έως βέβαιη	3
ΣΤΕ	7,4	2,43	βέβαιη	14,7
LYMAX	2,22	0,89	βέβαιη	23,6
AΣA	1,93	1,47	βέβαιη	25,9

4.2.3 Ορυκτολογική ανάλυση τεφρών

Τα αποτελέσματα της κατανομής των στοιχείων της τέφρας στις διάφορες ορυκτολογικές φάσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4 (τα ακτινοδιαγράμματα αποτυπώνονται στο παράρτημα). Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα, σε όλες τις τέφρες επικράτησαν ορυκτά με βάση το ασβέστιο, ενώ έντονη παρουσία είχαν ο φώσφορος, το πυρίτιο και ορυκτά βασισμένα στο κάλιο.

Στα δείγματα της ΛΥΜCF, το πυρίτιο απαντάται με τη μορφή χαλαζία, ενώ το ασβέστιο εντοπίζεται σε μεγάλες ποσότητες με τη μορφή του ασβεστίτη, του ανυδρίτη και του μαγνησιούχου γουλτοκίτη. Επιπλέον, ένα μέρος της υψηλής περιεκτικότητας σε φώσφορο εντοπίζεται στη μορφή του ροδολικοΐτη.

Στα δείγματα των ΜΒΜ, παρατηρήθηκαν υψηλά επίπεδα ασβεστίου και φωσφόρου, τα οποία εντοπίστηκαν κυρίως στη μορφή του υδροξυαπατίτη και δευτερευόντως με τη μορφή μαγνησιούχου γουλτοκίτη, αλλά και φωσφορικών αλάτων. Η έντονη παρουσία ασβεστίου και φωσφόρου οφείλεται στη σύσταση του δείγματος, καθώς αποτελούν κύρια συστατικά των οστών.

Στις τέφρες των ΚΛΗ, του ΠΥΡ και των ΣΤΕ, λόγω της φυτικής τους προέλευσης, παρατηρήθηκε υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο, κάλιο και μαγνήσιο. Το ασβέστιο εντοπίστηκε κυρίως υπό τη μορφή φαιρχιλντίτη, και δευτερευόντως υπό τη μορφή ασβεστίτη, υδροξυαπατίτη και δολομίτη. Το κάλιο εντοπίστηκε υπό τη μορφή αρκανίτη και στα τρία καύσιμα, ενώ το μαγνήσιο υπό τη μορφή δολομίτη και περίκλαστου. Η υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο, μαγνήσιο και κάλιο οφείλεται στη χρήση λιπασμάτων, καθώς, τα στοιχεία αυτά αποτελούν κύρια συστατικά τους. Επιπλέον, παρατηρήθηκε υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο κυρίως υπό τη μορφή χαλαζία.

Πίνακας 4.4 Ορυκτολογική ανάλυση τέφρας δειγμάτων

Ορυκτολογικές Φάσεις	ΛΥΜCF	ΜΒΜ	ΠΥΡ	ΚΛΗΜ	ΣΤΕ	ΛΥΜΑΧ	ΑΣΑ
Χαλαζίας SiO_2	++		++		+	++	+++
Ασβεσίτης CaCO_3	+++		++	++	+++	++	+++
Ανυδρίτης CaSO_4	++		+		+	+	+
Οξειδιο ασβεστίου CaO	+					+	
Μαγνησιούχος Γουιλτοκίκης $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$	++	++				+++	
Περίκλαστο MgO			+	+			
Αιματίτης Fe_2O_3	+		+		+	++	
Φαιρχιλντίτης $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	+		+++	++	++		
Ροδολικοίτης FePO_4	++						
Υδροξυαπατίτης $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$		+++	++				+
Φθοροαπατίτης $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} \cdot 94\text{Cl}$				++	+		
Φωσφορικό άλας νατρίου NaCaPO_4		++					
Δολομίτης $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$			++	+	+		
Μικροκλινής KAlSi_3O_8			+		+		+
Δαουνσονίτης $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$			+				
Πορτλαντίτης $\text{Ca}(\text{OH})_2$							+
Συλβίτης KCl		+	+		+		+
Αρκανίτης K_2SO_4			++	++	++		
Αλβίτης $(\text{Na,Ca})(\text{AlSi})_4\text{O}_8$				+			
Αλίτης $\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{Cl}$				+	+		
Στρουβίτης $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$					+		
Γιανσίτης $\text{CaMn}_2\text{Fe}_5\text{Mg}_2\text{Al}_2$ $(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$						+	
Διασωρίτης $\text{AlO}(\text{OH})$						+	
Αφθαλίτης $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$							+
Μοσχοβίτης $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$							+
Τάλκης $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$							+
Μαγνησίτης MgCO_3					+		+

+++ υψηλή ένταση
++ μέτρια ένταση
+ χαμηλή ένταση

Στα δείγματα της ΛΥΜΑΧ εντοπίστηκε υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο υπό τη μορφή ασβεστίτη και μαγνησιούχου γουλιτοκίτη. Επιπλέον, το πυρίτιο παρατηρήθηκε υπό τη μορφή χαλαζία, ενώ ο σίδηρος, υπό τη μορφή γιανσίτη και αιματίτη.

Τα δείγματα της τέφρας των ΑΣΑ είχαν υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο και ασβέστιο υπό τη μορφή του χαλαζία και του ασβεστίτη, αντίστοιχα. Μικρότερες ποσότητες μαγνησίου, φωσφόρου και καλίου εντοπίστηκαν υπό τη μορφή μοσχοβίτη, μαγνησίτη, πορτλαντίτη και μικροκλινή.

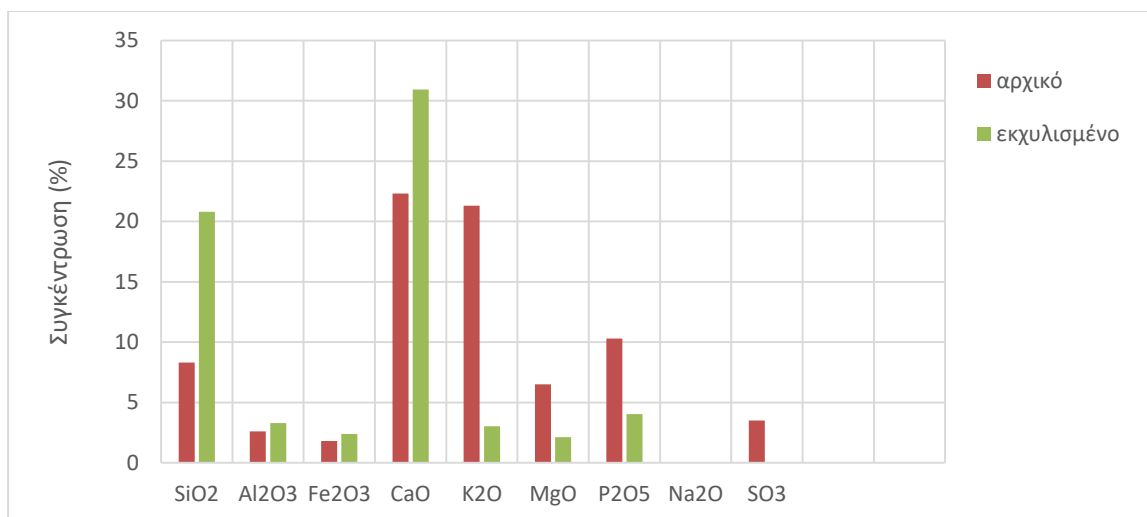
4.3 Σύσταση Τέφρας Εκχυλισμένων Δειγμάτων.

4.3.1 Χημική ανάλυση σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία

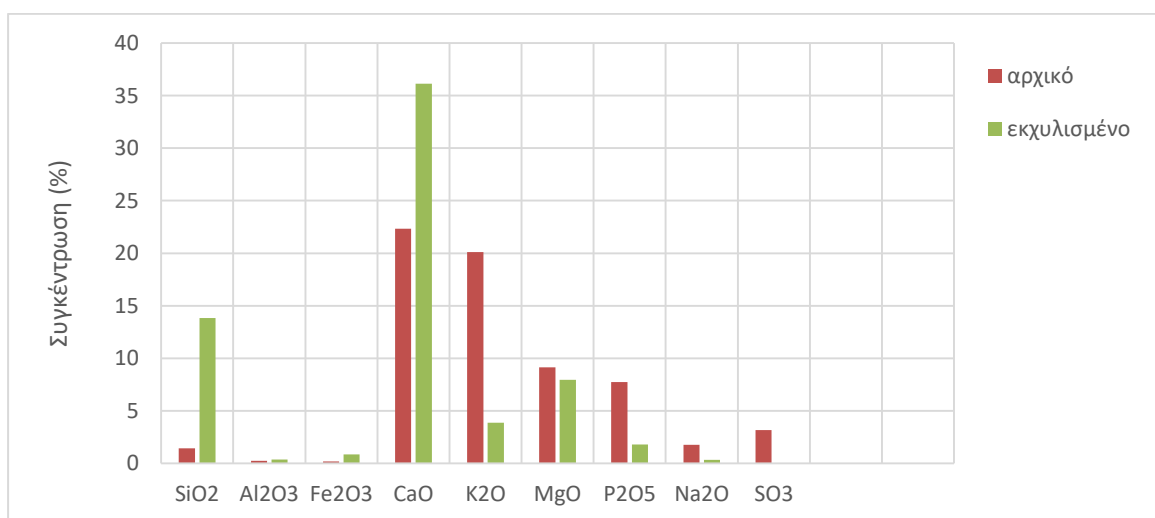
Η επίδραση της εκχύλισης στη συγκέντρωση των βασικών οξειδίων παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.5 (α έως η). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις προβληματικών στοιχείων, όπως το K, Na, P, και S, μειώθηκαν σημαντικά κατά την εκχύλιση, καθώς διαλυτοποιήθηκαν σε μεγάλο βαθμό τα ορυκτά στα οποία απαντώνται.

Η εκχύλιση των δειγμάτων φυτικής προέλευσης (ΠΥΡ, ΚΛΗ, ΣΤΕ), είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης του καλίου, του φωσφόρου και του θείου, λόγω μερικής διαλυτοποίησης των ορυκτών φαιρχιλνίτη, συλβίτη, αρκανίτη, αλίτη, υδροξυαπατίτη, φθοροαπατίτη και ανυδρίτη (Πίνακας 4.4).

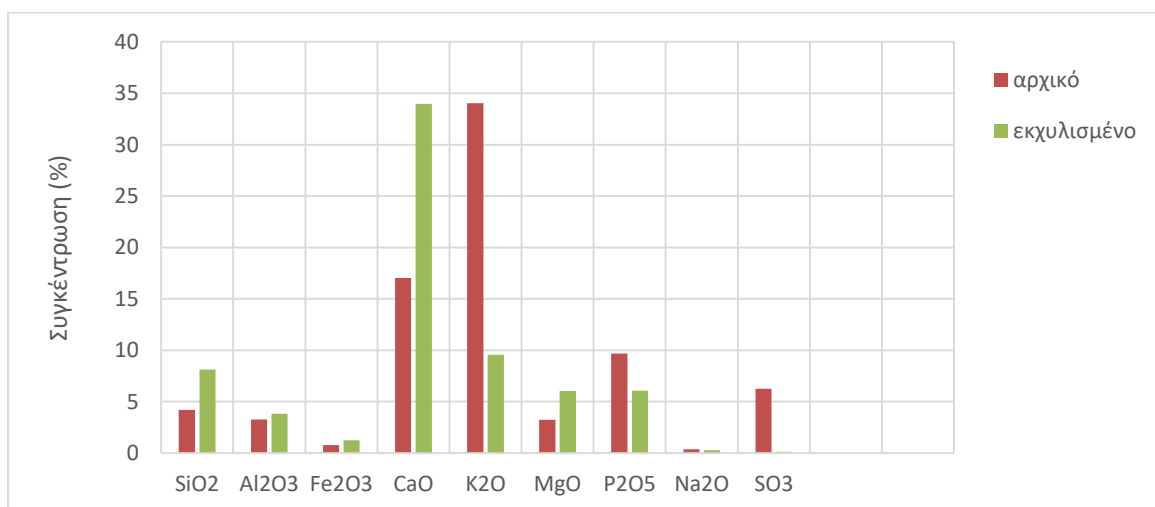
Συγκεκριμένα, στα εκχυλισμένα δείγματα, η μεγαλύτερη μείωση σε K κατά 86% παρατηρήθηκε στο ΠΥΡ. Σημαντικά μειώθηκε η περιεκτικότητα σε φώσφορο, κυρίως στις ΚΛΗ, όπου μειώθηκε κατά 77% και κατά 61% στο ΠΥΡ, ενώ η συγκέντρωση του θείου στα εκχυλισμένα δείγματα ελαχιστοποιήθηκε. Επιπλέον, η μειωμένη παρουσία του νατρίου, στο αρχικό δείγμα των ΚΛΗ, ελαχιστοποιήθηκε κατά την εκχύλιση.



Σχήμα 4.5(α). Χημική ανάλυση τέφρας αρχικού και εκχυλισμένου δείγματος πυρηνόξυλου σε κύρια οξείδια

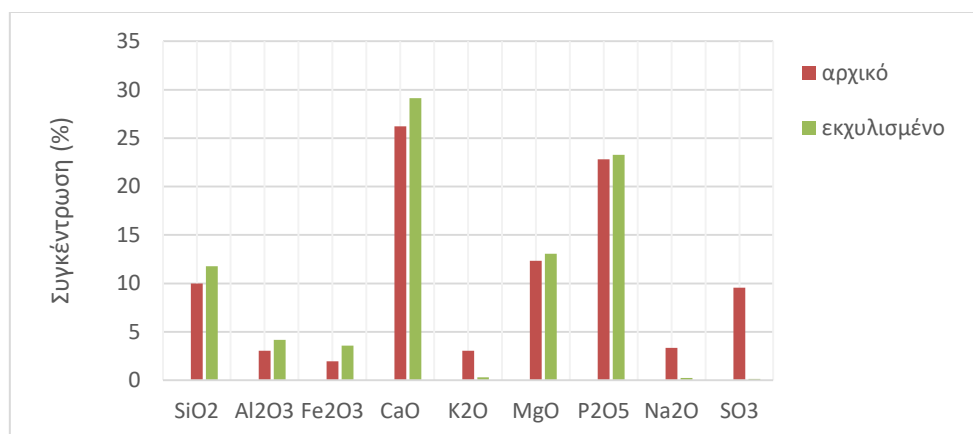


Σχήμα 4.5(β). Χημική ανάλυση τέφρας αρχικού και εκχυλισμένου δείγματος κληματίδων σε κύρια οξείδια



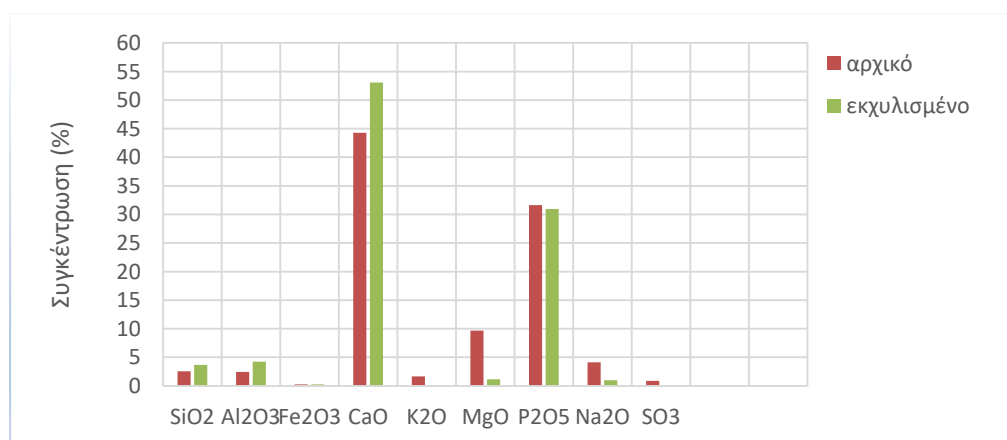
Σχήμα 4.5(γ). Χημική ανάλυση τέφρας αρχικού και εκχυλισμένου δείγματος στέμφυλων σε κύρια οξείδια

Όσον αφορά την επίδραση της εκχύλισης στα δείγματα των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων (ΛΥΜCF, MBM, ΛΥΜΑΧ, ΑΣΑ), παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης κυρίως στα οξείδια του θείου και του καλίου, όπως παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.5 (δ έως η), λόγω της μερικής διαλυτοποίησης των ορυκτών φαιρχιλντίτη, συλβίτη, αφθιταλίτη και ανυδρίτη (Πίνακας 4.4).

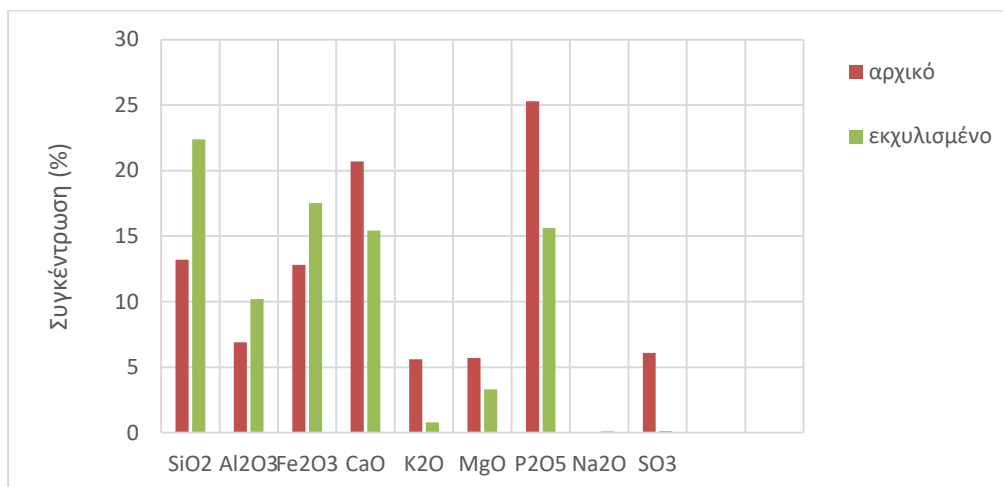


Σχήμα 4.5(δ). Χημική ανάλυση τέφρας αρχικού και εκχυλισμένου δείγματος λυματολάσσης CF σε κύρια οξείδια

Η επίδραση της εκχύλισης, στην συγκέντρωση του φωσφόρου, αποτυπώθηκε έντονα στο δείγμα της ΛΥΜΑΧ, στο οποίο η περιεκτικότητα σε φώσφορο μειώθηκε κατά 38%, πιθανόν λόγω μερικής διαλυτοποίησης του γιανσίτη. Στα δείγματα των MBM και ΑΣΑ, η περιεκτικότητα σε φώσφορο μειώθηκε ελάχιστα, ενώ στο δείγμα της ΛΥΜCF δε διαλυτοποιήθηκαν οι ενώσεις του φωσφόρου.

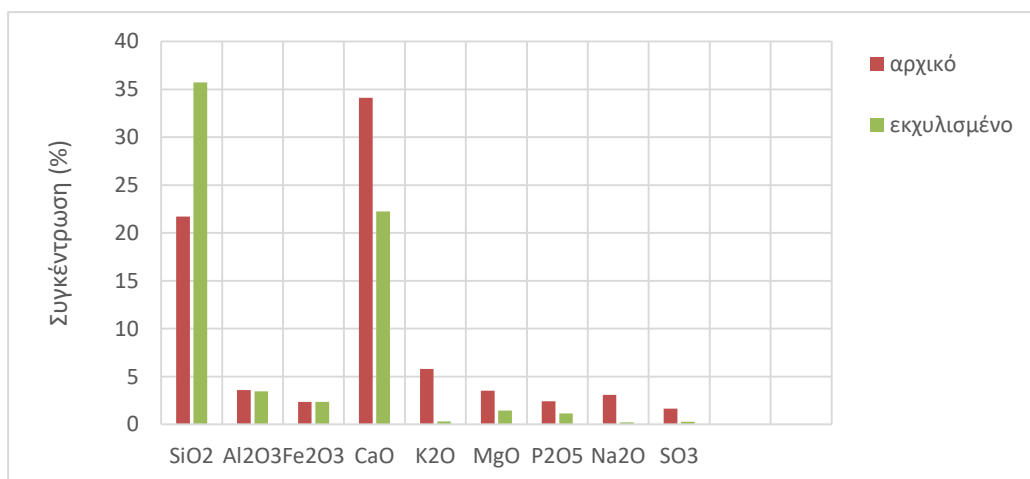


Σχήμα 4.5(ε). Χημική ανάλυση τέφρας αρχικού και εκχυλισμένου δείγματος ζωικών αποβλήτων CF σε κύρια οξείδια



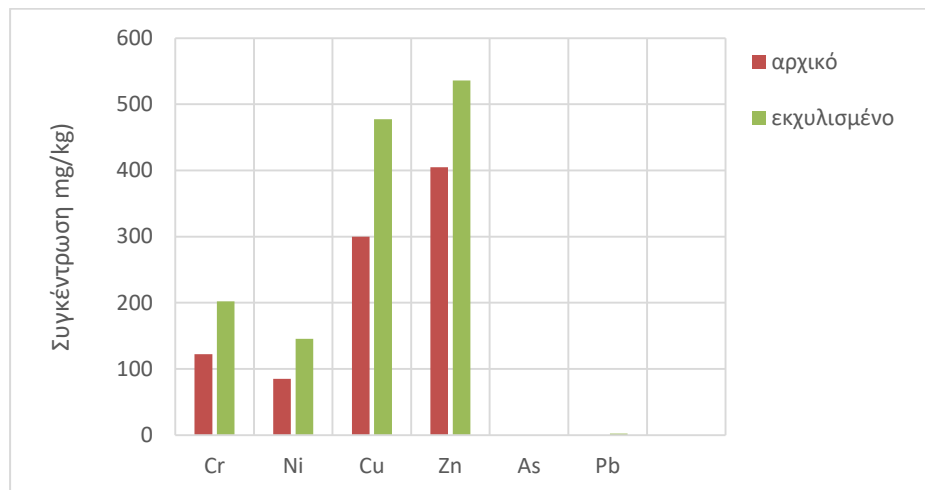
Σχήμα 4.5(ζ). Χημική ανάλυση τέφρας αρχικού και εκχυλισμένου δείγματος **λυματολάσσης Ε.Ε.Λ.Χ** σε κύρια οξείδια

Όπως παρουσιάζεται στα αποτελέσματα, η εκχύλιση δεν είχε επίδραση στη συγκέντρωση του πυριτίου, του αργιλίου και του σιδήρου, λόγω των σταθερών ορυκτολογικών φάσεων στις οποίες εμπεριέχονται. Τέλος, η περιεκτικότητα σε ασβέστιο μειώθηκε σημαντικά στο δείγμα των ΑΣΑ κατά 34% καθώς αυτό ήταν πλούσιο σε υδατοδιαλυτά ανθρακικά ή θειικά άλατα ασβεστίου, ενώ οι ενώσεις ασβεστίου στα δείγματα των ΛΥΜCF και ΜΒΜ δε διαλυτοποιήθηκαν, παρά τη μεγάλη τους συγκέντρωση.

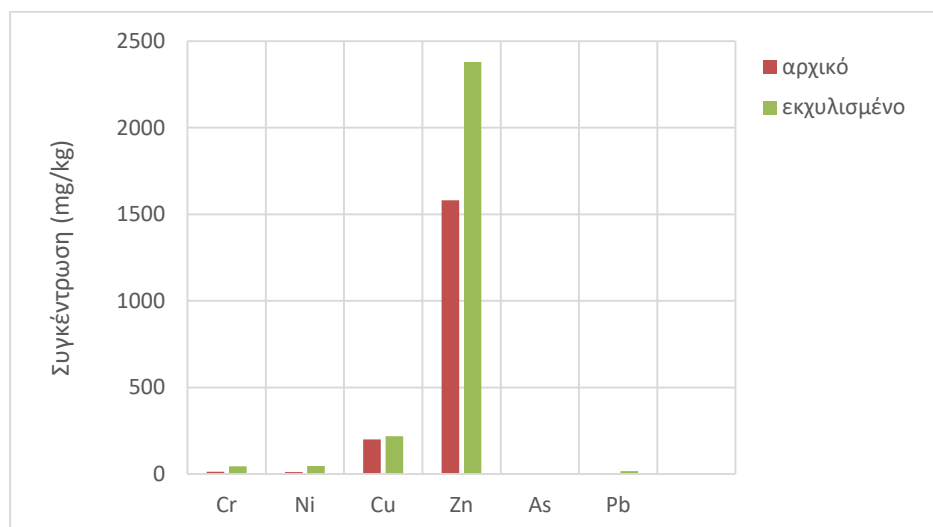


Σχήμα 4.5(η). Χημική ανάλυση τέφρας αρχικού και εκχυλισμένου δείγματος **αστικών στερεών απορριμμάτων** σε κύρια οξείδια

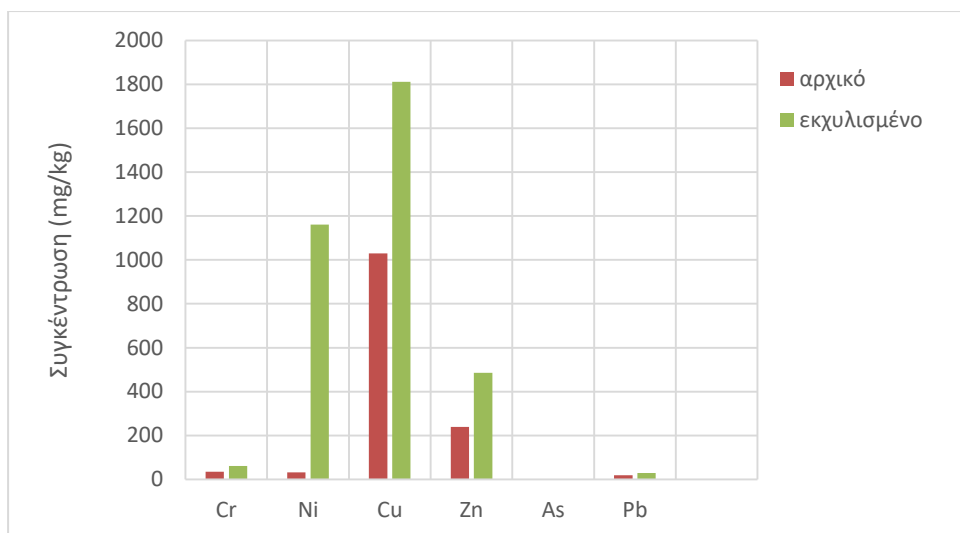
Η επίδραση της εκχύλισης στη συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων των δειγμάτων φυτικής προέλευσης (ΠΥΡ, ΣΤΕ, ΚΛΗ) παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.6(α εως γ). Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων, μετά την εκχύλιση των δειγμάτων, δε μειώθηκε, δηλώνοντας ότι αυτά βρίσκονταν σε σταθερές, μη διαλυτές ορυκτολογικές φάσεις.



Σχήμα 4.6(α). Χημική ανάλυση τέφρας αρχικού και εκχυλισμένου δείγματος πυρηνόξυλου σε ιχνοστοιχεία



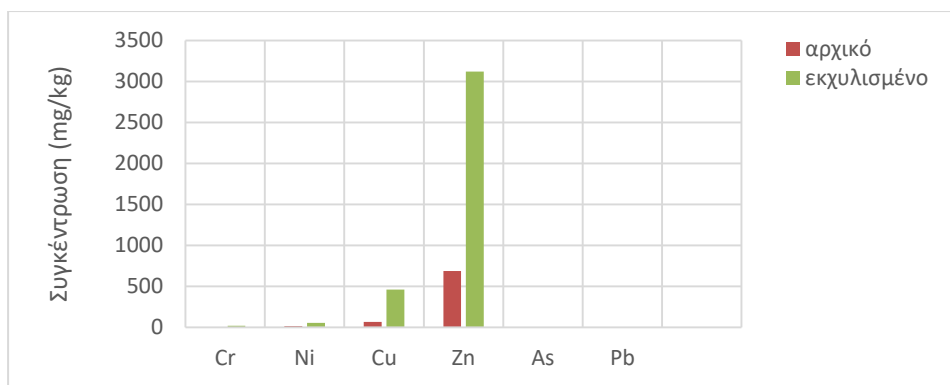
Σχήμα 4.6(β). Χημική ανάλυση τέφρας αρχικού και εκχυλισμένου δείγματος κληματίδων σε ιχνοστοιχεία



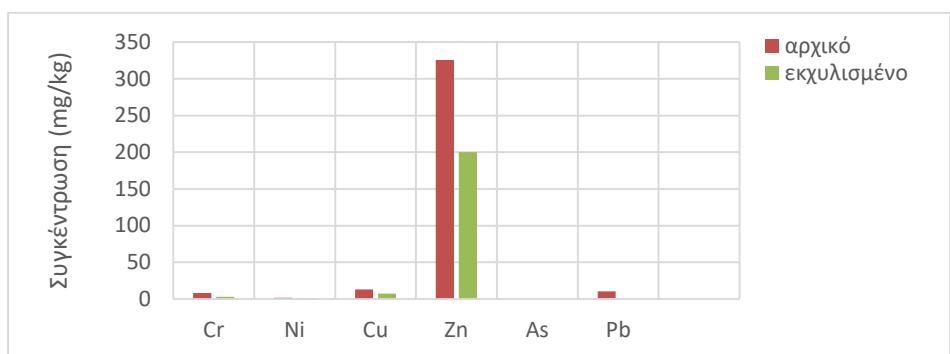
Σχήμα 4.6(γ). Χημική ανάλυση τέφρας αρχικού και εκχυλισμένου δείγματος **στεμψυλών** σε ιχνοστοιχεία

Τα αποτελέσματα της επίδρασης της εκχύλισης στη συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων, των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων (ΛΥΜΑΧ, ΜΒΜ, ΑΣΑ, ΛΥΜCF), παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.6(δ έως η). Χαρακτηριστική είναι, η μείωση της περιεκτικότητας σε ψευδάργυρο στα δείγματα των ΜΒΜ, όπου μειώθηκε κατά 38%, των ΑΣΑ κατά 25%, και της ΛΥΜΑΧ όπου μειώθηκε κατά 28%. Αντιθέτως οι ενώσεις που περιέχουν ψευδάργυρο δε διαλυτοποιήθηκαν στο δείγμα της ΛΥΜCF. Επιπλέον, οι ενώσεις χαλκού όπου εντοπίστηκαν κυρίως στα δείγματα των ΑΣΑ και ΛΥΜΑΧ, διαλυτοποιήθηκαν σε μικρό βαθμό, 15% και 16% αντίστοιχα.

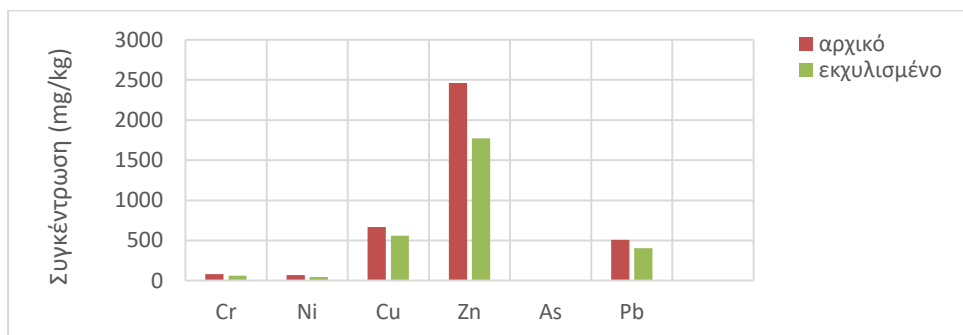
Τέλος, η περιεκτικότητα σε τοξικά μέταλλα, όπως το χρώμιο και ο μόλυβδος, που εντοπίστηκαν στο δείγμα των ΑΣΑ, μειώθηκε σε σημαντικό βαθμό. Συγκεκριμένα το χρώμιο μειώθηκε κατά 25%, ενώ ο μόλυβδος κατά 45%. Σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του μόλυβδου, παρατηρήθηκε και στο δείγμα της ΛΥΜΑΧ, όπου στο εκχυλισμένο δείγμα η συγκέντρωση μειώθηκε κατά 20%. Η μεγαλύτερη εκχυλισιμότητα αυτών των στοιχείων δηλώνει τη σύνδεσή τους με ανθρακικά ή θειικά άλατα ή οργανική ύλη. Τα ιχνοστοιχεία που εντοπίστηκαν στα εκχυλισμένα δείγματα, ήταν κάτω από τα ανώτερα όρια, σύμφωνα με τα πρότυπα της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 86/278/EEC.



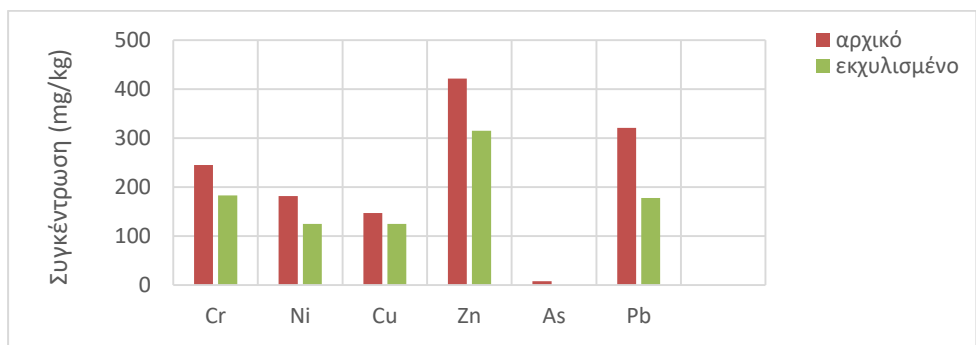
Σχήμα 4.6(δ). Χημική ανάλυση τέφρας αρχικού και εκχυλισμένου δείγματος λυματολάσσης CF σε ιχνοστοιχεία



Σχήμα 4.6(ε). Χημική ανάλυση τέφρας αρχικού και εκχυλισμένου δείγματος ζωικών αποβλήτων CF σε ιχνοστοιχεία



Σχήμα 4.6(ζ). Χημική ανάλυση τέφρας αρχικού και εκχυλισμένου δείγματος λυματολάσσης Ε.Ε.Λ.Χ σε ιχνοστοιχεία



Σχήμα 4.6(η). Χημική ανάλυση τέφρας αρχικού και εκχυλισμένου δείγματος αστικών στερεών απορριμμάτων σε ιχνοστοιχεία

4.3.2 Εκτίμηση δημιουργίας επικαθίσεων/επισκωρώσεων στους κλιβάνους καύσης

Η εκχύλιση των δειγμάτων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.5, μείωσε σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό τέφρας στη περίπτωση του ΠΥΡ και των ΣΤΕ, σε μικρό βαθμό στο δείγμα της ΛΥΜCF, ενώ ελάχιστα στα υπόλοιπα δείγματα. Ο δείκτης αλκαλίων μειώθηκε στα εκχυλισμένα δείγματα και κατέστησε κυρίως ως «μικρή» την τάση επικαθίσεων τους, ενώ η τάση των αρχικών δειγμάτων είχε χαρακτηριστεί ως «βέβαιη».

Πίνακας 4.5 Τάση επικαθίσεων/επισκωρώσεων αρχικών και εκχυλισμένων δειγμάτων.

ΔΕΙΓΜΑ	Τέφρα (%)	Δείκτης Βασικών/Όξινων Οξειδίων B/A	Δείκτης Αλκαλίων ΑΙ	Τάση Επικαθίσεων/Επισκωρώσεων
ΛΥΜCF				
αρχικό	27,4	3,58	0,97	βέβαιη
εκχυλισμένο	21	2,88	0,06	μικρή έως μέτρια
ΜΒΜ				
αρχικό	32	11,88	1,18	βέβαιη
εκχυλισμένο	31,2	6,95	0,18	μικρή έως μέτρια
ΠΥΡ				
αρχικό	7,5	4,76	0,72	βέβαιη
εκχυλισμένο	1,8	1,61	0,03	μικρή
ΚΛΗ				
αρχικό	3	32,05	0,35	πιθανή έως βέβαιη
εκχυλισμένο	2,6	3,45	0,06	μικρή έως μέτρια
ΣΤΕ				
αρχικό	14,7	7,4	2,43	βέβαιη
εκχυλισμένο	3,6	4,26	0,17	μικρή έως μέτρια
ΛΥΜΑΧ				
αρχικό	23,6	2,22	0,89	βέβαιη
εκχυλισμένο	22,8	1,13	0,14	μικρή
ΑΣΑ				
αρχικό	25,9	1,93	1,47	βέβαιη
εκχυλισμένο	22,7	0,67	0,08	μικρή

4.3.3 Ορυκτολογική ανάλυση τέφρας εκχυλισμένων δειγμάτων

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των εκχυλισμένων δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6 (τα ακτινοδιαγράμματα αποτυπώνονται στο παράρτημα). Η σύγκριση γίνεται με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5.

Στο εκχυλισμένο δείγμα της ΛΥΜCF, μειώθηκε η περιεκτικότητα σε θείο, η οποία εμφανιζόταν υπό τη μορφή ανυδρίτη, ενώ μειώθηκε και η περιεκτικότητα σε κάλιο υπό τη μορφή φαιρχιλντίτη. Αντίθετα, ενώσεις του πυριτίου και του ασβεστίου, όπως ο χαλαζίας και ο ασβεστίτης αντίστοιχα, παρέμειναν σταθερές και δε διαλυτοποιήθηκαν.

Η επίδραση της εκχύλισης στο δείγμα των ΜΒΜ, οδήγησε σε μείωση της συγκέντρωσης του νατρίου υπό τη μορφή φωσφορικού άλατος νατρίου. Όσον αφορά το δείγμα του ΠΥΡ, κατά την εκχύλιση διαλυτοποιήθηκαν οι ενώσεις του καλίου που εμφανίζονταν κυρίως υπό τη μορφή φαιρχιλντίτη και αρκανίτη. Επιπλέον, μειώθηκε η συγκέντρωση σε μαγνήσιο υπό τη μορφή δολομίτη, ενώ διαλυτοποιήθηκαν μερικώς ενώσεις του φωσφόρου υπό μορφή υδροξυαπατίτη και ενώσεις του θείου υπό τη μορφή αρκανίτη.

Η εκχύλιση των δειγμάτων ΚΛΗ και ΣΤΕ, είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της περιεκτικότητας σε κάλιο. Οι ενώσεις στις οποίες εντοπίστηκε το κάλιο ήταν ο φαιρχιλντίτης όπου διαλυτοποιήθηκε πλήρως και ο αρκανίτης, όπου παρατηρήθηκε μερική διαλυτοποίηση στο δείγμα των ΣΤΕ και πλήρης στο δείγμα των ΚΛΗ. Η σημαντική μείωση στη συγκέντρωση του φωσφόρου, αποτυπώθηκε κυρίως στη μερική διαλυτοποίηση του φθοροαπατίτη και στα δύο δείγματα, ενώ στο δείγμα των ΣΤΕ παρατηρήθηκε μείωση του φωσφόρου υπό τη μορφή στρουβίτη.

Όσον αφορά το εκχυλισμένο δείγμα της ΛΥΜΑΧ, το πυρίτιο, ο σίδηρος και το αργίλιο εντοπίστηκαν κυρίως σε σταθερές ενώσεις, όπως ο χαλαζίας, ο αιματίτης και ο διασωρίτης αντίστοιχα, και δε διαλυτοποιήθηκαν. Αντίθετα, μειώθηκε η συγκέντρωση του φωσφόρου, όπου αποτυπώθηκε με τη διαλυτοποίηση του γιανσίτη.

Η σύσταση του εκχυλισμένου δείγματος των ΑΣΑ τροποποιήθηκε μερικώς. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε μείωση στη συγκέντρωση του ασβεστίου, κυρίως υπό τη μορφή υδροξυαπατίτη, όπου διαλυτοποιήθηκε πλήρως, και δευτερευόντως υπό τη μορφή πορτλανίτη. Η περιεκτικότητα σε κάλιο υπό τη μορφή συλβίτη μειώθηκε, ενώ μικρή ήταν η μείωση της περιεκτικότητας σε μαγνήσιο και φώσφορο.

Πίνακας 4.6 Ορυκτολογική ανάλυση τέφρας εκχυλισμένων δειγμάτων

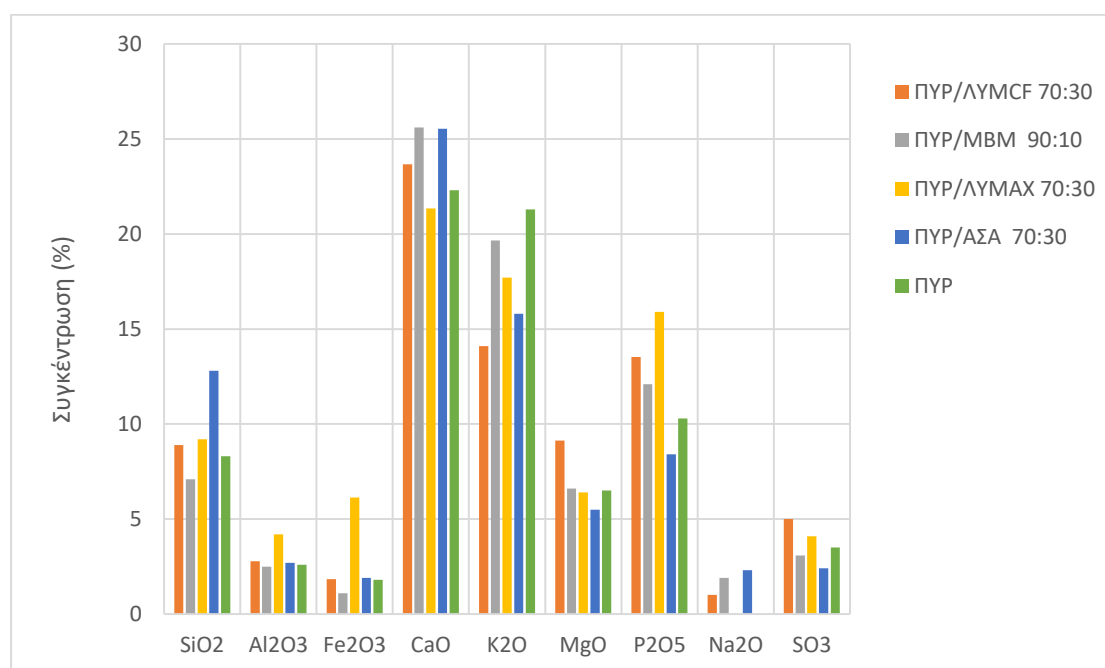
Ορυκτολογικές Φάσεις	ΛΥΜCF	MBM	ΠΥΡ	ΚΛΗ	ΣΤΕ	ΛΥΜΑΧ	ΑΣΑ
Χαλαζίας SiO_2	++		++		++	++	+++
Ασβεστίτης CaCO_3	+++		+++	+++	+++	++	+++
Ανυδρίτης (Γύψος) CaSO_4	+		+		+	+	+
Περίκλαστο MgO			+				
Οξειδίο Ασβεστίου CaO	+					+	
Αιματίτης Fe_2O_3	+		+		+	++	
Υδροξυαπατίτης $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$		+++	+				
Φθοροαπατίτης $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} \cdot 94\text{Cl}$				+	+		
Μαγνησιούχος Γουιλτοκίτης $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$	+	+				+	
Δολομίτης $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$			+	+	+		
Μικροκλινής KAlSi_3O_8			+		+		+
Δαουνσονίτης $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$			+				
Συλβίτης KCl		+	+		+		+
Αρκανίτης K_2SO_4					+		
Αλβίτης $(\text{Na,Ca})(\text{AlSi})_4\text{O}_8$				+			
Μαγνησίτης MgCO_3							+
Διασωρίτης $\text{AlO}(\text{OH})$						+	
Αφθιταλίτης $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$							+
Μοσχοβίτης $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$							+
Τάλκης $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$							+

+++ υψηλή ένταση
 ++ μέτρια ένταση
 + χαμηλή ένταση

4.4 Σύσταση Τέφρας Μειγμάτων

4.4.1 Χημική ανάλυση σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία

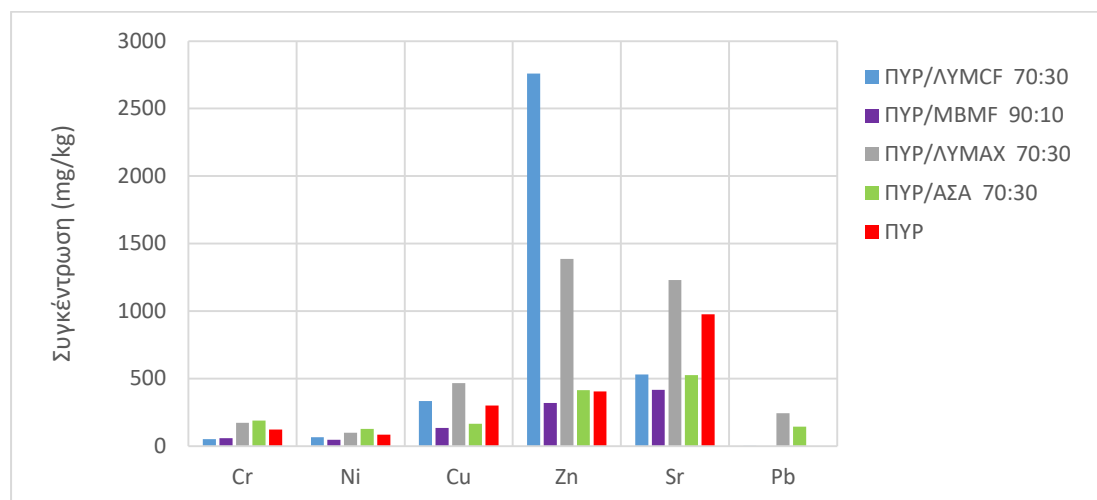
Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης, των μειγμάτων του ΠΥΡ με αστικά και βιομηχανικά απόβλητα (ΛΥΜCF, MBM, ΛΥΜΑΧ, ΑΣΑ), σε κύρια οξείδια παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.7. Κοινό χαρακτηριστικό των μειγμάτων, είναι η υψηλή συγκέντρωση σε ασβέστιο και κάλιο με το μείγμα ΠΥΡ/ΜΒΜ 90:10 να παρουσιάζει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε αυτά τα στοιχεία. Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε πυρίτιο εντοπίστηκε στο μείγμα ΠΥΡ/ΑΣΑ 70:30, ενώ την υψηλότερη συγκέντρωση σε οξείδια του φωσφόρου παρουσίασε η τέφρα του μείγματος ΠΥΡ/ΛΥΜΑΧ 70:30, στην οποία, ο σίδηρος και το αργίλιο είχαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις.



Σχήμα 4.7 Χημική ανάλυση τεφρών μειγμάτων σε κύρια οξείδια

Οι περιεκτικότητες των μειγμάτων σε μαγνήσιο και θείο κυμάνθηκαν στα ίδια επίπεδα, ενώ η περιεκτικότητα σε νάτριο ήταν γενικά χαμηλή. Επιπλέον, παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης του ασβεστίου και του φωσφόρου στα μίγματα, σε σχέση με το αρχικό δείγμα ΠΥΡ. Παράλληλα, στα μίγματα παρατηρήθηκε μείωση του καλίου σε σχέση με τη συγκέντρωση του αρχικού ΠΥΡ.

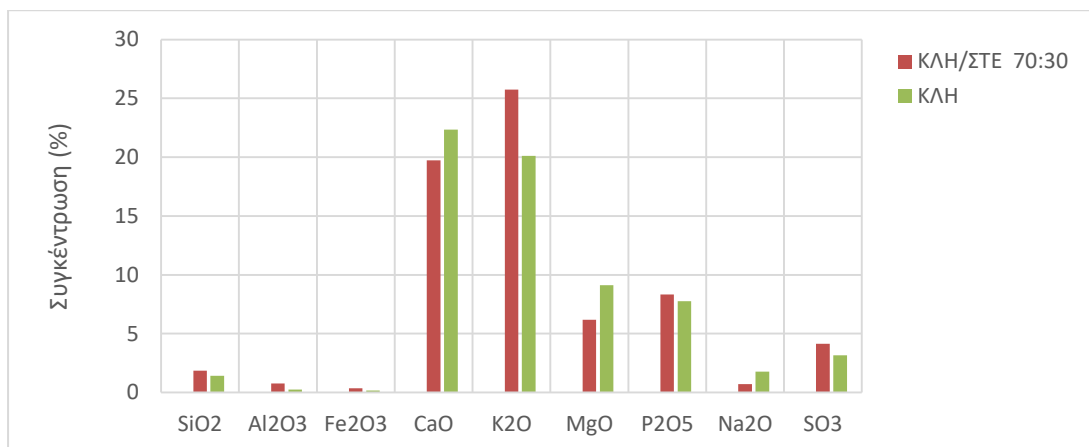
Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των μειγμάτων σε ιχνοστοιχεία παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.8. Όπως φαίνεται, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου είναι ιδιαίτερα υψηλή στο μείγμα ΠΥΡ/ΛΥΜCF 70:30, ενώ υψηλή περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο και στρόντιο παρατηρείται στο μείγμα ΠΥΡ/ΛΥMAX 70:30.



Σχήμα 4.8 Χημική ανάλυση τεφρών μειγμάτων σε ιχνοστοιχεία

Η περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα όπως το αρσενικό και το κοβάλτιο, δεν απεικονίζονται στο Σχήμα 4.8, διότι εντοπίστηκαν σε αμελητέες ποσότητες, ενώ, οι τιμές της συγκέντρωσης του υδράργυρου και του καδμίου ήταν μηδενικές. Επιπλέον, η περιεκτικότητα σε χρώμιο, νικέλιο και μόλυβδο ήταν χαμηλή σε όλα τα μείγματα. Κατά τη σύγκριση των μειγμάτων με το μεμονωμένο ΠΥΡ, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του μόλυβδου και του ψευδάργυρου αυξήθηκε στα μίγματα, ενώ η συγκέντρωση του στρόντιου αυξήθηκε στο μίγμα ΠΥΡ/ΛΥMAX, σε σχέση με το αρχικό ΠΥΡ.

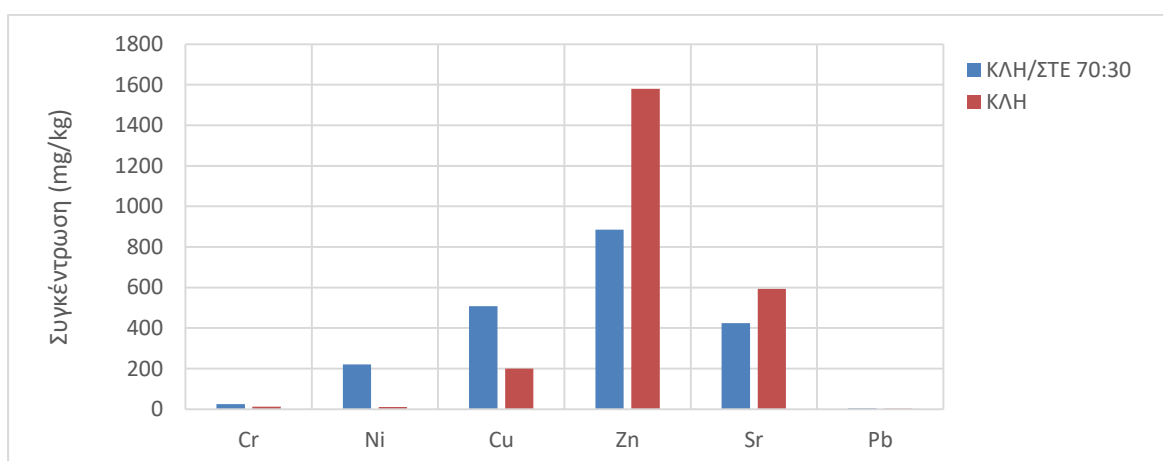
Εκτός των μειγμάτων που παρουσιάστηκαν στα Σχήμα 4.7 και Σχήμα 4.8, πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία σε μείγμα με συστατικά φυτικής προέλευσης ΚΛΗ/ΣΤΕ 70:30. Στο μείγμα ΚΛΗ/ΣΤΕ 70:30, βάση των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.9, εντοπίστηκε υψηλή περιεκτικότητα σε κάλιο και ασβέστιο, ενώ έντονη παρουσία είχαν οξείδια του μαγνησίου του φωσφόρου. Αντιθέτως, χαμηλή ήταν η περιεκτικότητα σε θείο και πυρίτιο, ενώ ο σίδηρος, το αργίλιο και το νάτριο ήταν σε αμελητέα επίπεδα. Με, την προσθήκη ΣΤΕ στο δείγμα των ΚΛΗ, παρατηρείται αύξηση του καλίου και φωσφόρου στο μίγμα, ενώ μειώθηκε η περιεκτικότητα του ασβεστίου και του μαγνησίου σε σχέση με το μεμονωμένο δείγμα ΚΛΗ.



Σχήμα 4.9 Χημική ανάλυση τέφρας μίγματος σε κύρια οξείδια

Όσον αφορά, την περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία και βαρέα μέταλλα, στο μίγμα ΚΛΗ/ΣΤΕ 70:30 εντοπίστηκαν υψηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου. Σχετικά υψηλές ήταν οι συγκεντρώσεις χαλκού και στρόντιου, ενώ ακόμα χαμηλότερη ήταν η περιεκτικότητα σε νικέλιο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.10.

Επιπλέον, οι περιεκτικότητες σε χρώμιο και μόλυβδο ήταν πολύ χαμηλές, ενώ δεν εντοπίστηκαν τα τοξικά στοιχεία αρσενικό, κάδμιο, υδράργυρος και κοβάλτιο. Όσον αφορά τα ιχνοστοιχεία, στο μίγμα παρατηρήθηκε μείωση της περιεκτικότητας σε ψευδάργυρο και στρόντιο και αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό, συγκριτικά με το δείγμα των ΚΛΗ.



Σχήμα 4.10 Χημική ανάλυση τέφρας μίγματος σε ιχνοστοιχεία

4.4.2 Εκτίμηση δημιουργίας επικαθίσεως στους κλιβάνους καύσης

Ο δείκτης αλκαλίων ΑΙ και ο δείκτης βασικών/όξινων οξειδίων Β/Α που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7, καθιστούν βέβαιη την τάση επικαθίσεων/επισκωριώσεων για το σύνολο των μιγμάτων όπως και για το σύνολο των συστατικών τους.

Πίνακας 4.7 Τάση επικαθίσεων/επισκωριώσεων μιγμάτων.

ΔΕΙΓΜΑ	Τέφρα (%)	Δείκτης Βασικών/Όξινων Οξειδίων Β/Α	Δείκτης Αλκαλίων ΑΙ	Τάση Επικαθίσεων/Επισκωριώσεων
ΠΥΡ/ΛΥΜCF 70:30	12,6	4,23	0,95	βέβαιη
ΠΥΡ/ΜΒΜ 90:10	14,4	5,65	1,63	βέβαιη
ΚΛΗΜ/ΣΤΕ 70:30	6,3	19,97	0,86	βέβαιη
ΠΥΡ/ΛΥΜΑΧ 70:30	11,9	3,83	1,1	βέβαιη
ΠΥΡ/ΑΣΑ 70:30	12,5	3,27	1,17	βέβαιη

Όσον αφορά το δείκτη βασικών/όξινων οξειδίων Β/Α, το μίγμα ΚΛΗ/ΣΤΕ 70:30 παρουσίασε τη μεγαλύτερη τιμή, ενώ το μίγμα ΠΥΡ/ΑΣΑ 70:30 τη χαμηλότερη. Τέλος, τη μεγαλύτερη τιμή του δείκτη αλκαλίων ΑΙ παρουσίασε το μίγμα ΠΥΡ/ΜΒΜ 90:10, ενώ τη χαμηλότερη το μίγμα ΚΛΗ/ΣΤΕ 70:30.

4.4.3 Ορυκτολογική ανάλυση τέφρας μιγμάτων.

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης της τέφρας των μειγμάτων, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.8

Πίνακας 4.8 Ορυκτολογική ανάλυση τέφρας μιγμάτων.

Ορυκτολογικές Φάσεις	ΠΥΡ/ΛΥΜCF 70:30	ΠΥΡ/ΜΒΜ 90:10	ΚΛΗ/ΣΤΕ 70:30	ΠΥΡ/ΛΥΜΑΧ 70:30	ΠΥΡ/ΑΣΑ 70:30
Χαλαζίας SiO ₂	++	+	+	++	+++
Ασβεσίτης CaCO ₃	+++	++	++	++	+++
Ανυδρίτης CaSO ₄	++	+	+	+	+
Οξειδίο Ασβεστίου CaO	+				
Μαγνησιούχος Γουλιτοκίκης Ca ₁₈ Mg ₂ H ₂ (PO ₄) ₁₄	+	+		++	
Περίκλαστο MgO	+	+	+	+	+
Αιματίτης Fe ₂ O ₃	+	+	+	++	+
Φαιρχιλνίτης K ₂ Ca(CO ₃) ₂	++	++	++	++	++
Ροδοκκοίτης FePO ₄	+				
Υδροξυαπατίτης Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	++	+++		+	+
Φθοροαπατίτης Ca ₅ (PO ₄) ₃ F.94Cl			++		
Φωσφορικό Άλας Νατρίου NaCaPO ₄		+			
Δολομίτης (CaMg(CO ₃) ₂)	+	+	+	+	+
Μικροκλινής KAlSi ₃ O ₈	+	+	+	+	+
Δαουνσονίτης NaAl(CO ₃)(OH) ₂	+	+		+	+
Συλβίτης KCl	+	+	+	+	+
Αρκανίτης K ₂ SO ₄	++	+	++	+	+
Αλβίτης (Na,Ca)(AlSi) ₄ O ₈			+		
Αλίτης K _{0.4} Na _{0.6} Cl			+		
Στρουβίτης MgNH ₄ PO ₄ (H ₂ O) ₆			+		
Διασωρίτης AlO(OH)				+	
Αφθαλίτης NaK ₃ (SO ₄) ₂					+
Μοσχοβίτης KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂					+
Τάλκης Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂					+
Μαγνησίτης MgCO ₃			+		+

+++ υψηλή ένταση
++ μέτρια ένταση
+ χαμηλή ένταση

Κοινό χαρακτηριστικό των μειγμάτων, είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο, κάλιο και φώσφορο. Το ασβέστιο εμφανίστηκε κυρίως υπό μορφή ασβεστίτη, ανυδρίτη, δολομίτη, υδροξυαπατίτη και φαιρχιλντίτη, ενώ το κάλιο κυρίως υπό τη μορφή φαιρχιλντίτη και αρκανίτη. Ο φώσφορος εντοπίστηκε κυρίως υπό τη μορφή υδροξυαπατίτη και φθοροαπατίτη, ενώ το μαγνήσιο υπό τη μορφή κυρίως δολομίτη, περίκλαστου και μαγνησιούχου γουιλτοκίτη. Στα μείγματα με αστικά και βιομηχανικά απόβλητα, η περιεκτικότητα σε πυρίτιο αποτυπώνεται, κυρίως μέσω του χαλαζία και δευτερευόντως μέσω του μικροκλινή.

Ειδικότερα, στο μείγμα ΠΥΡ/ΑΣΑ 70:30, στο οποίο εντοπίστηκαν και οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις πυριτίου, το πυρίτιο εμφανίστηκε και υπό μορφή μοσχοβίτη και τάλκη. Επιπλέον, η χαμηλή περιεκτικότητα σε αργίλιο εμφανίστηκε υπό μορφή μικροκλινή και δαουνσονίτη και υπό μορφή αλβίτη στο μείγμα ΚΛΗ/ΣΤΕ 70:30. Η χαμηλή συγκέντρωση των ενώσεων του σιδήρου σε όλα τα μείγματα, αποτυπώθηκε κυρίως μέσω του αιματίτη, ενώ το θείο εμφανίστηκε υπό μορφή ανυδρίτη και αρκανίτη. Από τη σύγκριση της ανάλυσης των μεμονωμένων δειγμάτων (Πίνακας 4.4) με την ανάλυση των μιγμάτων (Πίνακας 4.8), προκύπτει ότι σε όλα τα μίγματα, οι ορυκτολογικές φάσεις ήταν ίδιες με αυτές των δυο συστατικών τους.

Κεφάλαιο 5: Σχόλια / Συμπεράσματα

Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων όλων των πειραμάτων και των αναλύσεων προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα.

- Τα δείγματα φυτικής προέλευσης (ΠΥΡ, ΚΛΗ, ΣΤΕ) είχαν συνολικά χαμηλότερα ποσοστά τέφρας 3% – 14,7%, ενώ τα απόβλητα (ΛΥΜCF, ΑΣΑ, ΜΒΜ, ΛΥΜΑΧ) 23,6% - 32%.
- Οι τέφρες όλων των δειγμάτων που αναλύθηκαν, ήταν πλούσιες σε ασβέστιο και φώσφορο και δευτερευόντως σε πυρίτιο και μαγνήσιο. Τα δείγματα ΚΛΗ, ΠΥΡ, ΣΤΕ είχαν υψηλή περιεκτικότητα σε κάλιο, σε αντίθεση με τα ΛΥΜCF, ΑΣΑ, ΜΒΜ και ΛΥΜΑΧ. Το ασβέστιο εντοπίστηκε κυρίως υπό τη μορφή ασβεστίτη και ανυδρίτη σε όλα τα δείγματα, και δευτερευόντως υπό τη μορφή ανθρακικών και φωσφορικών αλάτων. Ο φώσφορος αποτυπώθηκε υπό τη μορφή μαγνησιούχου γουιλτοκίτη και δευτερευόντως υπό τη μορφή υδροξυαπατίτη, ενώ στα δείγματα ΚΛΗ και ΣΤΕ υπό τη μορφή φθοροαπατίτη. Το κάλιο εντοπίστηκε υπό τη μορφή φαιρχιλνίτη και αρκανίτη.
- Το σύνολο των τεφρών ήταν σχετικά πλούσιο σε ιχνοστοιχεία ψευδάργυρου, χαλκού και στροντίου. Η περιεκτικότητα των τεφρών σε τοξικά μέταλλα και στοιχεία επικίνδυνα για το περιβάλλον ήταν χαμηλή και κάτω του ανώτερου επιπέδου για εδαφική απόθεση.
- Η τάση επικαθίσεων/επισκωριώσεων των αρχικών δειγμάτων είναι βέβαιη, εκτός από το δείγμα των ΚΛΗ, στο οποίο είναι πιθανή έως βέβαιη. Αυξημένες επικαθίσεις αναμένονται από την καύση των δειγμάτων ΣΤΕ, ΑΣΑ και ΜΒΜ.
- Η εκχύλιση των αρχικών δειγμάτων με νερό έπαιξε καθοριστικό ρόλο στη μείωση της συγκέντρωσης προβληματικών στοιχείων της τέφρας όπως του καλίου, του νατρίου, του φώσφορου και του θείου, καθώς διαλυτοποιήθηκαν σε σημαντικό βαθμό θειικά, ανθρακικά, φωσφορικά και χλωριούχα άλατα. Η μέγιστη μείωση του καλίου παρατηρήθηκε στο ΛΥΜCF κατά 86%, του φωσφόρου κατά 77% στο ΚΛΗ, του νατρίου κατά 92% στο ΛΥΜCF και του θείου κατά 98% στο ΛΥΜCF.
- Η τάση επικαθίσεων/επισκωριώσεων όλων των εκχυλισμένων δειγμάτων μειώθηκε σε μεγάλο βαθμό, σε σχέση με τα αρχικά δείγματα, και χαρακτηρίστηκε είτε μικρή ή μικρή έως μέτρια.

- Η μίξη των ΛΥMCF, ΛΥMAX, MBM και ΑΣΑ με το ΠΥΡ και η μίξη ΚΛΗ με ΣΤΕ δημιούργησε μίγματα με σύσταση ενδιάμεση των αρχικών δειγμάτων.
- Η περιεκτικότητα των τεφρών των μειγμάτων σε τοξικά μέταλλα και στοιχεία επικίνδυνα για το περιβάλλον ήταν χαμηλή και κάτω του ανωτέρου επιπέδου για εδαφική απόθεση.
- Η τάση επικαθίσεων/επισκωριώσεων των μιγμάτων κυμάνθηκε ανάμεσα σε αυτή των συστατικών του κάθε δείγματος και χαρακτηρίστηκε ως βέβαιη.

Βιβλιογραφία

- [1] Ευρωπαϊκή Επιτροπή, Έκθεση προόδου για την ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές, Βρυξέλλες, 1.2.2017 COM(2017).
- [2] Οδικός Χάρτης 2050 της Ευρωπαϊκής Επιτροπής ('Energy road map 2050') (COM(2011) 885 15 Δεκεμβρίου 2011).
- [3] Πανόπουλος Κυριάκος, «Ολοκληρωμένος Σχεδιασμός Θερμοχημικών Διεργασιών Ενεργειακής Αξιοποίησης Βιομάζας», Διδακτορική Διατριβή. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, 2005.
- [4] Αλεξάνδρα Κατσίρη, παρουσίαση για το μάθημα «Εισαγωγή στην Ενεργειακή Τεχνολογία» - Ενέργεια από βιομάζα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, 2011.
- [5] Τρικουβέρτης Μ, «Μελέτη για την ενεργειακή αξιοποίηση κληματίδων μέσω καύσης σε ρευστοποιημένη κλίνη – Παραμετρική αξιοποίηση εκπομπών», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, 2016.
- [6] Σφακιωτάκης Σ, «Μελέτη για την αξιοποίηση των στερεών αγροτικών, αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων της Κρήτης για παραγωγή ενέργειας: θερμικές και κινητικές αναλύσεις», Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, 2016.
- [7] Βάμβουκα Δέσποινα, Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον, Εκδόσεις Τζιολα, 2009.
- [8] Κοτρωνάκης Μανώλης, «Αξιοποίηση Υπολειμμάτων Εσπεριδοειδών για Παραγωγή Ενέργειας», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης 2012.
- [9] Βάμβουκα Δέσποινα, Αντιρυπογόνος χρήση γαιανθράκων – Τεχνολογίες χαμηλής τάξης, Εκδόσεις Ίων, 2002.

[10] Σιούλας Κ, Βιοαέριο στην Ελλάδα, Έκδοση του Κέντρου Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας και εξοικονόμησης Ενέργειας [Κ.Α.Π.Ε] , 2008.

[11] Ν.3468/2006, Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας και Συμπαράγωγή Ηλεκτρισμού και Θερμότητας Υψηλής Απόδοσης και λοιπές διατάξεις (ΦΕΚ.Α' 129).

[12] Κωστάκης Γ, Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά, 1999.

[17] Θ.Π. Χατζηγιάννου, Μ.Α. Κουππαρη, « Ενόργανη Ανάλυση», εκδόσεις Μαυρομμάτη, Αθήνα 1997

Διαδικτυακές πηγές

[13] Eurostat <https://ec.europa.eu/eurostat/statistics>

[14] Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας http://www.cres.gr/cres/pages/xrisima/xrisima_ekdoseis.html

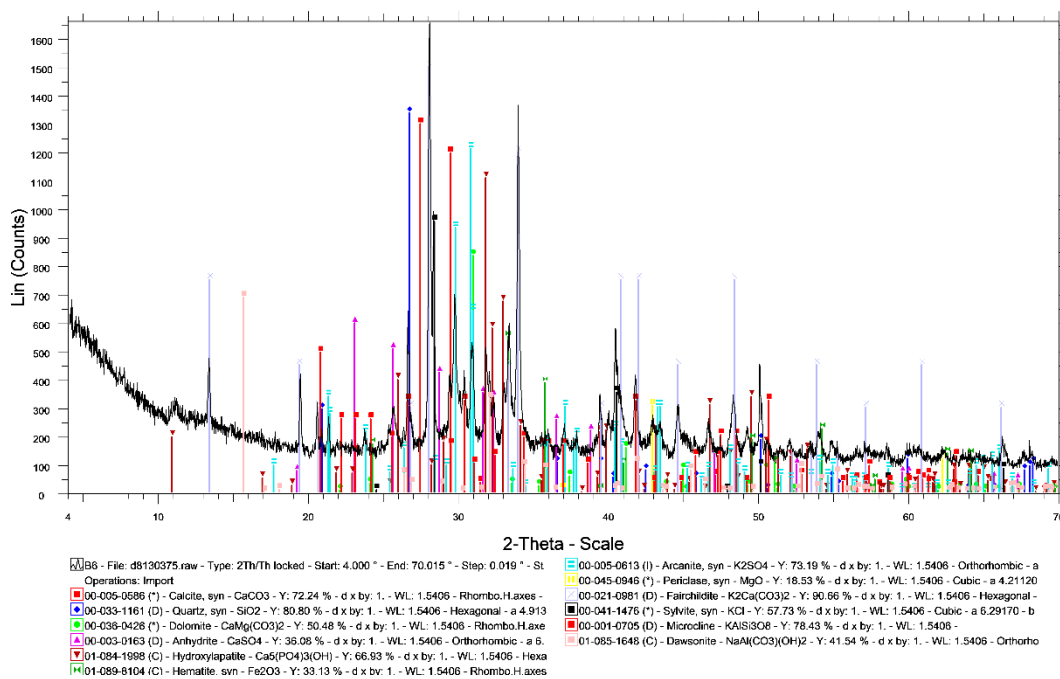
[15] Ευρωπαϊκή Ένωση https://ec.europa.eu/info/energy-climate-change-environment_el

[16] FAO, 2002, Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAOSTAT database, www.fao.org.

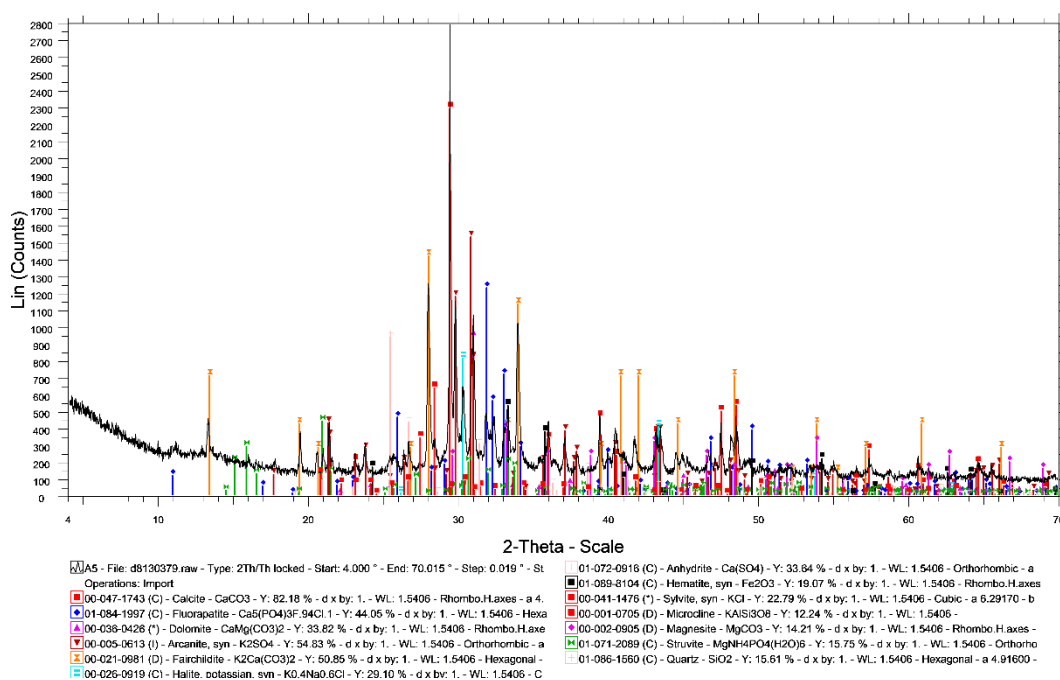
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΦΑΣΕΩΝ (XRD) ΑΡΧΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ, ΕΚΧΥΛΙΣΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ

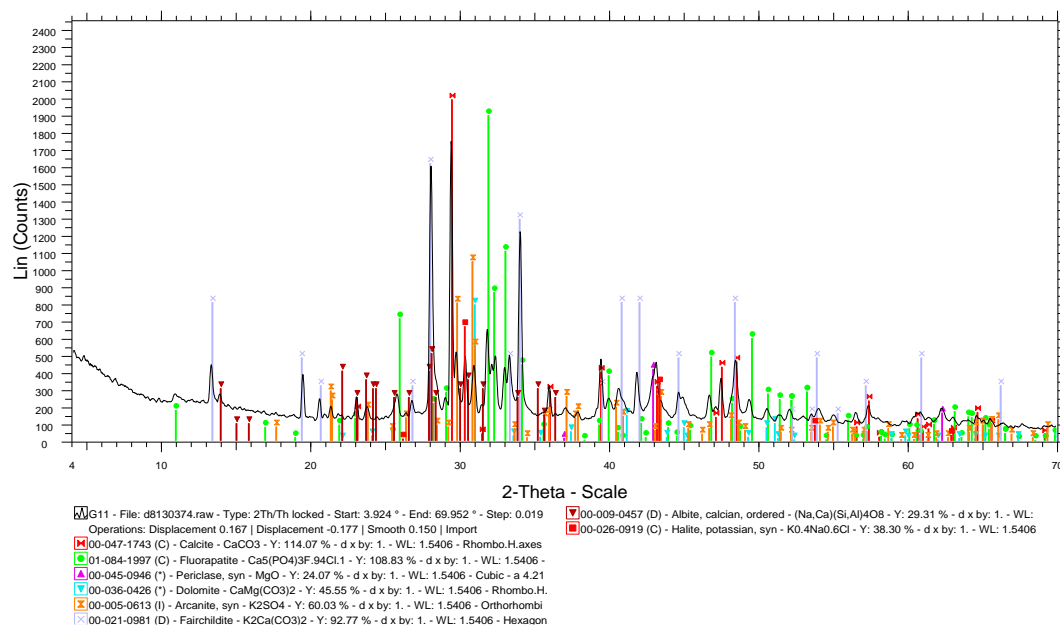
Σχήμα N.1 Διαγράμματα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος πυρηνόξυλου (ΠΥΡ) σε θερμοκρασία 550°C.



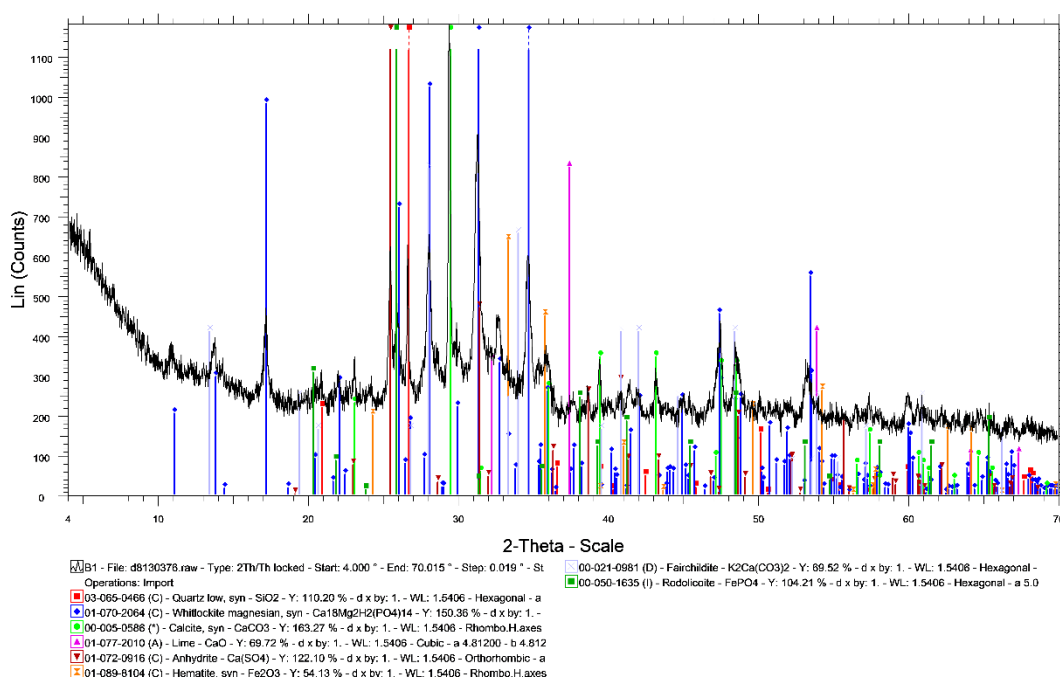
Σχήμα N.2 Διαγράμματα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος στέμφυλων (ΣΤΕ) σε θερμοκρασία 550°C.



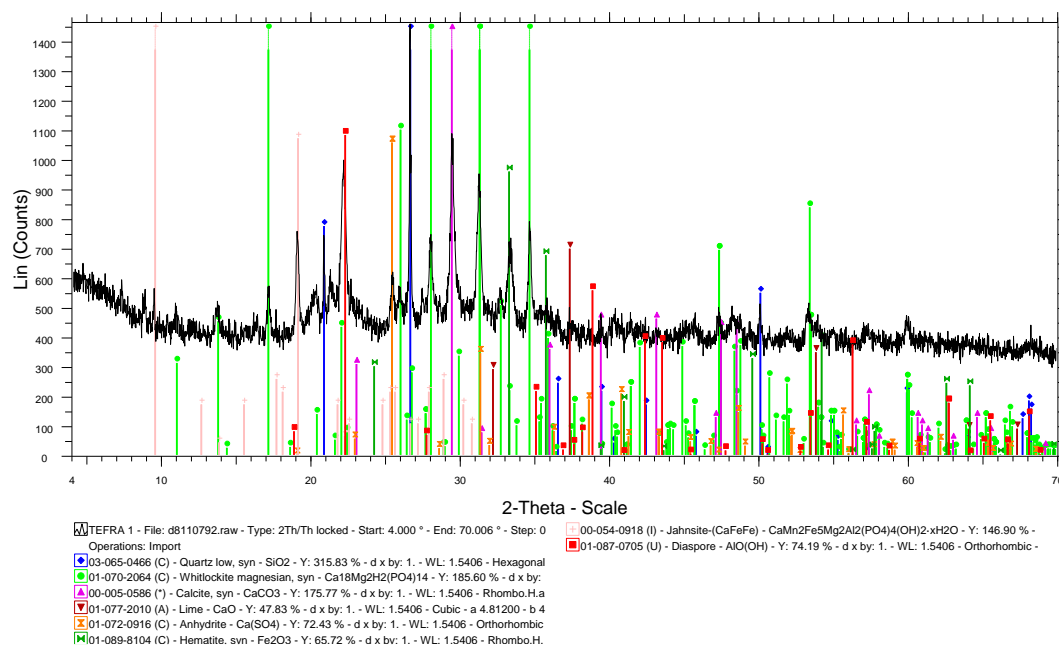
Σχήμα N.3 Διαγράμματα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος κληματίδων (ΚΛΗ) σε θερμοκρασία 550°C.



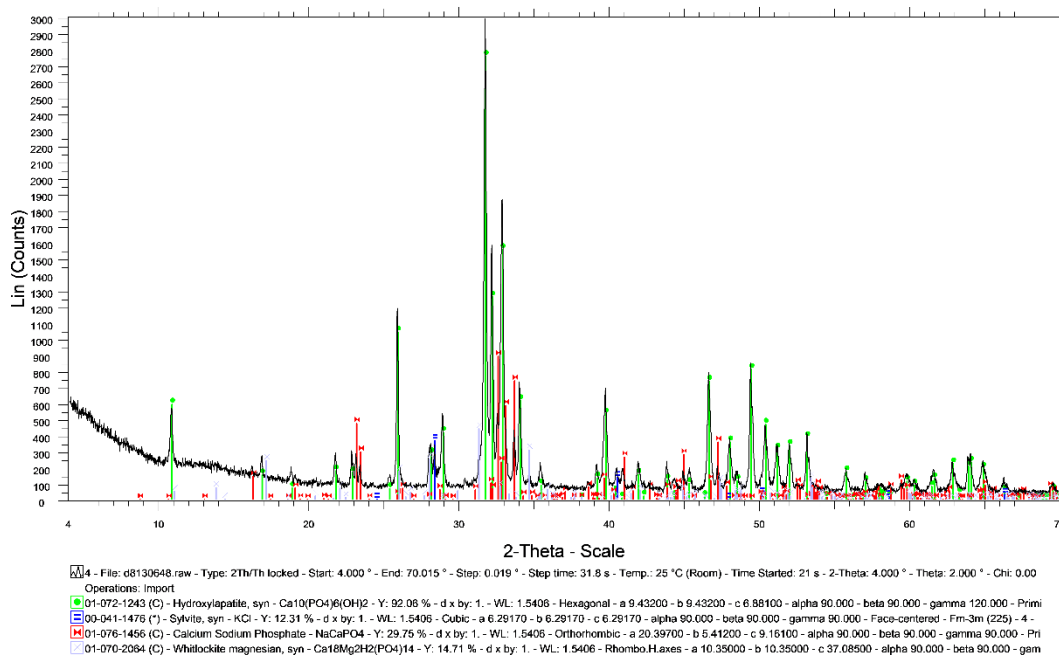
Σχήμα N.4 Διαγράμματα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος λυματολάσσης CF (ΛΥΜCF) σε θερμοκρασία 550°C.



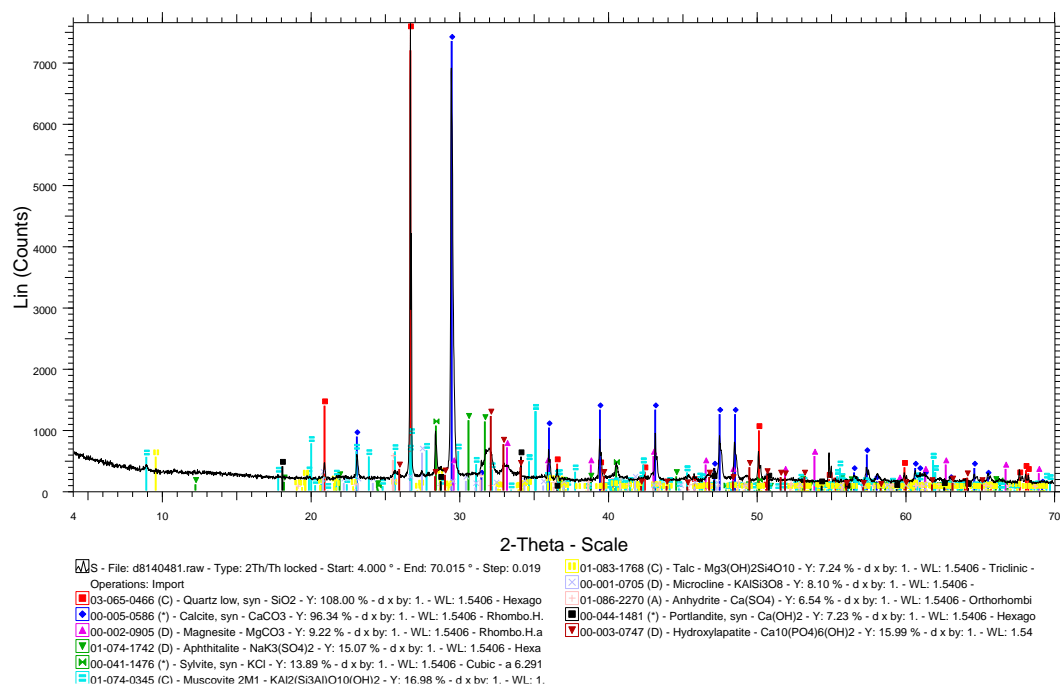
Σχήμα N.5 Διαγράμματα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος λυματολάσσης Ε.Ε.Λ.Χ (ΛΥΜΑΧ) σε θερμοκρασία 550°C.



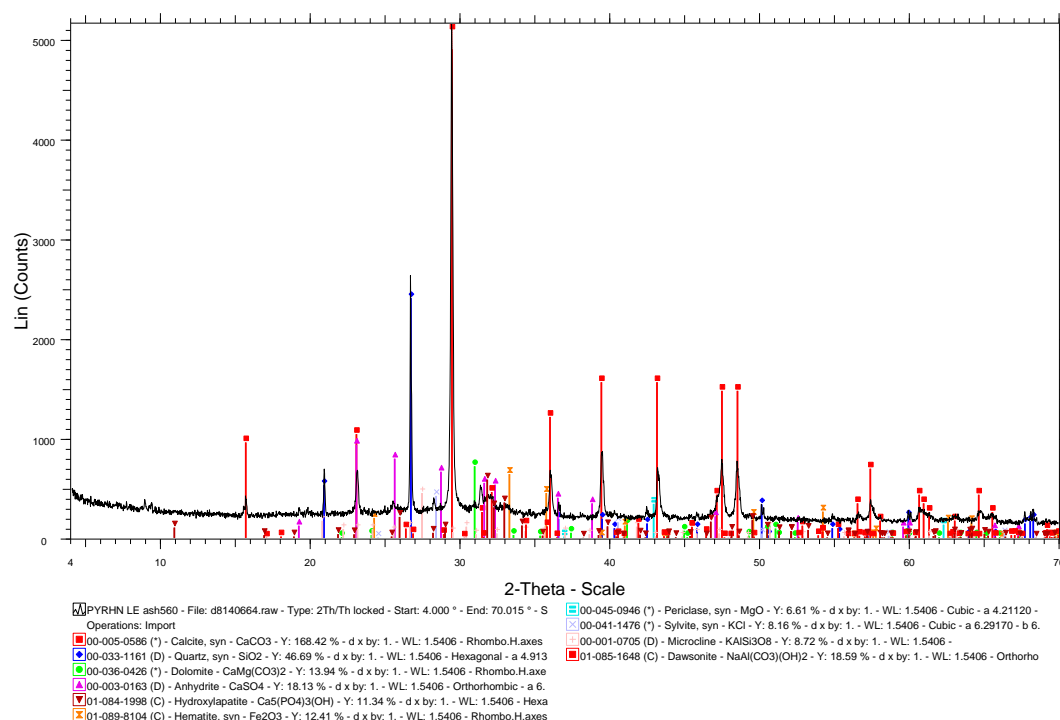
Σχήμα N.6 Διαγράμματα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος κρεατάλευρων CF (MBM) σε θερμοκρασία 550°C.



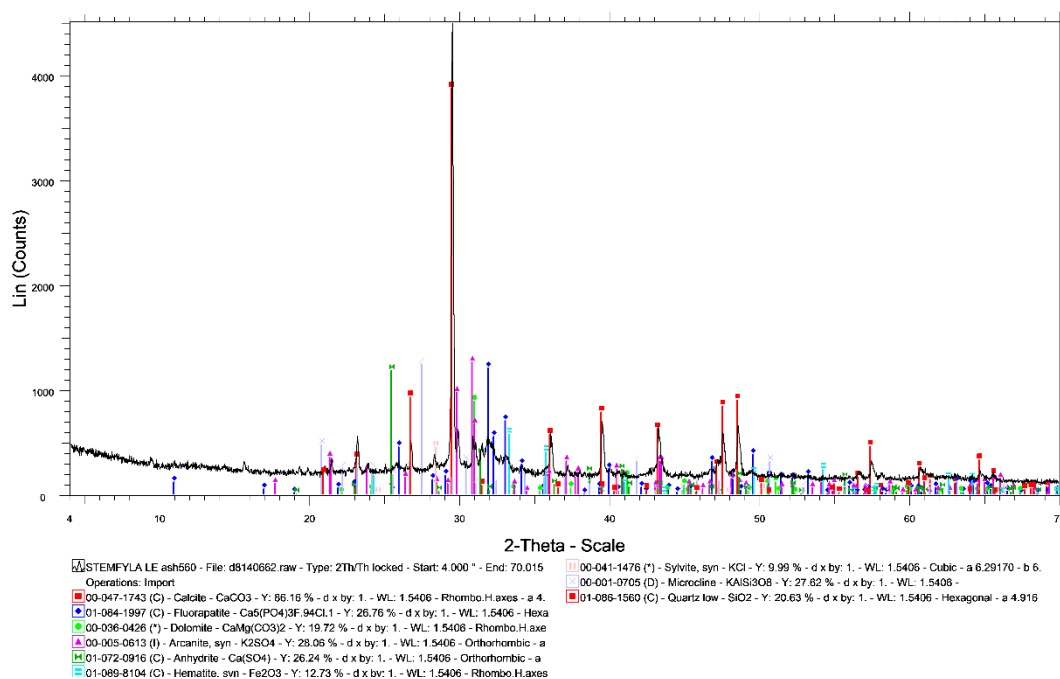
Σχήμα N.7 Διαγράμματα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος αστικών στερεών απορριμμάτων (ΑΣΑ) σε θερμοκρασία 550°C.



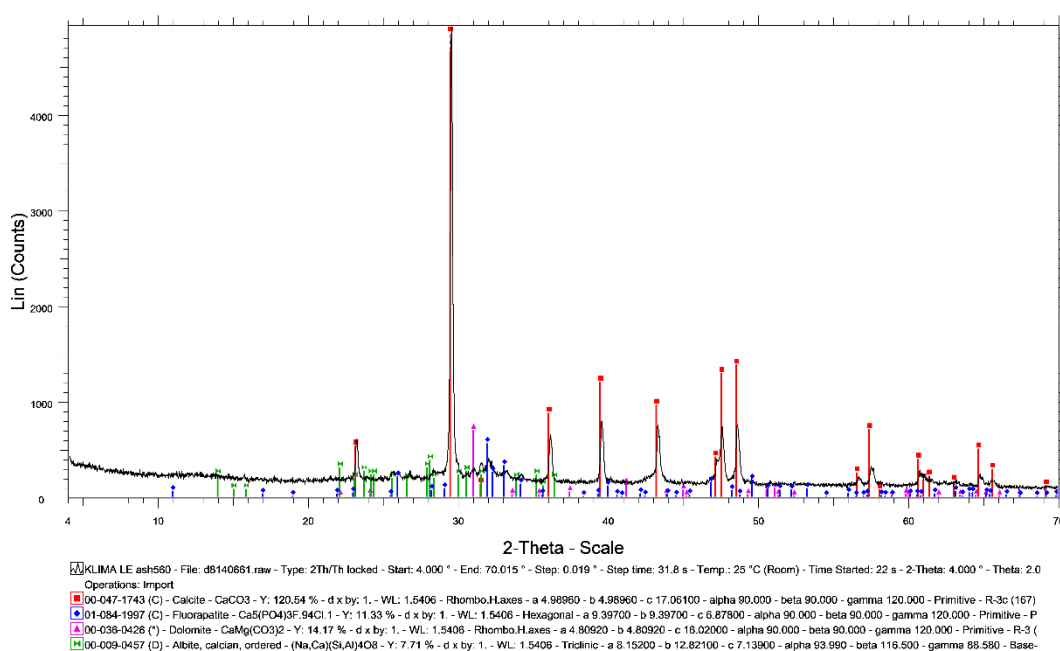
Σχήμα N.8 Διαγράμματα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του εκχυλισμένου δείγματος πυρηνόξυλου (ΠΥΡ) σε θερμοκρασία 550°C.



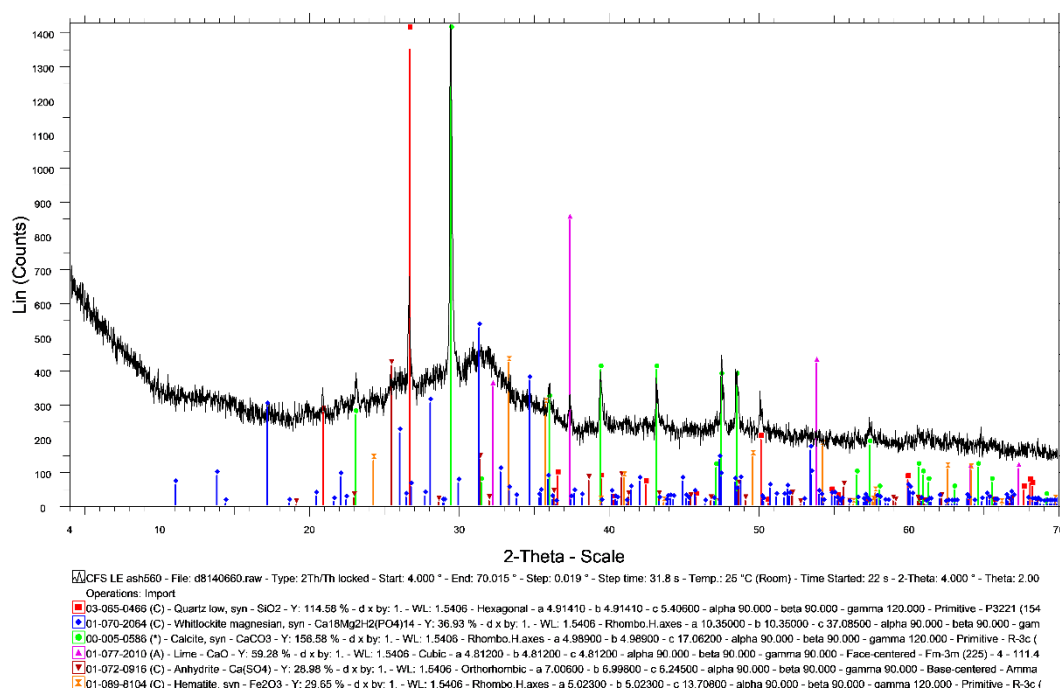
Σχήμα N.9 Διαγράμματα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του εκχυλισμένου δείγματος στέμφυλων (ΣΤΕ) σε θερμοκρασία 550°C.



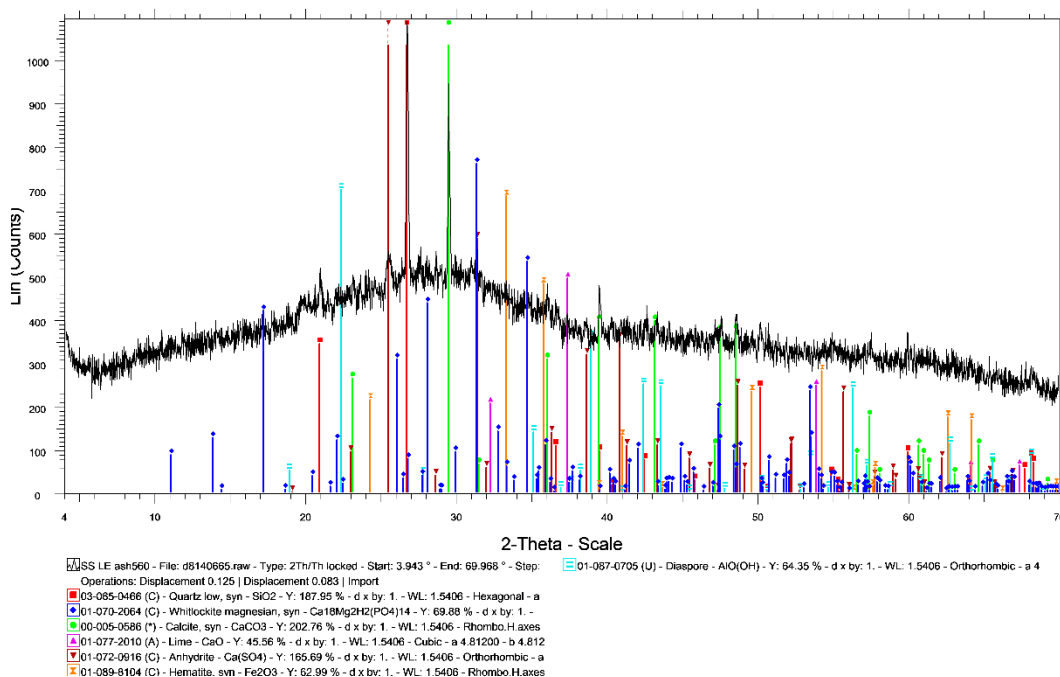
Σχήμα N.10 Διαγράμματα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του εκχυλισμένου δείγματος κληματίδων (ΚΛΗ) σε θερμοκρασία 550°C.



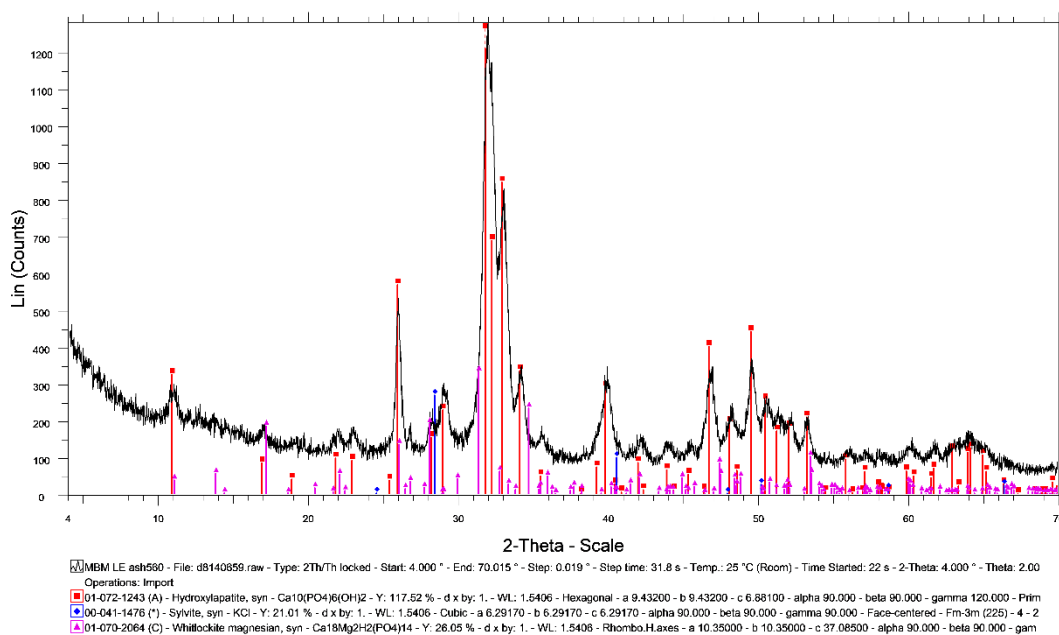
Σχήμα N.11 Διαγράμματα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του εκχυλισμένου δείγματος λυματολάσσης CF (ΛΥΜCF) σε θερμοκρασία 550°C.



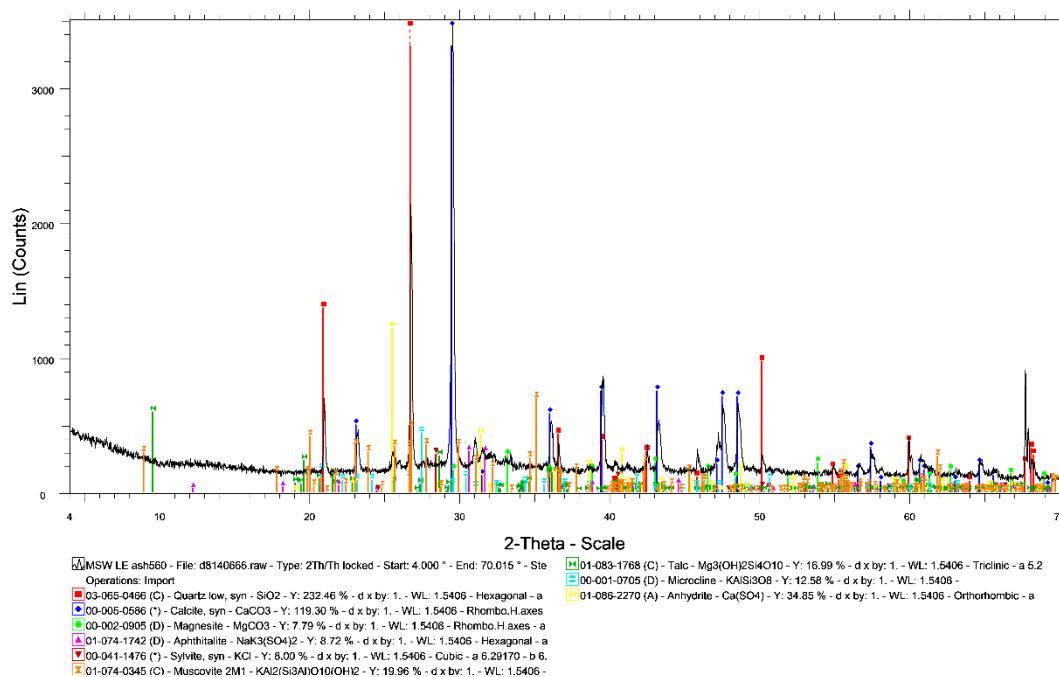
Σχήμα N.12 Διαγράμματα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του εκχυλισμένου δείγματος λυματολάσσης Ε.Ε.Λ.Χ. (ΛΥΜΑΧ) σε θερμοκρασία 550°C.



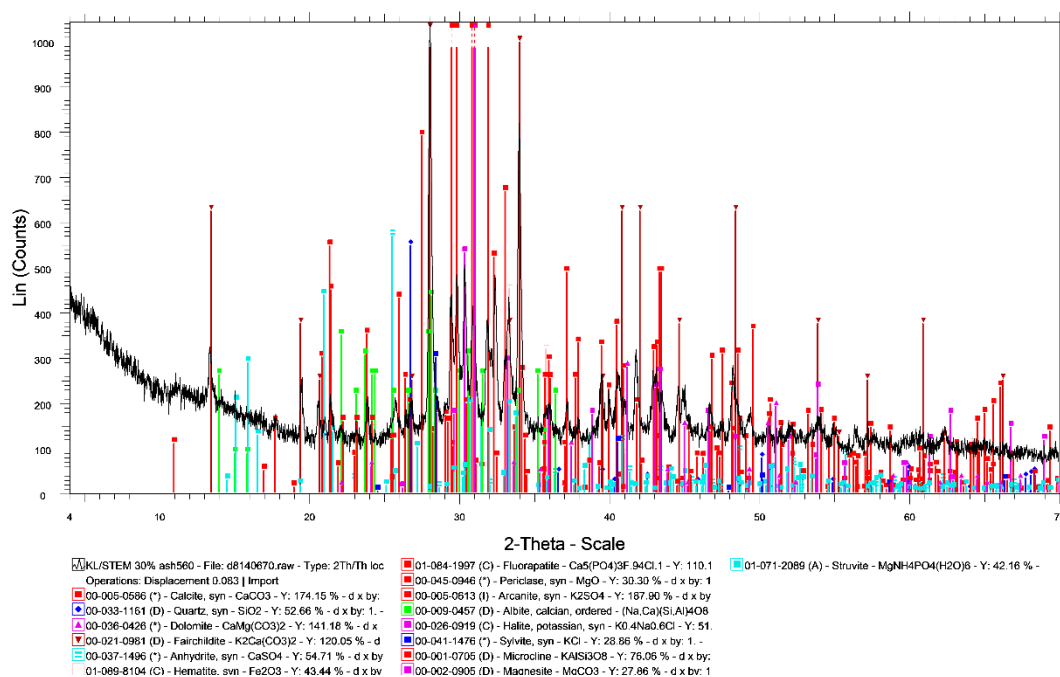
Σχήμα N.13 Διαγράμματα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του εκχυλισμένου δείγματος κρεατάλευρων CF (MBM) σε θερμοκρασία 550°C.



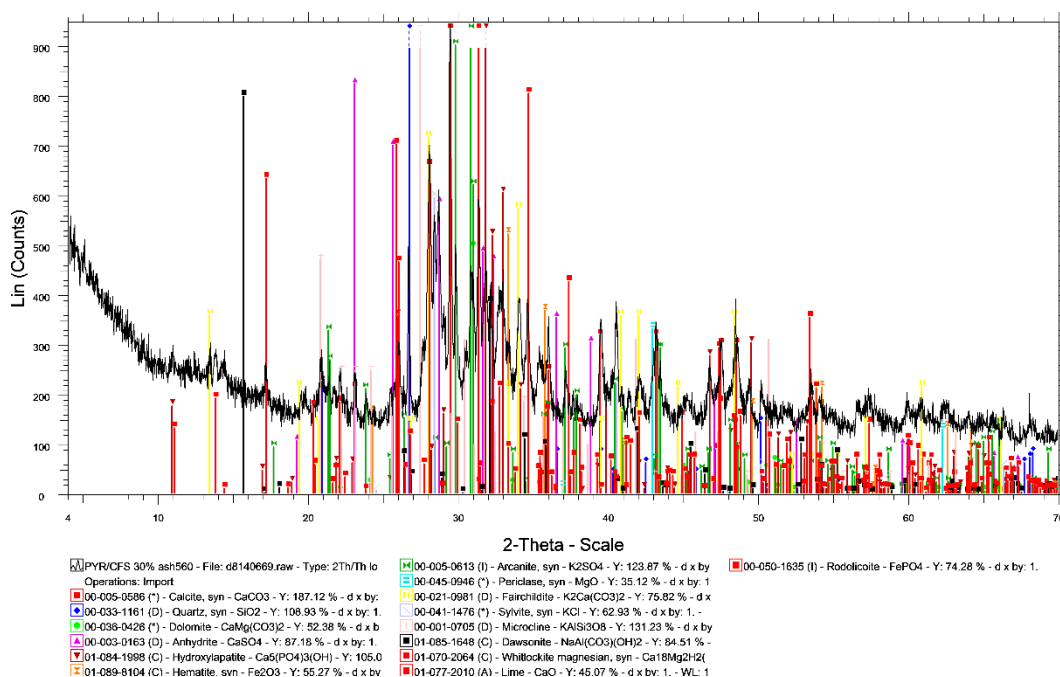
Σχήμα N.14 Διαγράμματα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του εκχυλισμένου δείγματος αστικών στερεών απορριμμάτων (ΑΣΑ) σε θερμοκρασία 550°C.



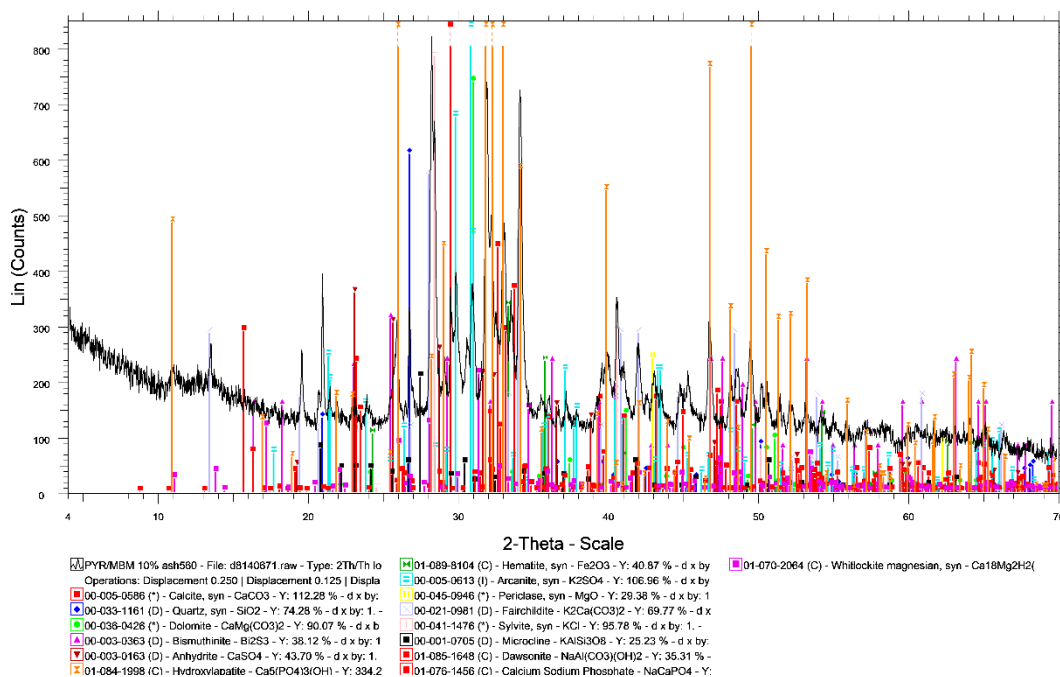
Σχήμα N.15 Διαγράμματα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του μείγματος κληματίδων/στέμφυλων (ΚΛΗ/ΣΤΕ 70:30) σε θερμοκρασία 550°C.



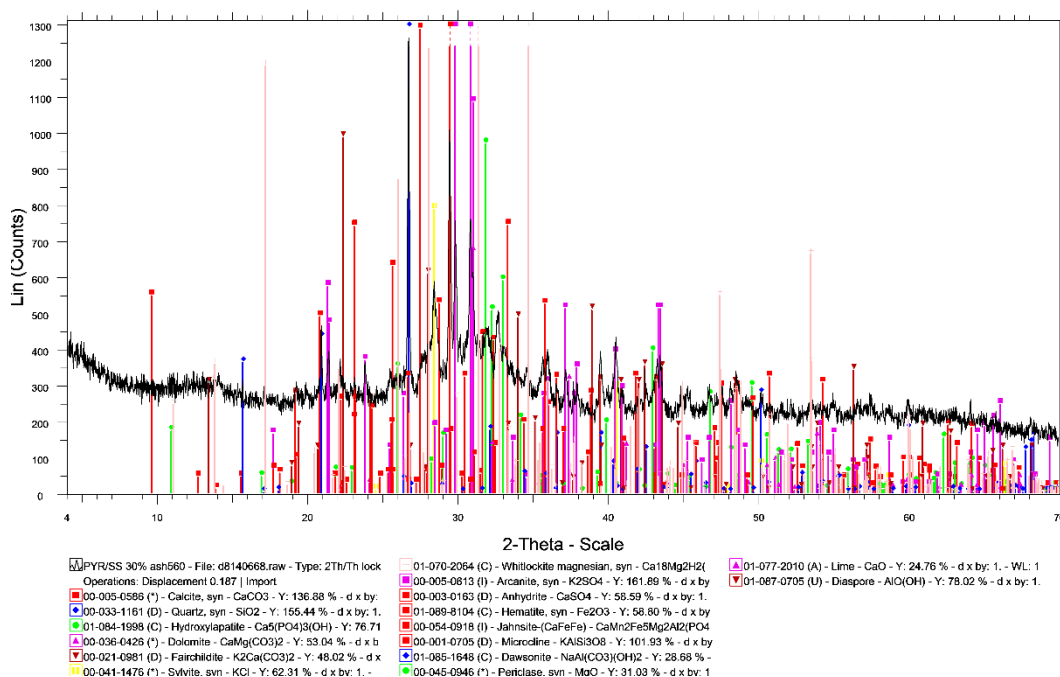
Σχήμα N.16 Διαγράμματα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του μείγματος πυρηνόξυλου/λυματολάσσης CF (ΠΥΡ/ΛΥΜCF 70:30) σε θερμοκρασία 550°C.



Σχήμα N.17 Διαγράμματα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του μείγματος πυρηνόξυλου/κρεατάλευρων CF (ΠΥΡ/MBM 90:10) σε θερμοκρασία 550°C.



Σχήμα N.18 Διαγράμματα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του μείγματος πυρηνόξυλου/λυματολάσσης Ε.Ε.Λ.Χ. (ΠΥΡ/ΛΥΜΑΧ 70:30) σε θερμοκρασία 550°C.



Σχήμα N.19 Διαγράμματα πρότυπων ορυκτολογικών φάσεων του μείγματος πυρηνόξυλου/αστικών στερεών απορριμμάτων (ΠΥΡ/ΑΣΑ 70:30) σε θερμοκρασία 550°C.

