



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Επίδραση της Τεχνικής της Έκπλυσης στην Σύσταση των
Τεφρών Αγροτικών και Δασικών Αποβλήτων και στην Συν-
καύση Λιγνίτη με τα Απόβλητα αυτά

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΣ ΓΕΡΑΣΙΜΟΣ

Εξεταστική επιτροπή

Βάμβουκα Δέσποινα, Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Πεντάρη Δέσποινα, Επίκουρος Καθηγήτρια

Δρ. Στρατάκης Αντώνιος, ΕΔΙΠ

Χανιά, Δεκέμβριος 2020

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να μελετηθεί η θερμική συμπεριφορά επιλεγμένων αγροτικών και δασικών αποβλήτων κατά την συν-καύση τους με λιγνίτη Πτολεμαΐδας. Επίσης, μελετήθηκε η συμπεριφορά της τέφρας των δειγμάτων, κατά την καύση. Στα βιομαζικά υλικά εφαρμόστηκε η τεχνική της έκπλυσης με νερό, προκειμένου να απομακρυνθούν, κατά το δυνατόν, προβληματικά στοιχεία που προκαλούν επικαθίσεις και επισκωριώσεις.

Πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυτική ανάλυση με την χρήση θερμοζυγού (thermogravimetry – TGA), μέσω της οποίας προσδιορίστηκαν οι παράμετροι καύσης για τα βιομαζικά υλικά αλλά και τα μίγματα τους με τον λιγνίτη, πριν και μετά την έκπλυση με νερό. Επίσης, στις τέφρες όλων των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε χημική και ορυκτολογική ανάλυση, καθώς και ανάλυση ευτηκτότητας.

Κατά την καύση, ο δείκτης αντιδραστικότητας αυξήθηκε με την ακόλουθη σειρά: κώνοι αραβοσίτου> δασικά υπολείμματα> στέμφυλα> λιγνίτης Μαυροπηγής, ενώ μετά την έκπλυση με νερό η αντίστοιχη σειρά ήταν: ΔΑΣ_e> APAB_e> ΣΤΕ_e. Επίσης, μετά την έκπλυση των βιομαζών με νερό, παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού καύσης και του δείκτη αντιδραστικότητας σε όλα τα μίγματα, ενώ οι συγκεντρώσεις τους σε κάλιο και φώσφορο μειώθηκαν σε πολύ σημαντικό βαθμό,

Η τήξη της τέφρας των βιομαζικών υλικών ξεκίνησε σε θερμοκρασίες μεταξύ 790°C και 1006°C. Όταν τα αλκαλικά ορυκτά διαλυτοποιήθηκαν στο νερό μετά την έκπλυση των βιομαζικών υλικών, η θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης και η θερμοκρασία ροής αυξήθηκαν έως 380 °C και 100 °C αντίστοιχα, γεγονός που δηλώνει μειωμένα προβλήματα επικαθίσεων-επισκωρίσεων σε λέβητες.

Περιεχόμενα

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	6
2.1 Αγροτική Βιομάζα-Διαθεσιμότητα και Ενεργειακό Δυναμικό	6
2.2 Συν-καύση Γαιανθράκων Και Αγροτικής Βιομάζας	10
2.3 Ο Ρόλος Της Ανόργανης Ύλης Κατά Την Καύση	11
2.3.1 Επίδραση στη λειτουργία των κλιβάνων	11
2.3.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις	14
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	18
3.1 Καύσιμα και Χαρακτηρισμός.....	18
3.1.1 Συλλογή και επεξεργασία δειγμάτων	18
3.1.2 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση, θερμογόνος δύναμη	18
3.2 Μέθοδος Έκπλυσης Βιομαζικών Υλικών	20
3.3 Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση.....	20
3.3.1 Διάταξη συστήματος θερμοζυγού	20
3.3.2 Μεθοδολογία δοκιμών και πειραματική διαδικασία	22
3.4 Αναλύσεις Τεφρών	23
3.4.1 Ορυκτολογική ανάλυση	23
3.4.2 Χημική ανάλυση	24
3.4.3 Ανάλυση ευτηκτότητας	28
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ	29
4.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων Βιομάζας και Λιγνίτη.....	29
4.1.1 Αρχικά δείγματα.....	29
4.1.2 Εκχυλισμένα δείγματα	30
4.2 Θερμική Συμπεριφορά κατά την Καύση των Δειγμάτων	31
4.2.1 Αρχικά δείγματα.....	33
4.2.2 Εκχυλισμένα δείγματα	34
4.2.3 Μίγματα λιγνίτη/βιομάζας.....	34
4.2.4 Μίγματα λιγνίτη/εκχυλισμένης Βιομάζας.....	37
4.3 Χαρακτηρισμός Τεφρών των Δειγμάτων	40
4.3.1 Ορυκτολογική και χημική ανάλυση, ανάλυση ευτηκτότητας αρχικών και εκχυλισμένων δειγμάτων βιομάζας.....	40
4.3.2 Ορυκτολογική και χημική ανάλυση, ανάλυση ευτηκτότητας μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας και λιγνίτη/εκχυλισμένης Βιομάζας	49
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	54
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	55

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α	58
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β	65

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η συν-καύση μιγμάτων βιομάζας-γαιάνθρακα, αποτελεί μια βραχυπρόθεσμη πρακτική με πολλά περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη στην προσπάθεια μείωσης της χρήσης ορυκτών καυσίμων. Όλο και περισσότερες χώρες, πλέον επενδύουν στην εκμετάλλευση της βιομάζας, σε συνδυασμό με γαιάνθρακες, ως καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας.. Η συν-καύση επιφέρει σημαντική μείωση στις εκπομπές SO_x , NO_x αλλά και CO_2 και απαιτεί εγκαταστάσεις χαμηλού κόστους, ενώ δύναται να αξιοποιηθούν και οι ήδη υπάρχουσες.

Ένα από τα σημαντικότερα τεχνικά προβλήματα, που μειώνουν την αποδοτικότητα αυτής της διεργασίας, είναι οι εναποθέσεις που δημιουργούνται στα συστήματα καύσης. Οι εναποθέσεις αυτές οφείλονται στην ανόργανη ύλη των καυσίμων και κυρίως των βιομαζικών υλικών, η οποία περιέχει αλκάλια, όπως κάλιο και νάτριο. Το πρόβλημα που προκαλείται έχει σαν αποτέλεσμα την ανάγκη για πιο συχνή διακοπή λειτουργίας της μονάδας, ώστε να γίνει συντήρηση του εξοπλισμού.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να μελετηθεί η θερμική συμπεριφορά επιλεγμένων αγροτικών και δασικών αποβλήτων (κώνοι αραβοσίτου, δασικά υπολείμματα και στέμφυλα), κατά την συν-καύση τους με λιγνίτη από τα ορυχεία της Πτολεμαΐδας. Επίσης, μελετήθηκε η συμπεριφορά της τέφρας των δειγμάτων κατά την καύση. Στα βιομαζικά υλικά εφαρμόστηκε η τεχνική της έκπλυσης με νερό, προκειμένου να απομακρυνθούν, κατά το δυνατόν, προβληματικά στοιχεία που προκαλούν επικαθίσεις και επισκωριώσεις.

Πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυτική ανάλυση με την χρήση θερμοζυγού (thermogravimetry – TGA), μέσω της οποίας προσδιορίστηκαν οι παράμετροι καύσης για τα βιομαζικά υλικά, αλλά και τα μίγματα τους με τον λιγνίτη, πριν και μετά την έκπλυση με νερό.

Στις τέφρες όλων των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε χημική και ορυκτολογική ανάλυση, καθώς και ανάλυση ευτηκτότητας. Σκοπός των αναλύσεων ήταν να προκύψουν πληροφορίες για τις τέφρες των εκχυλισμένων και μη εκχυλισμένων δειγμάτων βιομάζας και βιομάζας-λιγνίτη, σχετικά με την δυναμική δημιουργία επικαθίσεων και επισκωριώσεων στους καυστήρες και την απόδοση της έκπλυσης στην μείωση του προβλήματος.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Αγροτική Βιομάζα-Διαθεσιμότητα και Ενεργειακό Δυναμικό

Ως βιομάζα ορίζεται το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των προϊόντων, αποβλήτων και υπολειμμάτων που προέρχονται από τις γεωργικές (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και ζωικών ουσιών), τις δασοκομικές και τις συναφείς δραστηριότητες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών αποβλήτων και αστικών λυμάτων και απορριμμάτων. Όλα τα παραπάνω υλικά, που άμεσα ή έμμεσα προέρχονται από το φυτικό κόσμο, αλλά και τα υγρά απόβλητα και το μεγαλύτερο μέρος από τα αστικά απορρίμματα των πόλεων και των βιομηχανιών, μπορούν να μετατραπούν σε ενέργεια [1]. Η ενέργεια που είναι δεσμευμένη στις φυτικές ουσίες προέρχεται από τον ήλιο. Με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης τα φυτά μετασχηματίζουν την ηλιακή ενέργεια σε βιομάζα. Οι ζωικοί οργανισμοί την συγκεκριμένη ενέργεια την προσλαμβάνουν με την τροφή τους και αποθηκεύουν ένα μέρος της. Αυτήν την ενέργεια αποδίδει τελικά, η βιομάζα μετά την επεξεργασία και τη χρήση της.

Η βιώσιμη αξιοποίηση της βιομάζας ως καύσιμο δεν επιβαρύνει την ατμόσφαιρα με CO₂, διότι η Βιομάζα στη διάρκεια του κύκλου ζωής της έχει ήδη απορροφήσει περίπου την ίδια ή και μεγαλύτερη ποσότητα CO₂ από αυτή που εκλύεται από την ενεργειακή αξιοποίησή της (Ευρωπαϊκή Οδηγία 28/2009), [2].

Η βιοενέργεια παραμένει η βασική Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας (ΑΠΕ) στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ), καταλαμβάνοντας μερίδιο περίπου 64% της συνολικής παραγωγής ανανεώσιμης ενέργειας (για θέρμανση (ΣΗΘΥΑ, pellet, καυσόξυλα), ηλεκτρισμό και μεταφορές (βιοντίζελ & βιοαιθανόλη)) το 2014:

- Η κατανάλωση pellet ξύλου ανήλθε το 2015 στους 20,3 εκατ. τόνους. Εντός μόλις 2 ετών (2014-2015) η κατανάλωση pellet ξύλου αυξήθηκε κατά 8%.
 - Σχεδόν 21% αυξήθηκε η παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων (ως προς το ενεργειακό περιεχόμενο) μεταξύ 2012 και 2014. Για το βιοντίζελ η αύξηση αυτή ήταν 23%, ενώ για τη βιοαιθανόλη 13%.
 - Σε 35% υπολογίζεται η αύξηση στην παραγωγή ενέργειας από στερεή βιομάζα μεταξύ 2010 και 2014.
 - Περισσότερες από 17.200 μονάδες βιοαερίου υπήρχαν εγκατεστημένες στην Ε.Ε. το 2014.
- Η συνολική ηλεκτρική ισχύς των μονάδων ανερχόταν στις 8.300 MWe.

Η χώρα μας έχει δραματικά καθυστερήσει την αξιοποίηση του πλούσιου δυναμικού βιομάζας που διαθέτει, με το οποίο υπολογίζεται ότι θα μπορούσε να ικανοποιήσει το ¼ των συνολικών αναγκών ηλεκτροδότησης της [3]. Λιγότερο από το 2,5% της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας από ΑΠΕ στην Ελλάδα προέρχεται από τη βιομάζα (23 από τα 28 κράτη μέλη της ΕΕ έχουν μεγαλύτερη διείσδυση της βιομάζας στην ηλεκτροπαραγωγή από ΑΠΕ). Η εγκατεστημένη ισχύς της τον Σεπτέμβριο του 2016 είναι 54 MW.

Η Ελλάδα είναι από τις ελάχιστες χώρες της Ευρώπης που δεν παράγει βιοαιθανόλη, ενώ ακόμα και οι ποσότητες βιοντίζελ που παράγονται αφορούν πρώτης γενιάς βιοκαύσιμο. Εκτιμάται ότι μονάδες βιοαερίου περί των 50 MW ισχύος, που σχετίζονται κυρίως με τη λειτουργία ΧΥΤΑ ή Κέντρων Επεξεργασίας Λυμάτων βρίσκονται σε λειτουργία από το 2016.

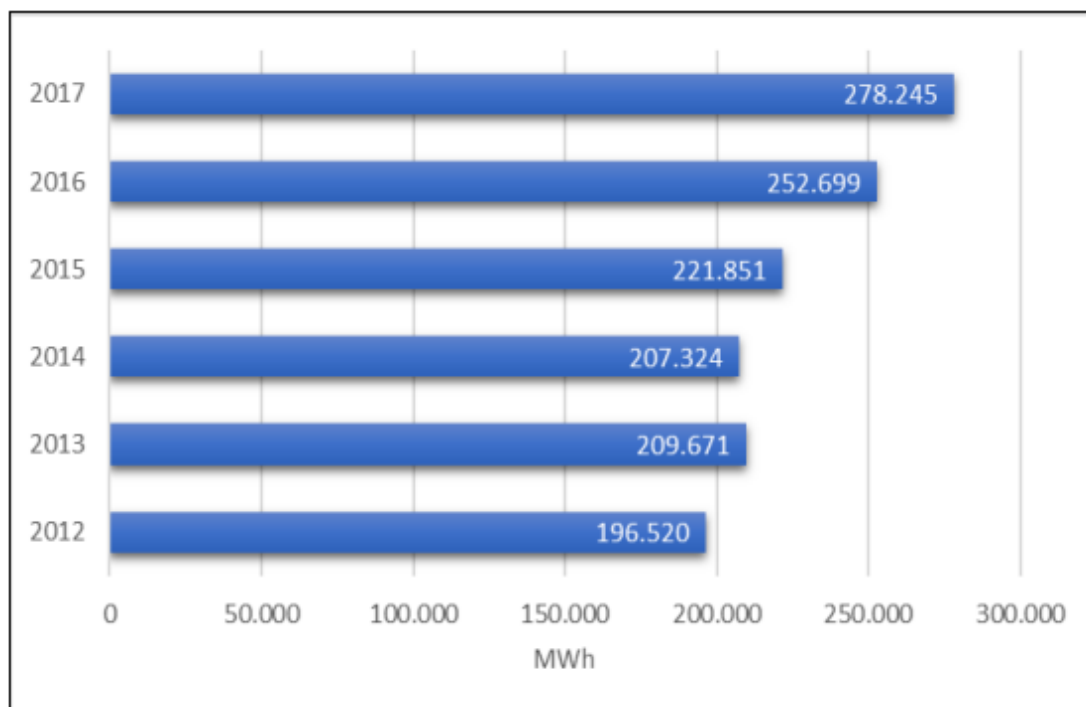
Το 2016, 132.000 κ.μ. βιοντίζελ από 23 εταιρείες, οι 16 εκ των οποίων παράγουν βιοκαύσιμο από εγκαταστάσεις τους στην Ελλάδα, διοχετεύτηκαν προς τα ελληνικά διυλιστήρια για ανάμιξη με συμβατικό καύσιμο ντίζελ, σε ποσοστό 7%. Οι πρώτες ύλες των ελληνικών εργοστασίων είναι ηλίανθος, βαμβακόσπορος, ελαιοκράμβη, σόγια και τηγανέλαια/ζωικά λίπη.

Ενώ, σχετικά με τα “pellets”, η δυναμικότητα των οποίων θεωρητικά ξεπερνά τους 130.000 τόνους/έτος, ωστόσο η πραγματική παραγωγή το 2014 ήταν ίση με περίπου 36.000 τόνους, είναι φανερό πως υπάρχουν οι προϋποθέσεις για την περαιτέρω διείσδυση τους στο ενεργειακό μίγμα της χώρας.

Τα κατ’ έτος διαθέσιμα γεωργικά και δασικά υπολείμματα συνδυαστικά με το δυναμικό των ενεργειακών καλλιεργειών αντιστοιχεί σε ποσότητα ενεργειακά ισοδύναμη με το 30-40% της ποσότητας του πετρελαίου που καταναλώνεται ετησίως στη χώρα μας [2].

Η μετατροπή της βιομάζας σε συνθετικά καύσιμα (renewable diesel), αν και σχετικά νέα ως τεχνολογία, έχει αντλήσει με ταχύτατους ρυθμούς μεγάλο μέρος της ερευνητικής δραστηριότητας πανευρωπαϊκά, και θεωρείται το επόμενο μεγάλο στοίχημα για την βιομάζα τα προσεχή 10 χρόνια. Αν και στην Ε.Ε. υπάρχουν ήδη πιλοτικές μονάδες που λειτουργούν και εξετάζουν την βελτιστοποίηση των συνθετικών καυσίμων, στην Ελλάδα υπάρχει μόνο ερευνητική δραστηριότητα που απαιτεί ενίσχυση και στήριξη [3].

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται μια αυξητική τάση της παραγόμενης από βιομάζα ηλεκτρικής ενέργειας στην Ελλάδα.



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα ενέργειας παραγόμενης από βιομάζα στην Ελλάδα 2012-2017 [3]

Σύμφωνα με το ΚΑΠΕ, το θεωρητικό δυναμικό της χώρας για ηλεκτροπαραγωγή και παραγωγή θερμικής ενέργειας από αγροτικά υπολείμματα ανέρχεται σε 27,7 TWh

Πίνακας 4.1 Κατανομή τεχνικής διαθεσιμότητας βιομάζας ανά κατηγορία αγροτικού υπολείμματος στην Ελλάδα (ΚΑΠΕ, 2007).

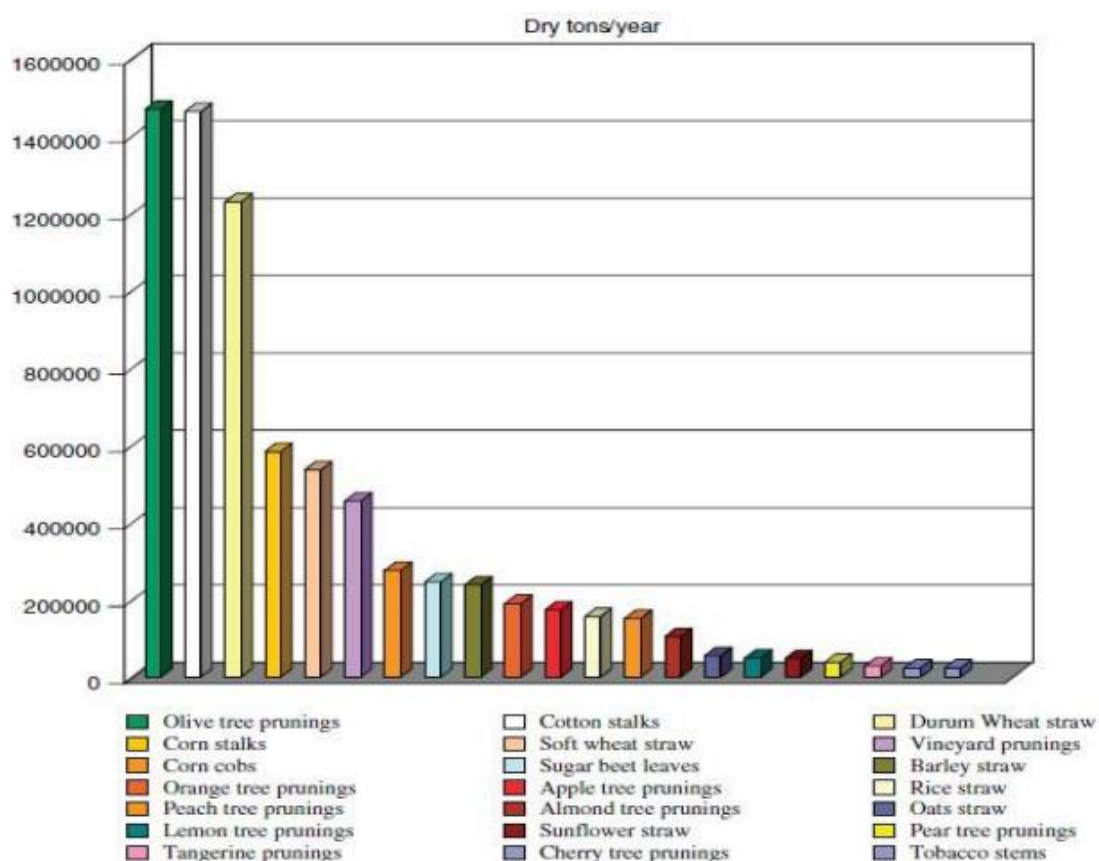
	Είδος βιομάζας	Ποσότητα (τόνοι)
1	Κλαδέματα ελιάς	995.324
2	Πυρήνες ελιάς	300.480
3	Άχυρο	1.179.555
4	Υπολείμματα αραβοσίτου	525.246
5	Υπολείμματα βαμβακιού	1.352.675
6	Κλαδέματα αμπελιών	320.348
7	Αποψίλωση δασών	705.889

Το σύνολο της άμεσα διαθέσιμης φυτικής βιομάζας στην Ελλάδα συνίσταται από :

7,5 εκατ. τόνους υπολειμμάτων γεωργικών καλλιεργειών (σιτηρών, αραβόσιτου, βαμβακιού, καπνού, ηλιάνθου, κλαδοδεμάτων, κληματίδων, πυρηνόξυλου κ.ά.) και 2,7 εκατ. τόνους δασικών υπολειμμάτων υλοτομίας (κλάδοι, φλοιοί κ.ά.), [2].

Η βιομάζα και ειδικότερα τα αγροτικά υπολείμματα αποτελούν μια σημαντική ενεργειακή πηγή, η οποία θα μπορούσε να έχει σημαντική απήχηση στην βιώσιμη ανάπτυξη της Ελλάδας. Τα αγροτικά υπολείμματα είναι όλα τα μη βρώσιμα τμήματα φυτών όπου παράγονται και εγκαταλείπονται στον αγρό. Διαχωρίζονται μεταξύ των υπολειμμάτων τα οποία παραμένουν στον αγρό μετά την ετήσια συγκομιδή της σοδειάς, (φύλλα, στελέχη, καρποί κλπ.) και των υπολειμμάτων από πολυετή φυτά μετά το κλάδεμα δέντρων και αμπελών, (κλαδοδέματα ελιάς, πορτοκαλιάς, αμυγδαλιάς, ροδακινιάς, αμπέλου κλπ.) [4].

Στο Σχήμα 4.2 απεικονίζονται οι τόνοι των βασικών αγροτικών υπολειμμάτων που παράγονται στην Ελλάδα ανά έτος. Παρατηρείται πως από τα κλαδέματα ελιάς και τα στελέχη αραβοσίτου παράγεται το μεγαλύτερο μέρος της αγροτικής υπολειμματικής βιομάζας.



Σχήμα 4.2 Ραβδόγραμμα αγροτικών υπολειμμάτων σε τόνους, παραγόμενων στην Ελλάδα ανά έτος [4].

2.2 Συν-καύση Γαιανθράκων Και Αγροτικής Βιομάζας

Η διεργασία συν-καύσης βιομάζας με γαιάνθρακα σε παραδοσιακούς λέβητες, αντιπροσωπεύει ένα συνδυασμό χρήσης ανανεώσιμων και ορυκτών πηγών ενέργειας, ο οποίος δύναται να παράξει το μέγιστο όφελος από τη χρήση και των δύο τύπων καυσίμων. Η διεργασία συν – καύσης μπορεί να επιφέρει μειωμένο κόστος και εκπομπές SO_x NO_x CO_2 , αλλά και αυξημένη αποδοτικότητα. Σε περίπτωση που χρησιμοποιείται βιομάζα, το σχετικό-κόστος είναι χαμηλό, ενώ μέσω της ορθής λειτουργίας των ήδη υπάρχουσών εγκαταστάσεων μπορεί να επιτευχθεί μείωση των πτητικών οργανικών ενώσεων και των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων [5].

Το τυπικό εύρος λειτουργίας των μονάδων καύσης είναι μεταξύ 50 MWe και 700 MWe, με λίγες μονάδες μεταξύ 5 και 50 MWe. Η πλειοψηφία των μονάδων είναι εφοδιασμένες με λέβητες για κονιορτοποιημένο γαιάνθρακα, όπου η συν-καύση μπορεί να εφαρμοσθεί κατά τέσσερις διαφορετικούς τρόπους [4]:

1. ανάμειξη και άλεση του βιοκαυσίμου με γαιάνθρακα πριν τους τροφοδότες γαιάνθρακα
2. διαχείριση, μέτρηση και άλεση του βιοκαυσίμου ξεχωριστά από το γαιάνθρακα και έγχυσή του στους σωλήνες τροφοδοσίας του κονιοποιημένου καυσίμου πριν ή μέσα στους καυστήρες
3. ξεχωριστή διαχείριση, άλεση και καύση του βιοκαυσίμου σε ξεχωριστούς καυστήρες
4. χρήση του βιοκαυσίμου σαν καύσιμο επανάκαυσης για τον έλεγχο των εκπομπών NO_x , όπου το σύστημα επανάκαυσης βρίσκεται στο άνω μέρος του κλιβάνου.

Η υγρασία, η τέφρα και το μέγεθος των σωματιδίων της βιομάζας είναι καθοριστικοί παράγοντες, αφού επηρεάζουν την λειτουργία και την απόδοση των συστημάτων συν-καύσης. Η βιομάζα έχει μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας από τους γαιάνθρακες (της τάξης του 25-50%), γεγονός που δυσχεραίνει την διαδικασία της καύσης. Λόγω της υγρασίας καθίσταται αναγκαία μία υψηλή θερμοκρασία κυρίου αέρα για ξήρανση στους μύλους, καθώς και περιορισμός στους ρυθμούς τροφοδοσίας των συσκευών κονιοποίησης.

Η ανόργανη ύλη της βιομάζας παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην διεργασία της καύσης αφού μεταξύ άλλων, τροποποιεί τη ροή των αερίων και επικάθεται στις επιφάνειες του συστήματος καύσης. Μέσω της καύσης εναποτίθεται τέφρα στους λέβητες, η οποία επηρεάζει την αποδοτικότητα και καλή λειτουργία τους, με πιθανή απόρροια την ανάγκη για συχνότερη συντήρηση και έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης της μονάδας. Το μέγεθος των προβλημάτων που οφείλονται στην τέφρα είναι ανάλογο της ποσότητας και του τρόπου σύνδεσης των ανόργανων συστατικών που εμπεριέχονται στην βιομάζα, αλλά και των συνθηκών καύσης. Η σύσταση της τέφρας επηρεάζει τη θερμοκρασία αποσκλήρυνσής της, το ιξώδες και τις επικαθίσεις [6].

Ένας ακόμα παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει την καύση είναι η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων. Όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια του καυσίμου, τόσο ταχύτερα και πληρέστερα εξελίσσεται η διαδικασία της καύσης [4]. Η βιομάζα, έχοντας μεγαλύτερη σκληρότητα από τον λιγνίτη, απαιτεί διαφορετικό εξοπλισμό για την άλεση της. Για να έχουμε αποδοτική συν-καύση βιομάζας-λιγνίτη χρησιμοποιώντας λέβητες κονιορτοποιημένου γαιάνθρακα, τα σωματίδια της βιομάζας θα πρέπει να είναι της τάξης των 5 mm.

2.3 Ο Ρόλος Της Ανόργανης Ύλης Κατά Την Καύση

2.3.1 Επίδραση στη λειτουργία των κλιβάνων

Η ανόργανη ύλη στη βιομάζα είναι πολύ σημαντική για την διεργασία της καύσης, αφού συνεισφέρει τόσο στις εκπομπές των καπνοδόχων όσο και στη μείωση της μεταφοράς θερμότητας στον κλίβανο. Επίσης, τροποποιεί τη ροή των αερίων και επικάθεται στις επιφάνειες του συστήματος καύσης, με την μορφή τέφρας. Κατά την καύση, οι εναποθέσεις τέφρας στους λέβητες επηρεάζουν την καθαρή αποδοτικότητα και την λειτουργία τους. Το μέγεθος του προβλήματος που δύναται να προκαλέσει η τέφρα εξαρτάται από την ποσότητα και τον τρόπο σύνδεσης των ανόργανων συστατικών στη βιομάζα, τις συνθήκες καύσης και τη γεωμετρία του συστήματος. Η σύσταση της τέφρας επηρεάζει τη θερμοκρασία αποσκλήρυνσής της, το ιξώδες και τις επικαθίσεις [6].

Οι εναποθέσεις, οι οποίες είναι υπό μορφή τήγματος ή υψηλού ιξώδους χαρακτηρίζονται επισκωριώσεις, ενώ εκείνες που δημιουργούνται από άκαυστα κομμάτια τα οποία αρχικά εξαερώθηκαν και εναποτέθηκαν σταδιακά χαρακτηρίζονται ως επικαθίσεις. Στα θερμότερα σημεία του καυστήρα, όπου είναι εκτεθειμένα σε εκπομπή φλόγας, συναντώνται συχνότερα επισκωριώσεις, ενώ αντίθετα στις ψυχρότερες περιοχές του καυστήρα, όπως τα τμήματα μεταφοράς συναντώνται επικαθίσεις [7].

Τη μεγαλύτερη επίδραση στο πρόβλημα των επικαθίσεων εμφανίζουν οι τέφρες με περιεκτικότητες σε κάλιο και νάτριο. Σε περιπτώσεις όπου η περιεκτικότητα της τέφρας σε νάτριο είναι μεγαλύτερη από 3%, οι αργιλοπυριτικές ενώσεις του νατρίου που δημιουργούνται έχουν χαμηλά σημεία τήξης και τείνουν να σχηματίζουν συσσωματώματα. Οι ενώσεις του νατρίου εξαερώνονται από τα σωματίδια του εξανθρακώματος, χωρίς να αντιδράσουν με τα ανόργανα στοιχεία και εισέρχονται στην αέρια φάση με τη μορφή υδροξειδίων ή θειικών αλάτων.

Επίσης, πολύ σημαντική επίδραση έχει η περιεκτικότητα σε διοξείδιο του πυριτίου, το οποίο σε συνδυασμό με το νάτριο σχηματίζει επικαθίσεις μεγάλου μεγέθους στις επιφάνειες εναλλαγής θερμότητας.

Οι επικαθίσεις, οι επισκωρίώσεις αλλά και τα συστατικά της τέφρας που σχηματίζονται λόγω της καύσης αντιδρούν με τα ρέοντα αέρια, ή ακόμη και μεταξύ τους, σχηματίζοντας διάφορα προϊόντα ρευστής ή και στερεής φάσης. Διάφορες προσπάθειες έχουν γίνει για την μελέτη της συμπεριφοράς της τέφρας κατά την δημιουργία σκωρίας ή εναπόθεσης, οι οποίες συμπεραίνουν ότι ο μηχανισμός σχηματισμού τέφρας διαφέρει ανάλογα με τις συνθήκες καύσης, καθώς και ότι ο σχηματισμός θεικών αλκαλίων είναι καθοριστικός στον σχηματισμό των εναποθέσεων [8].

Σκωρίες πλούσιες σε πυρίτιο σχηματίζονται συχνά στις περιοχές υψηλής θερμοκρασίας του κλιβάνου, όταν αλκαλικά μέταλλα και αλκαλικές γαίες αντιδρούν με πυρίτιο ή θείο, με αποτέλεσμα αυτής της αντίδρασης τον σχηματισμό τήγματος και γυαλιού. Το κύριο μέρος των σκωριών σχηματίζεται και συσσωρεύεται στις εσχάρες, έπειτα οι ρέουσες σκωρίες μπορεί να συσσωματωθούν στα πυρίμαχα τοιχώματα όπου οι επιφάνειες έχουν υψηλές θερμοκρασίες, όπως επίσης και στις επιφάνειες των σωληνώσεων νερού. Σύμφωνα με τις μορφές με τις οποίες συναντώνται χαρακτηρίζονται ως πετρώδεις, ταινιώδεις, ινώδεις ή άλλης δομής.

Φαινόμενα επικαθίσεων παρατηρούνται σε όλες τις επιφάνειες μεταφοράς θερμότητας, αλλά κυρίως σε σωληνώσεις διασταυρωμένης ροής οι οποίες αποτελούν διόδους ροής των προϊόντων της καύσης. Το πρόβλημα είναι σοβαρό με συσκευές διαχωρισμού σωματιδίων όπως οι κυκλώνες, αλλά και με τις σωληνώσεις διασταυρωμένης ροής, ενώ αντίθετα σε επιφάνειες σωληνώσεων νερού του καυστήρα το φαινόμενο δεν είναι τόσο ανησυχητικό, λόγω της απόξεσης που παρατηρείται από τα σωματίδια της κλίνης.

Οι εναποθέσεις αυτές θα πρέπει να έχουν ληφθεί υπόψη κατά τον σχεδιασμό της μονάδας καύσης, αφού μπορεί λόγω αυτών να μειωθεί η απόδοση της. Αυτό συμβαίνει γιατί οι εναποθέσεις επιβραδύνουν τη μεταφορά θερμότητας και συνεπώς οδηγούν σε πτώση της απόδοσης του καυστήρα, ενώ αν αυξηθούν σε μεγάλο βαθμό λόγω της δυσκολίας στην ροή του αέρα, δύναται να προκληθεί μηχανική ζημιά. Τέλος, οι εναποθέσεις σχετίζονται άμεσα με διαβρώσεις και συνεπώς καταστροφή του εξοπλισμού. Σε περίπτωση που είναι λιγότερο συνεκτικές, μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν με φουσητήρες αιθάλης και άλλες μεθόδους, αντίθετα οι εναποθέσεις που είναι δύσκολο να απομακρυνθούν αποτελούν μεγαλύτερο πρόβλημα, αφού απαιτούν κλείσιμο του καυστήρα για καθαρισμό.

Ο σχηματισμός των εναποθέσεων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το σχεδιασμό και τις συνθήκες λειτουργίας του κλιβάνου. Υπάρχει μεγάλη ποικιλία στο σχηματισμό επισκωρίσεων και επικαθίσεων η οποία εξαρτάται από τον τύπο των εσχάρων και του καυστήρα. Επίσης, σημαντικοί παράγοντες για τη δομή και το ρυθμό αύξησης των εναποθέσεων είναι η σύσταση της αέριας και στερεής φάσης, καθώς και η θερμοκρασία. Έχει παρατηρηθεί ότι οι επικαθίσεις λαμβάνουν χώρα σε αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες από την αρχική θερμοκρασία παραμόρφωσης.

Τα προβλήματα που συνδέονται με την ανόργανη ύλη της βιομάζας, δηλαδή οι επικαθίσεις, οι επισκωριώσεις και τα συσσωματώματα αντιμετωπίζονται με την μέθοδο της έκπλυσης και της χρήσης πρόσθετων ουσιών (additives). Η εκχύλιση είναι μια μέθοδος εμπλουτισμού της βιομάζας, η οποία πρέπει να εφαρμοστεί πριν την εισαγωγή της στον καυστήρα. Η λειτουργία της βασίζεται στο γεγονός ότι, τα στοιχεία στα οποία οφείλονται τα προβλήματα τα οποία αναλύθηκαν παραπάνω είναι υδατοδιαλυτά και επομένως δύναται να απομακρυνθούν από την βιομάζα πριν την εισαγωγή της στον καυστήρα.

Τα συστατικά τα οποία εκχυλίζονται αποτελούνται κυρίως από αλκάλια όπως κάλιο, νάτριο και χλώριο, για την απομάκρυνση των οποίων υπάρχουν διάφορες διαδικασίες εκχύλισης που περιγράφονται παρακάτω [9, 10]:

- 1) Όξινη εκχύλιση σε θερμοκρασία δωματίου, όπου 1 g δείγματος αναδεύεται σε 20 ml διαλύματος HCL 0,1 mole/Lt για 4 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Το αιώρημα φιλτράρεται και ξεπλένεται με απεσταγμένο νερό.
- 2) Όμοια με την παραπάνω διαδικασία, με διάλυμα 1 M / Lt CH_3COOH .
- 3) Εκχύλιση με διπλά απιονισμένο νερό, όπου 1 g δείγματος εισάγεται σε 120 ml νερού και αναδεύεται για 2 ώρες σε θερμοκρασία 80°C.
- 4) Ψεκασμός νερού σε στρώμα του προς εκχύλιση υλικού, πάχους 30 mm. Ο ψεκασμός διαρκεί 1 λεπτό και το νερό έχει τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας 485 $\mu\text{S/cm}$. Μειονέκτημα αυτής της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι υπάρχει απώλεια λεπτών σωματιδίων, μέσα από τις σίτες στις οποίες στηρίζεται το υλικό.
- 5) Καταβύθιση 100 g δείγματος σε 7 Lt νερού για 24 ώρες.

Εναλλακτικός τρόπος απομάκρυνσης των ανεπιθύμητων στοιχείων είναι η δέσμευση τους σε κατάλληλα ορυκτά, μετά την εισαγωγή του υλικού στον καυστήρα. Τα ορυκτά που χρησιμοποιούνται στην διαδικασία αυτή λέγονται πρόσθετα (additives) και εισάγονται σε αναλογία ως προς εκάστοτε υλικό προς καύση. Χαρακτηριστικά παραδείγματα πρόσθετων υλικών είναι ο δολομίτης, ο βωξίτης, ο γυψίτης και ο καολίνης. Τα “πρόσθετα” μπορούν να επηρεάσουν επίσης τη δημιουργία εναποθέσεων, ενεργώντας σαν κέντρα συμπύκνωσης των ανόργανων συστατικών του καυσίμου, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο την ποσότητα της διαθέσιμης τηγμένης τέφρας για δημιουργία εναποθέσεων στις επιφάνειες των συσκευών εναλλαγής θερμότητας. Επίσης, τα αλκάλια δεσμεύονται σε κάποια ορυκτά, εμποδίζοντας την αλληλεπίδρασή τους με την τέφρα του καυσίμου και άρα τη δημιουργία εύτηκτων ενώσεων.

Μια ακόμη μέθοδος, για τον περιορισμό των εναποθέσεων λόγω της ανόργανης ύλης, είναι ο συντηρητικός σχεδιασμός του ύψους της επιφάνειας του κλιβάνου καύσης, ώστε να υπάρχει άφθονος χώρος για καύση με στόχο την μείωση της θερμοκρασίας εξόδου του κλιβάνου. Συνδυαστικά θα πρέπει οι διαστάσεις της εστίας να είναι αρκετά μεγάλες, ώστε τα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας να ψύχονται και η θερμοκρασία τους να είναι χαμηλή όταν προσκρούουν στις μεταλλικές επιφάνειες, με αποτέλεσμα την σημαντική μείωση των εναποθέσεων.

Μια άλλη μέθοδος είναι η εγκατάσταση φυσητήρων αιθάλης στα σημεία που αναμένονται να είναι προβληματικά. Σήμερα κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούνται φυσητήρες ατμού οι οποίοι είναι παραδοσιακοί φυσητήρες αιθάλης. Για την μέγιστη αποτελεσματικότητα της μεθόδου θα πρέπει οι φυσητήρες να ελέγχονται τακτικά αλλά και ο αριθμός τους να είναι ο ανάλογος για τον εκάστοτε καυστήρα.

Τα μέσα για την καταπολέμηση των επικαθίσεων και τον επισκωρίωση περιορίζονται κυρίως στην πρόληψη παρά στην αντιμετώπιση του φαινομένου από την στιγμή της εισαγωγής του καυσίμου και έπειτα. Για τον λόγο αυτό, οι μονάδες παραγωγής ενέργειας έχουν ως κριτήριο για την επιλογή καυσίμου την περιεκτικότητα της τέφρας σε αλκαλικά μέταλλα και χλώριο ώστε να μετριάσουν τα φαινόμενα επικαθίσεων και επισκωρίωσης. Με αυτόν τον τρόπο όμως, εξαιρούνται κάποια είδη καυσίμων τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν με χαμηλότερο κόστος και σε μερικές περιπτώσεις δεν ευνοείται η χρήση αγροτικών υπολειμμάτων και άλλων καυσίμων, τα οποία δύναται να βελτιώσουν την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα σε τοπικό επίπεδο.

2.3.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις Αέριοι ρύποι

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

Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι αποτέλεσμα ατελούς καύσης, λόγω πολύ μικρών χρόνων παραμονής του καυσίμου στη ζώνη καύσης και κακής ανάμειξης του με αέρα. Οι μεγάλης κλίμακας εφαρμογές καύσης βιομάζας προσφέρουν συνήθως καλύτερες ευκαιρίες για βελτιστοποίηση της διεργασίας καύσης, από ότι οι μικρής κλίμακας εφαρμογές και συνεπώς τα επίπεδα εκπομπών CO είναι χαμηλότερα [11]. Το CO και CO₂ είναι αέρια του θερμοκηπίου, όμως τα καύσιμα βιομάζας τα οποία χρησιμοποιούνται κατά βιώσιμο τρόπο δεν συνεισφέρουν στην συνολική αύξηση της περιεκτικότητας της ατμόσφαιρας σε CO₂, καθώς το σύνολο του εκλυόμενου CO₂ αντισταθμίζεται από η διεργασία της φωτοσύνθεσης.

Το όζον είναι ένα δευτερεύον προϊόν καύσης, το οποίο σχηματίζεται μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων των αερίων CO, CH₄, VOC (πτητικές οργανικές ενώσεις) και NO_x στην ατμόσφαιρα. Θεωρείται ένα από τα άμεσα αέρια θερμοκηπίου και ο σημαντικότερος δευτερογενής ρύπος της τροπόσφαιρας, καθώς έχει πολύ σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις τόσο σε τοπική, όσο και σε ευρεία κλίμακα [12, 13].

Τα οξείδια του θείου είναι αποτέλεσμα της πλήρους οξείδωσης του θείου το οποίο βρίσκεται στο καύσιμο και σχηματίζουν κατά 95% SO₂ και κατά 5% SO₃. Τα οξείδια του θείου αποτίθενται στο έδαφος προσροφημένα σε αιωρούμενα σωματίδια ή προσροφώνται απευθείας από το έδαφος και τα φυτά. Η υγρή απόθεση μπορεί να συμβεί ίσως και χιλιόμετρα μακριά από την πηγή εκπομπής των οξειδίων του θείου. Η όξινη βροχή, η οποία σχηματίζεται κατά αυτό τον τρόπο, είναι μια μεγάλη απειλή για την ανθρώπινη υγεία αφού προκαλεί σημαντικά προβλήματα στα χερσαία και υδάτινα οικοσυστήματα [4, 12].

Οι εφαρμογές καύσης έχουν σαν συνέπεια τις εκπομπές NO_x, οι οποίες είναι κατά κύριο λόγο αποτέλεσμα της πλήρους οξείδωσης του αζώτου του καυσίμου, τόσο από καύση στην αέρια φάση, όσο και από καύση του εξανθρακώματος, με κύριο εκπεμπόμενο νιτρικό οξείδιο το NO, το οποίο μετατρέπεται σε NO₂ στην ατμόσφαιρα. Οι παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν τις εκπομπές NO_x είναι η περιεκτικότητα του καυσίμου σε άζωτο, η αναλογία περίσσειας αέρα και η θερμοκρασία καύσης, με τις εκπομπές να αυξάνονται όσο αυξάνονται και οι ποσότητες των παραμέτρων [4]. Τα οξείδια του αζώτου είναι τοξικά αέρια, ιδιαίτερα δραστικά τα οποία παίρνουν μέρος στις αντιδράσεις οι οποίες προκαλούν τη φωτοχημική ρύπανση. Όταν προστίθενται στην υδατική φάση της βροχής μετατρέπονται σε νιτρώδες και νιτρικό οξύ, συμμετέχοντας έτσι στο φαινόμενο της όξινης βροχής.

Ένα μέρος της περιεκτικότητας του καυσίμου σε χλώριο θα εκλυθεί υπό μορφή HCl. Η κύρια ποσότητα κατακρατείται υπό μορφή αλάτων (KCl, NaCl), ενώ ίχνη εκπέμπονται ως διοξίνες και οργανικές ενώσεις του χλωρίου [14]. Οι εκπομπές HCl δύναται να προστεθούν στο πρόβλημα των αερίων του θερμοκηπίου.

Η συν – καύση οδηγεί σε περιορισμό της χρήσης ορυκτών καυσίμων και έχει πολλές ευεργετικές επιδράσεις στα επίπεδα εκπομπών. Πολλά είναι τα παραδείγματα χωρών, όπου η συν-καύση αποτελεί την αποδοτικότερη μέθοδο για την μείωση των εκπομπών CO₂, συνεπώς το κόστος μιας τέτοιας επένδυσης δύναται να αντισταθμιστεί μέσω της μείωσης φόρων των εκπομπών. Ακόμη λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας της βιομάζας σε θείο και άζωτο, σε σχέση με τον λιγνίτη, παρατηρείται μείωση των εκπομπών SO_x και NO_x αντίστοιχα [15, 16]. Επιπρόσθετα, η παρουσία αλκαλικών ενώσεων στην τέφρα της βιομάζας μπορεί να έχει κάποια επίδραση στην απομάκρυνση των SO_x. Τέλος επειδή η βιομάζα έχει υψηλή περιεκτικότητα σε πτητική ύλη, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο επανάκαυσης με στόχο την μείωση

των εκπομπών NO_x , για τις οποίες είναι υπεύθυνος ο λιγνίτης μέσω της καύσης του, δύναται να επιτευχθεί περεταίρω μείωση των εκπομπών NO_x [17, 18].

Οι υδρογονάνθρακες είναι ενδιάμεσες μορφές του σχηματισμού του CO, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι τα επίπεδα εκπομπών τους είναι χαμηλότερα. Οι εκπομπές μεθανίου (το οποίο είναι ένα εκ των αερίων του φαινομένου του θερμοκηπίου), πτητικών οργανικών συστατικών και πολυ-αρωματικών υδρογονανθράκων είναι το αποτέλεσμα ιδιαίτερα χαμηλών θερμοκρασιών καύσης, πολύ μικρών χρόνων παραμονής ή έλλειψης διαθέσιμου οξυγόνου [4]. Οι περισσότεροι από τους εκπεμπόμενους υδρογονάνθρακες παρουσιάζουν αρνητικές επιπτώσεις προς το περιβάλλον, αφού οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν ικανότητα μετάλλαξης και είναι καρκινογόνοι, ενώ λόγω της υψηλής κινητικότητάς τους έχουν τη δυνατότητα να μεταφέρονται άμεσα σε ποταμούς και λίμνες, απειλώντας όλους τους ζωντανούς οργανισμούς, είτε φυτικούς είτε ζωικούς. Τέλος, άξιο προσοχής είναι το γεγονός ότι πολλές χημικές ουσίες της πίσσας μπορούν να προκαλέσουν αναπνευστικές και μεταβολικές ασθένειες στα θηλαστικά [4].

Όλα τα καύσιμα βιομάζας τα οποία περιέχουν χλώριο δύναται να περιέχουν διοξίνες και φουράνια. Πρόκειται για μια ομάδα πολύ τοξικών συστατικών, τα οποία σχηματίζονται σε πολύ μικρές ποσότητες. Οι εκπομπές εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες υπό τις οποίες λαμβάνει χώρα η καύση και η ψύξη των απαερίων. Οι τιμές των εκπομπών που παράγονται από εφαρμογές καύσης βιομάζας, οι οποίες χρησιμοποιούν για καύσιμο παρθένο ξύλο, είναι πολύ χαμηλότερες από εκείνες οι οποίες δύναται να αποτελέσουν κίνδυνο για την δημόσια υγεία [19, 20].

Τέλος, οι εκπομπές σωματιδίων οφείλονται σε ατελή καύση. Αυτό είναι αποτέλεσμα πολύ χαμηλών θερμοκρασιών ή πολύ μικρών χρόνων παραμονής ή έλλειψης διαθέσιμου οξυγόνου. Τα σωματίδια έχουν τη μορφή αιθάλης, εξανθρακώματος ή συμπυκνωμένων βαρέων υδρογονανθράκων (πίσσες) [4]. Ακόμα ένα είδος σωματιδιακών εκπομπών αποτελεί και η ιπτάμενη τέφρα, η οποία είναι αποτέλεσμα συμπαράσυρσης των σωματιδίων τέφρας και αλάτων (KCl , NaCl , K_2SO_4) στα απαέρια [18].

Στερεοί ρύποι

Μεγάλες ποσότητες τέφρας, ή στερεών υπολειμμάτων προς απόρριψη παράγονται από μονάδες εκμετάλλευσης βιομάζας μέσω θερμοχημικών διεργασιών όπως πυρόλυση, καύση ή αεριοποίηση. Η περιεκτικότητα σε τέφρα των καυσίμων βιομάζας κυμαίνεται μεταξύ 0.5% σε ξηρή βάση για μαλακά ξύλα, μέχρι 4 – 8% για φλοιούς δένδρων και για τα περισσότερα αγρωστώδη καύσιμα βιομάζας [4].

Τα κύρια στοιχεία τα οποία συναντώνται στην βιομαζική τέφρα είναι: Ca, Si, Mg, K, P, Al, Fe, Mn και Na [21, 22]. Τα στοιχεία στην τέφρα του πυθμένα απαντώνται κυρίως σαν οξειδία, όμως υπάρχουν επίσης υδροξείδια, ανθρακικά άλατα και θειικά άλατα. Το στοιχειακό

θείο, S, είναι σε μεγάλο βαθμό πτητικό και κατά συνέπεια συγκεντρώνεται στην ιπτάμενη τέφρα του κυκλώνα. Τα στοιχεία Ca, Mg, P, K, Na, Fe και Mn είναι ουσιαστικά θρεπτικά στοιχεία για τα φυτά. Για ολόκληρες δεκαετίες, η απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών από την συγκομιδή των ενεργειακών καλλιεργειών μπορεί να ξεπεράσει επίπεδα μέχρι και 10-20% της συγκέντρωσης των θρεπτικών συστατικών, από την αποσάθρωση του εδάφους και τις ατμοσφαιρικές επιδράσεις. Η διατήρηση, για μεγάλα χρονικά διαστήματα, της παραγωγικότητας του εδάφους θα απαιτήσει την προσθήκη λιπασμάτων [4]. Η βιομαζική τέφρα λοιπόν δύναται να παίζει αυτόν τον ρόλο μέσω των παραπάνω στοιχείων.

Όλα τα καύσιμα παρθένας βιομάζας κατά την καύση παράγουν τέφρα η οποία περιέχει βαρέα μέταλλα σε κάποιο βαθμό. Η περιεκτικότητά τους, όμως, είναι σε επίπεδο ιχνοστοιχείων (Hg, Sb, As, Cd, Cr, Co, Pb, Ni, Cu, Se). Κατά την διαδικασία της καύσης αυτά παραμένουν στην τέφρα του πυθμένα ή εξατμίζονται και επικολλώνται στην επιφάνεια των εκπεμπόμενων σωματιδίων ή περιέχονται σε σωματίδια ιπτάμενης τέφρας. Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα, τα οποία επηρεάζουν το περιβάλλον, περιέχονται στο κλάσμα της ιπτάμενης τέφρας η οποία συγκρατείται στο φίλτρο και όχι στο κλάσμα της τέφρας του πυθμένα, λόγω του υψηλού βαθμού πτητικότητάς τους [4]. Ωστόσο τα ρυπασμένα καύσιμα βιομάζας, όπως το εμποτισμένο ή βαμμένο ξύλο, δύναται να περιέχουν σημαντικά υψηλότερα επίπεδα βαρέων μετάλλων γεγονός πολύ ανησυχητικό αφού η τοξικότητα του As και του Pb στα θηλαστικά και τα μοιραία αποτελέσματα των οργανικών ενώσεων του Pb είναι γνωστά. Επίσης το Cd και το Se είναι γνωστό ότι αποτελούν δηλητήρια για τα φυτά [23]. Συνεπώς ρυπασμένα καύσιμα βιομάζας θεωρούνται επικίνδυνα και θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με πολύ προσοχή λαμβάνοντας υπόψη την τοξικότητα τους έτσι ώστε η διαδικασία να μην προκαλεί περιβαλλοντικά προβλήματα.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Καύσιμα και Χαρακτηρισμός

3.1.1 Συλλογή και επεξεργασία δειγμάτων

Για την παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τρία βιομαζικά δείγματα και ένας λιγνίτης. Τα εν λόγω δείγματα βιομάζας ήταν: i) ρόκα καλαμποκιού ii) δασικά υπολείμματα iii) στέμφυλα.

Το καλαμπόκι παραχωρήθηκε από την Αναπτυξιακή Καρδίτσας Α.Ε., τα δασικά υπολείμματα από το ΚΑΠΕ (Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας), ενώ τα στέμφυλα παραχωρήθηκαν από οινοποιείο στο Καλαμίτσι (Αποκόρωνα Χανίων).

Το δείγμα του λιγνίτη προέρχεται από το λιγνιτικό κέντρο Πτολεμαΐδας και συγκεκριμένα από τα ορυχεία Μαυροπηγής.

Όλα τα δείγματα επιλέχθηκε να έχουν κοκκομετρία <250μm, με στόχο την αποφυγή μεταφοράς μάζας και θερμότητας κατά τις διεργασίες της καύσης. Η επιθυμητή κοκκομετρία των βιομαζικών δειγμάτων επιτεύχθηκε με την χρήση μαχαιρόμυλου τύπου Pulverisette 15 της εταιρίας FRITSCH. Ο μαχαιρόμυλος εξοπλίστηκε με μαχαίρι κοπής και κόσκινο 0,25 mm ώστε το παραγόμενο υλικό να έχει κοκκομετρία μικρότερη της προαναφερθείσας.

Για τον λιγνίτη χρησιμοποιήθηκε σιαγονοτός σπαστήρας της εταιρίας FRITSCH και σφαιρόμυλος της εταιρίας SEPOR INC για περαιτέρω μείωση της κοκκομετρίας.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε κοσκίνιση με δονούμενα κόσκινα τύπου Analyssete 3 PRO της εταιρείας FRITSCH. Τα βιομαζικά δείγματα αναμείχθηκαν με τον λιγνίτη και παρασκευάστηκαν για κάθε είδος βιομάζας τρία μίγματα με λιγνίτη, όπου η συμμετοχή της βιομάζας στο κάθε ένα ήταν σε ποσοστό 10%, 20% και 30% κατά βάρος, αντίστοιχα.

3.1.2 Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση, θερμογόνος δύναμη

Ο προσδιορισμός της υγρασίας του δείγματος έγινε, μέσω της παρακάτω διαδικασίας, σύμφωνα με τα πρότυπα CEN/TC 335 για τις βιομάζες και ASTM D1102-84 για τους λιγνίτες. 2 g αντιπροσωπευτικού δείγματος ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 0,1 mg και θερμάνθηκαν για 2 ώρες στους 110°C. Στη συνέχεια, παρέμειναν για περίπου μισή ώρα σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έως ότου απέκτησαν θερμοκρασία περιβάλλοντος και ζυγίστηκαν ξανά, με την διαδικασία αυτή να επαναλαμβάνεται για όλα τα δείγματα. Η υγρασία υπολογίστηκε από τη σχέση :

$$\text{Υγρασία}(\%) = \frac{\text{Αρχικό Βάρος} - \text{Βάρος στους } 110^{\circ}\text{C}}{\text{Αρχικό Βάρος}} * 100$$

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

$$\text{Τέφρα}(\% \text{ επί ξηρού}) = \frac{\text{Τελικό Βάρος}}{\text{Ξηρό Βάρος}} * 100.$$

Τα πτητικά συστατικά προσδιορίστηκαν μέσω πειραμάτων πυρόλυσης με χρήση του θερμοζυγού TGA-6 της εταιρείας Perkin Elmer. Στον υποδοχέα του θερμοζυγού τοποθετήθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα (περίπου 25 mg) κάθε δείγματος. Η θερμοκρασία αυξήθηκε σταδιακά μέχρι τους 110°C, όπου και διατηρήθηκε για 15 λεπτά, ώστε το δείγμα να χάσει όλη του την υγρασία. Έπειτα, η θερμοκρασία αυξήθηκε έως τους 900°C, όπου και παρέμεινε για 10 λεπτά. Το ποσοστό των πτητικών συστατικών υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$\text{Πτητικά}(\% \text{ επί ξηρού}) = \frac{\text{Βάρος στους 110} - \text{Βάρος στους 900}}{\text{Βάρος στους 110}} * 100$$

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

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

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων C, H, N, S O έγινε με τη χρήση του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή, τύπου Flash 200 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific, στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο αναλυτής αποτελείται από αναλυτικό ζυγό τύπου XP6 και αυτόματο δειγματολήπτη τύπου MAS 200R συνδεδεμένο με στήλη χαλαζία. Η στήλη χαλαζία βρίσκεται σε φούρνο θερμοκρασίας 900°C ηλίου (He) και είναι συνδεδεμένη με αέριο χρωματογράφο. Ο αναλυτής λειτουργεί στα 220 V και 50 Hz.

Ο στοιχειακός αναλυτής περιέχει ένα φούρνο καύσης, ο οποίος διατηρείται σε θερμοκρασία 900°C. Στο φούρνο καύσης υπάρχει στήλη από χαλαζία, η οποία περιέχει δύο καταλύτες που διευκολύνουν, διαδοχικά, την οξειδωση και αναγωγή του στερεού δείγματος. Το οξειδωτικό τμήμα αποτελείται από CuO και το αναγωγικό τμήμα από Cu. Κατά την οξειδωση, στο οξειδωτικό τμήμα του φούρνου (CuO) επιτυγχάνονται στιγμιαίες θερμοκρασίες της τάξης των 1800°C. Στη θερμοκρασία αυτή, το στερεό δείγμα οξειδώνεται πλήρως στα αέρια CO₂, H₂O, NO_x και SO₃. Στη συνέχεια, τα αέρια αυτά εισέρχονται μέσω της αναγωγικής ζώνης (Cu) στην οποία τα NO_x ανάγονται σε N₂ και το SO₃ ανάγεται σε SO₂.

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

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

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

Ο προσδιορισμός της ανώτερης θερμογόνου δύναμης δίνεται από τον τύπο:

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

Όπου C, H, O, S: Οι ποσότητες άνθρακα, υδρογόνου, οξυγόνου, και αζώτου επί ξηρού άνευ τέφρας αντίστοιχα, που υπάρχουν στο δείγμα [24].

3.2 Μέθοδος Έκπλυσης Βιομαζικών Υλικών

Τα ανόργανα συστατικά δημιουργούν προβλήματα στον εξοπλισμό (επικαθίσεις και επισκωριάσεις), τα οποία μπορούν να περιοριστούν σε σημαντικό βαθμό με την αφαίρεση τους από την αρχική πρώτη ύλη, μέσω έκπλυσης του δείγματος με νερό.

Τα αντιπροσωπευτικά δείγματα που αφορούν την παρούσα εργασία (κοκκομετρίας <200μm) υπέστησαν προκατεργασία για την αφαίρεση του μέγιστου δυνατού ποσοστού των ανόργανων συστατικών τους για την παρασκευή εκχυλισμένων δειγμάτων. Αυτά με την σειρά τους χρησιμοποιήθηκαν για θερμικές αναλύσεις και αναλύσεις των τεφρών. Στην προκειμένη περίπτωση, η εν λόγω προκατεργασία είναι η θερμή έκπλυση με νερό. Δείγμα στερεάς βιομάζας τοποθετήθηκε σε φιάλη με διπλά απιονισμένο νερό με αναλογία ποσοτήτων 1g/120mL νερού. Στην συνέχεια το διάλυμα θερμάνθηκε στους 80°C υπό συνεχή ανάδευση για 2 ώρες. Στο τελικό μέρος της διαδικασίας έγινε διήθηση (φιάλη Buchner) και ξήρανση στους 110°C μέχρι την επίτευξη σταθερού βάρους, με στόχο την ανάκτηση του εκχυλισμένου-στερεού δείγματος.

3.3 Θερμοβαρτομετρική Ανάλυση

3.3.1 Διάταξη συστήματος θερμοζυγού

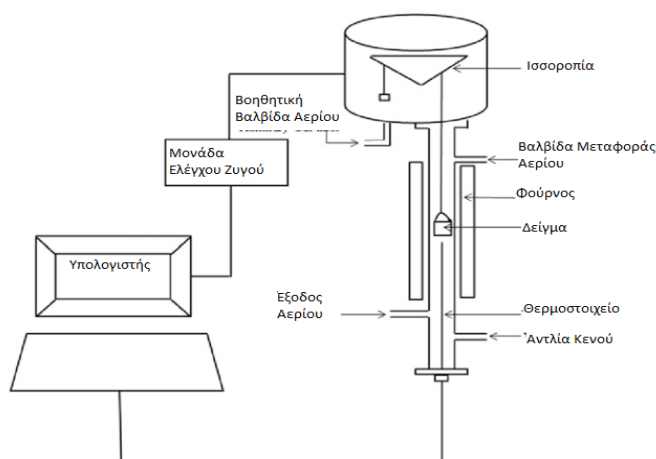
Χρησιμοποιώντας θερμοζυγό τύπου TGA 6 της εταιρίας Perkin Elmer (εικονίζεται παρακάτω) πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα της εν λόγω ανάλυσης.



Σχήμα 3.1: Θερμοζυγός τύπου TGA 6 της εταιρίας Perkin Elmer

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζονται τα κύρια μέρη του θερμοζυγού:

- i) Σύστημα θέρμανσης-ψύξης,
- ii) Σύστημα μέτρησης του σήματος,
- iii) Φούρνος,
- iv) Ηλεκτρονικός θερμοζυγός



Σχήμα 3.2: Σχηματική απεικόνιση του θερμοζυγού

Η ανώτατη θερμοκρασία στην οποία δύναται να λειτουργήσει ο φούρνος είναι 1000°C , ενώ ο ρυθμός θέρμανσης μπορεί να είναι από 0 έως $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Η θέρμανση του δείγματος επιτυγχάνεται με συνδυασμό ακτινοβολίας και βεβαιασμένης ακτινοβολίας, μέσω του φέροντος αερίου το οποίο διασχίζει τον χώρο. Το σύστημα αυτόματης ψύξης αποτελείται από έναν σωλήνα που ελίσσεται γύρο από τον φούρνο, χρησιμοποιώντας το νερό ως ψυκτικό μέσο, ενώ περιβάλλει το σύστημα θέρμανσης. Η διάταξη είναι θερμικά μονωμένη και συνδέεται με το σύστημα μέτρησης σήματος, το οποίο αποτελείται από έναν ηλεκτρονικό μικροζυγό.

Η πειραματική διαδικασία ξεκινά με τοποθέτηση του δείγματος στον δειγματοφορέα και έπειτα στον υποδοχέα εντός του φούρνου. Ο υποδοχέας συνδέεται με τον ζυγό μέσω ενός βραχίονα με δύο μέρη, με τον τελευταίο να αντισταθμίζεται από απόβαρο. Ο βραχίονας στηρίζεται σε ηλεκτρικό πηνίο εντός μαγνητικού πεδίου. Οποιαδήποτε εκτροπή της θέσης του υπολογίζεται από οπτικό αισθητήρα και έχει σαν αποτέλεσμα την παροχή ρεύματος στο πηνίο. Η μέτρηση μάζας του δείγματος προσδιορίζεται από την μετατόπιση του βραχίονα σε σχέση με την θέση αναφοράς. Η θέρμανση του δείγματος επιτυγχάνεται με ακτινοβολία και βεβαιασμένη κυκλοφορία, μέσω του αερίου που διασχίζει τον χώρο.

Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής ο οποίος είναι συνδεδεμένος με τον μικροζυγό και το σύστημα θέρμανσης, καταγράφει το σήμα του μικροζυγού και ελέγχει την λειτουργία του θερμοζυγού αλλά και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν (μέσω του λογισμικού Pyris της Perkin Elmer) έχουν την μορφή γραφημάτων στα οποία απεικονίζεται

η μάζα (TG καμπύλες) και ο ρυθμός μεταβολής της μάζας (DTG καμπύλες), σε συνάρτηση είτε με την θερμοκρασία, είτε με τον χρόνο ανάλυσης.

Τα αέρια που δύνανται να χρησιμοποιηθούν για τον θερμοζυγό είναι αέρας, άζωτο, ευγενές αέριο (ήλιο, αργό) και άλλα αέρια, ανάλογα με το επιθυμητό είδος θέρμανσης και χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

A) Τα αέρια της ατμόσφαιρας της αντίδρασης (αέρας στην περίπτωση της καύσης, άζωτο στην περίπτωση της πυρόλυσης), τα οποία εισέρχονται από το επάνω τμήμα του θερμοζυγού.

B) Τα αέρια του ζυγού (ήλιο, αργό ή άζωτο), τα οποία εισέρχονται από το κάτω τμήμα του θερμοζυγού.

3.3.2 Μεθοδολογία δοκιμών και πειραματική διαδικασία

Μέσω του θερμοζυγού πραγματοποιήθηκαν πειράματα πυρόλυσης και καύσης. Η πειραματική διαδικασία ξεκίνησε με πυρόλυση, για την οποία διοχετεύθηκε στον φούρνο αέριο άζωτο με ρυθμό ροής 35 mL/min. Επιλέχθηκε το άζωτο λόγω της πυκνότητάς του, η οποία είναι μεγαλύτερη από εκείνη του αέρα στο εσωτερικό του φούρνου με αποτέλεσμα να τον απομακρύνει. Επίσης απομακρύνει τα πτητικά προϊόντα, ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι δευτερογενείς αντιδράσεις μεταξύ αέριων προϊόντων και θερμού στερεού για πιο αξιόπιστα αποτελέσματα.

Για την πυρόλυση το δείγμα αφού παρέμεινε στους 30°C για ένα λεπτό, η θερμοκρασία αυξήθηκε έως τους 110°C με ρυθμό 10°C/min, όπου παρέμεινε για 15 λεπτά ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Στην συνέχεια η θερμοκρασία αυξήθηκε έως τους 850°C με τον ίδιο ρυθμό (10°C/min) όπου και παρέμεινε για 10 λεπτά.

Για την διαδικασία της καύσης τόσο των αρχικών δειγμάτων όσο και των μιγμάτων, χρησιμοποιήθηκε αέρας ως αέριο αντίδρασης, με ρυθμό ροής 35 mL/min, ενώ η θερμοκρασία αυξήθηκε με ρυθμό 10°C/min. Ο χρόνος παραμονής στους 900°C ήταν 10 λεπτά.

Τα θερμογραφήματα TGA αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό των σχετικών παραμέτρων καύσης, όπως την θερμοκρασία ανάφλεξης (T_i) και την τελική (T_f) θερμοκρασία καύσης, τον μέγιστο ρυθμό απώλειας βάρους (R_{max}), την θερμοκρασία που αντιστοιχεί στον μέγιστο ρυθμό (T_{max}) και τον τελικό χρόνο (t_f). Η αρχική θερμοκρασία υπολογίστηκε στο 1% της μετατροπής του δείγματος [25]. Η αντιδραστικότητα (R_f) υπολογίστηκε σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$R_f = \frac{R_{max}}{T_{max}} * 100$$

Όπου το R_{max} εκφράζεται σε (% min⁻¹) και το T_{max} σε (°K).

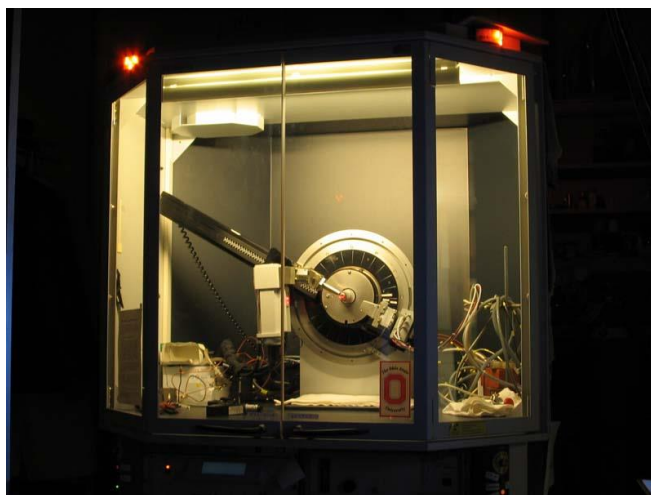
3.4 Αναλύσεις Τεφρών

Οι παραγόμενες, από την καύση των αρχικών δειγμάτων, τέφρες αναλύθηκαν με σκοπό την εύρεση των ορυκτολογικών τους φάσεων, τον προσδιορισμό των περιεχόμενων κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, αλλά και τον προσδιορισμό της συμπεριφοράς τήξης τους (ευτηκτότητα).

Για τον προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων των τεφρών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της περιθλασιμετρίας Ακτίνων -X (XRD). Για τις χημικές αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS). Για τον προσδιορισμό του πυριτίου πραγματοποιήθηκαν διαλυτοποιήσεις, με χρήση οξέων. Τα παραγόμενα διαλύματα αναλύθηκαν με την μέθοδο Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης. Ο προσδιορισμός του φωσφόρου πραγματοποιήθηκε επίσης με διαλυτοποιήσεις, με τα παραγόμενα διαλύματα να αναλύονται με την μέθοδο χρωματικού προσδιορισμού. Τέλος η συμπεριφορά τήξης αναλύθηκε με την χρήση θερμαινόμενου μικροσκοπίου οριζόντιου άξονα.

3.4.1 Ορυκτολογική ανάλυση

Για την ορυκτολογική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε το σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD), τύπου D-8 Advance , της εταιρίας BrukerAXS στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων (το οποίο εικονίζεται παρακάτω).



Σχήμα 3.3: Περιθλασίμετρο τύπου D-8 Advance

Μέσω της μεθόδου αυτής γίνεται προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων των ορυκτών του δείγματος, χωρίς να είναι απαραίτητη η καταστροφή του. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους, ενώ εξετάζεται η συμβολή της θερμοκρασίας στο σχηματισμό αυτών των φάσεων.

Προτού ξεκινήσει η διαδικασία, πραγματοποιήθηκε λειοτρίβηση κάθε τέφρας σε αχάτη και η σκόνη που προέκυψε τοποθετήθηκε στην κοιλότητα κατάλληλου πλαστικού υποδοχέα επιφάνειας μερικών cm^2 , δημιουργώντας λεία και επίπεδη επιφάνεια. Η διαδικασία ξεκινά με δέσμη ακτίνων X να κατευθύνεται στο δείγμα, όπου οι ακτίνες περιθλώνται. Κατά την περιστροφή του δείγματος ως προς τη δέσμη των ακτίνων, μόνο σε ορισμένες γωνίες (2θ) προκύπτει συμφασική ανάκλαση των ακτίνων από την επιφάνειά του και για κάθε τέτοια γωνία μέσω του απαριθμητή έγινε καταγραφή της έντασης, της ανακλώμενης ακτινοβολίας. Για την μέτρηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε λυχνία Cu τάσης 35kV και έντασης 35mA με καταμετρητή LynxEve και φίλτρο Ni. Οι συνθήκες μέτρησης ήταν $4-70^\circ$, βήμα 0.02° και χρόνο/βήμα 63sec.

3.4.2 Χημική ανάλυση

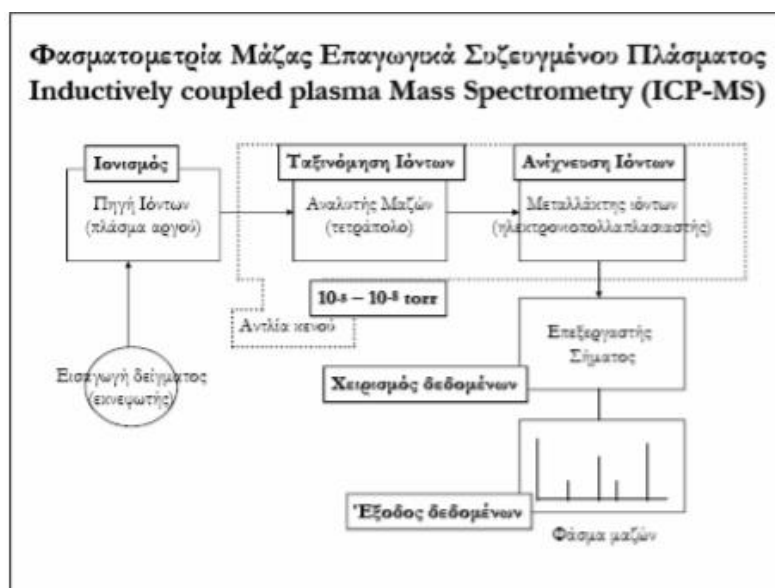
Για τον προσδιορισμό των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων των τεφρών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS), μέσω του οργάνου ICP-MS τύπου 7500 cx της εταιρίας Agilent Technologies, στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, της σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος (το οποίο εικονίζεται παρακάτω).



Σχήμα 3.4: ICP-MS 7500cx

Το όργανο αυτό έχει την δυνατότητα ανάλυσης 75 στοιχείων του περιοδικού συστήματος με πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης ($<1\text{ppb}$) τόσο σε απλά υδατικά διαλύματα, όσο και σε σύνθετα δείγματα, επιπλέον έχει εφοδιαστεί με τετραπολικό φίλτρο μάζας ώστε να αυξηθούν κατά πολύ οι ταχύτητες σάρωσης.

Στο παρακάτω σχεδιάγραμμα απεικονίζονται τα μέρη λειτουργίας του οργάνου τα οποία είναι: το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, το σύστημα ατομοποίησης (πλάσμα αργού), ο αναλυτής μάζας, ο ανιχνευτής ιόντων και ο επεξεργαστής σήματος, ενώ είναι συνδεδεμένο με αυτόματο δειγματολήπτη τύπου ASX-50, της εταιρίας Agilent Technologies.



Σχήμα 3.5: Σχεδιάγραμμα λειτουργίας του οργάνου ICP-MS

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

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

Πίνακας 3.1: Όρια ανίχνευσης οργάνου ICP-MS

Στοιχείο	Όριο ανίχνευσης (ppm)	Στοιχείο	Όριο ανίχνευσης (ppb)
Na	0,12	Mn	0,0136
Mg	0,0601	Cu	0,209
Al	0,234	Zn	0,333
K	2,57	As	0,183
Ca	0,00974	Se	0,169
Fe	0,00158	Sr	0,00416
		Cd	0,0502
		Hg	0,056
		Pb	0,0134

Για την μέτρηση της συγκέντρωσης του πυριτίου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης. Το όργανο που επιλέχθηκε για την μέτρηση αυτή ήταν το φασματόμετρο τύπου AAnalyst 100, της εταιρίας Perkin Elmer, στο Εργαστήριο Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων (το οποίο εικονίζεται παρακάτω).



Σχήμα 3.6: Φασματόμετρο AAnalyst 100 της εταιρίας Perkin Elmer

Η λειτουργία του φασματόμετρου βασίζεται στην μέθοδο φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης, μιας οπτικής μεθόδου ενόργανης ανάλυσης. Το όργανο αποτελείται από πηγή ακτινοβολίας, σύστημα ατομοποίησης με φλόγα, μονοχρώματα, ανιχνευτή σήματος και σύστημα μέτρησης της καταγραφής.

Η πηγή του φασματόμετρου παρείχε ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος για το πυρίτιο, η οποία διερχόταν μέσα από τη φλόγα (διαδρομή δείγματος), αλλά και έξω από αυτή (διαδρομή αναφοράς) με τη βοήθεια τεμαχιστή δέσμης. Μετά τη φλόγα και οι δύο ακτινοβολίες ακολουθούσαν την ίδια διαδρομή μέχρι τον ανιχνευτή. Στο σύστημα ατομοποίησης, μικρή ποσότητα από κάθε διάλυμα ψεκάστηκε μέσα στη φλόγα, με συνέπεια την εξαέρωση του, δηλαδή την διάσπαση των μοριακών ενώσεων του εξεταζόμενου στοιχείου σε άτομα και διέγερση των ατόμων με την απορρόφηση μέρους της διερχόμενης από τη φλόγα ακτινοβολίας. Στην συνέχεια μετρήθηκε, μέσω του ανιχνευτή, η ισχύς των δύο ακτινοβολιών, τόσο εκείνης που ακολούθησε τη διαδρομή του δείγματος όσο και εκείνης που ακολούθησε την διαδρομή αναφοράς και το σήμα του αποτυπώθηκε στο σύστημα καταγραφής ενώ τα αποτελέσματα (συγκέντρωση πυριτίου σε mg/L) αποτυπώθηκαν στην οθόνη του οργάνου. Τέλος, για κάθε δείγμα υπολογίστηκαν: η συγκέντρωση του πυριτίου σε mg ανά κιλό υλικού (ppm), η αντίστοιχη συγκέντρωση του SiO₂ καθώς και το ποσοστό του SiO₂ επί τοις εκατό ξηρού δείγματος.

Για το προσδιορισμό της, περιεχόμενης στις τέφρες, συγκέντρωσης του φωσφόρου πραγματοποιήθηκε η μέθοδος του χρωματογραφικού προσδιορισμού με την χρήση του φασματοφωτομέτρου ορατού υπεριώδους τύπου DR/4000 U εταιρίας Hach, στο Εργαστήριο

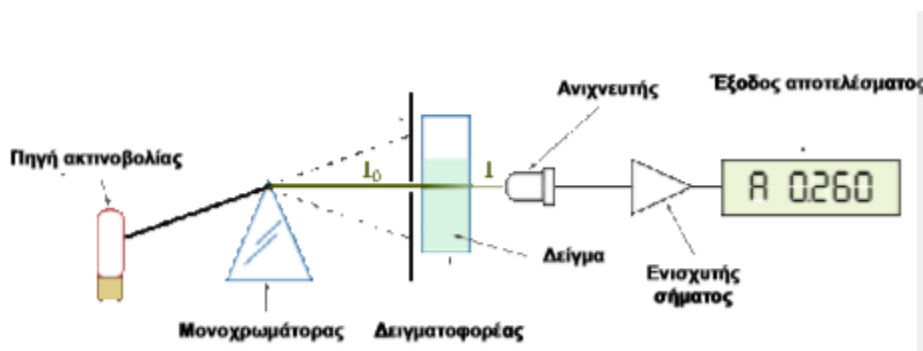
Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων (το οποίο απεικονίζεται παρακάτω).



Σχήμα 3.7: Φασματοφωτόμετρο DR/4000U της εταιρίας Hach

Μέσω της μεθόδου διαλυτοποίησης υπό την επίδραση οξέων επιτεύχθηκε διαλυτοποίηση των τεφρών. Για τη διαδικασία τέτοιου τύπου χρησιμοποιείται συνήθως μείγμα οξέων ανάλογο με το εκάστοτε δείγμα, ενώ σε περίπτωση που υπάρχει οργανική ουσία, καταστρέφεται με την επίδραση υπεροξειδίου του υδρογόνου ή υπερχλωρικού οξέος.

Το όργανο αποτελείται από πηγή φωτός, μονοχρωμάτορα, δειγματοφορέα, ανιχνευτή φωτός και σύστημα απεικόνισης της μέτρησης (τα οποία απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα).



Σχήμα 3.8: Διάταξη λειτουργίας φασματοφωτομέτρου

Η επιλεγμένη ακτινοβολία για την παροχή της πηγής είναι μήκους κύματος 460 nm, τιμή όπου απορροφά το σύμπλοκο του φωσφόρου. Το τυφλό δείγμα τοποθετείται εντός του δειγματοφορέα. Το δείγμα περιείχε όλα τα αντιδραστήρια εκτός του φωσφόρου του οποίου η απορρόφηση ορίστηκε ίση με το μηδέν και στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις για τα υπόλοιπα δείγματα. Η ακτινοβολία περνώντας μέσα από κάθε δείγμα υπέστη απορρόφηση από το σύμπλοκο του φωσφόρου (το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε σε κάθε δείγμα εκτός του τυφλού) και κατέληξε στον ανιχνευτή, όπου καταγράφηκε η έντασή της. Η τιμή που προέκυψε μέσω της διαδικασίας συγκρίθηκε με την τιμή της έντασης της ακτινοβολίας που διήλθε από το τυφλό δείγμα (μηδενική απορρόφηση) ώστε να υπολογιστεί η

τιμή της απορρόφησης, η οποία απεικονίστηκε στην οθόνη του οργάνου. Όσο μεγαλύτερη ήταν η συγκέντρωση του P_2O_5 στο διάλυμα, τόσο μεγαλύτερη ήταν και η απορρόφηση που μετρήθηκε.

Τέλος για κάθε δείγμα υπολογίστηκε η συγκέντρωση του P_2O_5 σε mg ανά κιλό υλικού (ppm) καθώς και το ποσοστό του επί τοις εκατό ξηρού δείγματος, με όριο ανίχνευσης της μεθόδου τα 0.09 ppm P_2O_5 .

3.4.3 Ανάλυση ευτηκτότητας

Για τον προσδιορισμό της συμπεριφοράς τήξης των τεφρών πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευτηκτότητας με τη χρήση θερμαινόμενου μικροσκοπίου οριζοντίου άξονα, στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων (το οποίο εικονίζεται παρακάτω).



Σχήμα 3.9: Θερμαινόμενο μικροσκόπιο οριζόντιου άξονα

Η θερμοκρασία του οργάνου δύναται να αυξηθεί έως τους 1500°C και ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας που επιλέχθηκε ήταν $9\text{-}13^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Ο προσδιορισμός της αρχικής θερμοκρασίας παραμόρφωσης μαλάκυνσης, ημισφαιρίου και ροής έγινε σύμφωνα με το πρότυπο CEN/ITS 15370 σε οξειδωτικές συνθήκες.

Η διαδικασία ξεκίνησε με την λήψη ελάχιστης ποσότητας τέφρας, η οποία μορφοποιήθηκε σε κυλινδρικό δοκίμιο $3\times 3\text{mm}$ και τοποθετήθηκε στο θερμαινόμενο μικροσκόπιο. Πραγματοποιήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας με σταθερό ρυθμό, έως ότου παρατηρηθεί η πρώτη ελάχιστη αλλοίωση (λιώσιμο) του δείγματος (θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης), ώστε να ληφθεί η πρώτη φωτογραφία. Με την πάροδο του χρόνου το δείγμα συνέχιζε την παραμόρφωση του με παράλληλη αύξηση της θερμοκρασίας, μέχρι που το δείγμα έλιωσε τελείως. Καθόλη την διάρκεια του πειράματος πραγματοποιήθηκε λήψη φωτογραφιών, μέσω των οποίων προσδιορίστηκαν οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες τήξης (θερμοκρασίες μαλάκυνσης, ημισφαιρίου και ροής).

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

4.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων Βιομάζας και Λιγνίτη

4.1.1 Αρχικά δείγματα

Στον Πίνακα 4.1 παρατηρείται ότι όλα τα βιομαζικά υλικά έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά σε σύγκριση με τον λιγνίτη Μαυροπηγής. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι διαδικασίες ανάφλεξης και καύσης να λαμβάνουν χώρα ταχύτερα, αφού τα πτητικά συστατικά συνεισφέρουν στην θερμογόνο δύναμη του καυσίμου.

Αντίθετα, το ποσοστό μόνιμου άνθρακα του λιγνίτη Μαυροπηγής είναι σχετικά μεγαλύτερο σε σχέση με τα βιομαζικά υλικά, με εξαίρεση τους κώνους αραβοσίτου και τα δασικά υπολείμματα τα οποία έχουν παραπλήσια τιμή.

Τέλος, τα ποσοστά τέφρας των βιομαζικών υλικών είναι σημαντικά μικρότερα από εκείνα του λιγνίτη Μαυροπηγής.

Πίνακας 4.1 Προσεγγιστική ανάλυση (%επί ξηρού)

Δείγμα	Πτητική ύλη	Μόνιμος Άνθρακας	Τέφρα
Κώνοι αραβοσίτου (ΑΡΑΒ)	80.8	17.6	1.6
Δασικά υπολείμματα (ΔΑΣ)	83.0	16.1	0.9
Στέμφυλα (ΣΤΕ)	72.0	13.3	14.7
Λιγνίτης Μαυροπηγής (ΛΜ)	57.5	17.1	25.4

Στον Πίνακα 4.2 παρατηρείται ότι για τον λιγνίτη Μαυροπηγής αλλά και για τα στέμφυλα, το ποσοστό του αζώτου ισούται και υπερβαίνει, αντίστοιχα, το 2%. Η τιμή αυτή είναι οριακή για την πιθανότητα ύπαρξης ανεπιθύμητων εκπομπών ενώσεων αζώτου σε θερμικές διεργασίες. Τα ποσοστά του θείου σε όλα τα δείγματα, συμπεριλαμβανομένου του λιγνίτη Μαυροπηγής, είναι αμελητέα, επομένως δεν αναμένεται να δημιουργηθούν προβλήματα εκπομπών οξειδίων του θείου.

Τα υψηλά ποσοστά άνθρακα και υδρογόνου σε συνδυασμό με τα χαμηλά ποσοστά τέφρας συνεισφέρουν θετικά στην θερμογόνο δύναμη. Η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη των βιομαζικών υλικών είναι παρόμοια και μεγαλύτερη από εκείνη του λιγνίτη Μαυροπηγής, με εξαίρεση των κώνων αραβοσίτου.

Πίνακας 4.2 Στοιχειακή ανάλυση (% επί ξηρού)

Δείγμα	C	H	N	O	S	A.Θ.Δ* (MJ/kg)
(ΑΡΑΒ)	43.9	5.8	-	48.7		15.7
(ΔΑΣ)	53.2	6.2	0.3	39.4	0.1	21.7
(ΣΤΕ)	49.4	6.5	2.6	26.3	0.5	20.8
(ΛΜ)	44.9	5.3	2.0	21.9	0.5	18.8

*Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (επί ξηρού άνευ τέφρας)

4.1.2 Εκχυλισμένα δείγματα

Συγκρίνοντας τον Πίνακα 4.3 με τον Πίνακα 4.1, παρατηρείται ότι μετά την διαδικασία της έκπλυσης τα πτητικά συστατικά των κώνων αραβοσίτου αυξήθηκαν, ενώ ο μόνιμος άνθρακας μειώθηκε. Η τέφρα όλων των δειγμάτων μειώθηκε σημαντικά κατά 50-70%.

Πίνακας 4.3 Προσεγγιστική ανάλυση (%επί ξηρού)

Δείγμα	Πτητική ύλη	Μόνιμος Άνθρακας	Τέφρα
(ΑΡΑΒ _ε)	90.8	8.4	0.8
(ΔΑΣ _ε)	83.2	16.1	0.7
(ΣΤΕ _ε)	72.4	23.7	3.9

Στον Πίνακα 4.4 παρατηρείται ότι μέσω της έκπλυσης αυξάνεται το ποσοστό του στοιχειακού άνθρακα αλλά και του υδρογόνου, ενώ το οξυγόνο δεν παρουσιάζει κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή. Αυτό, σε συνδυασμό με το μικρότερο ποσοστό τέφρας των δειγμάτων είχε σαν αποτέλεσμα να αυξηθεί η ΑΘΔ. Το ποσοστό του θείου παραμένει σε μη επικίνδυνα επίπεδα, ωστόσο το ποσοστό του αζώτου, στα στέμφυλα, παρουσιάζει κάποια αύξηση, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την αυξημένη πιθανότητα ύπαρξης εκπομπών NO_x.

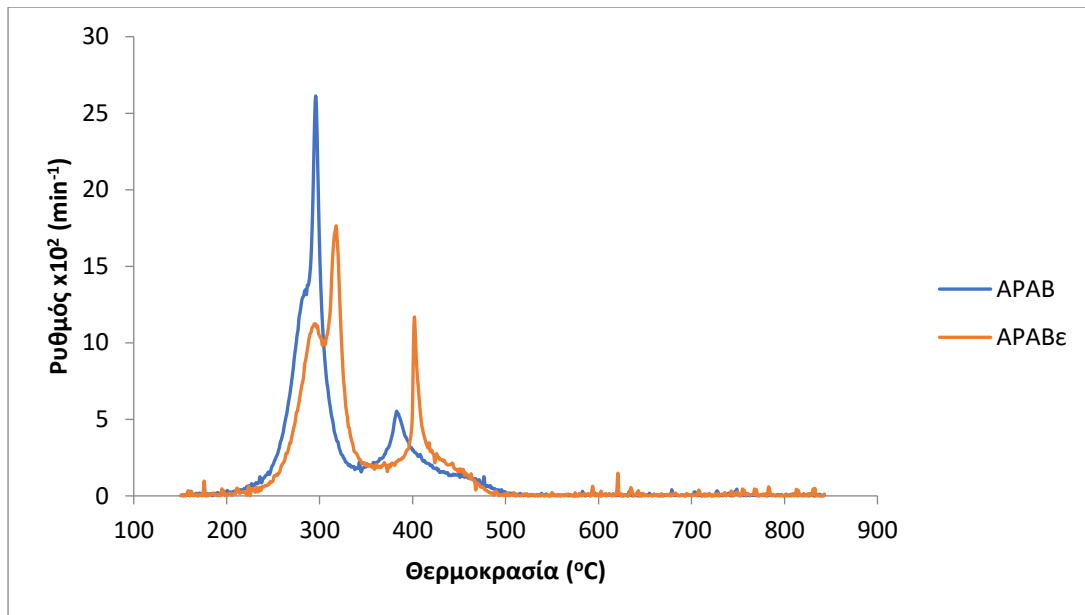
Πίνακας 4.4 Στοιχειακή ανάλυση (% επί ξηρού)

Δείγμα	C	H	N	O	S	A.Θ.Δ* (MJ/kg)
(ΑΡΑΒ _ε)	44.6	5.9	-	48.7	-	16
(ΔΑΣ _ε)	53.8	6.3	-	39.2	-	21.1
(ΣΤΕ _ε)	59.6	6.9	3.2	25.9	0.5	25.4

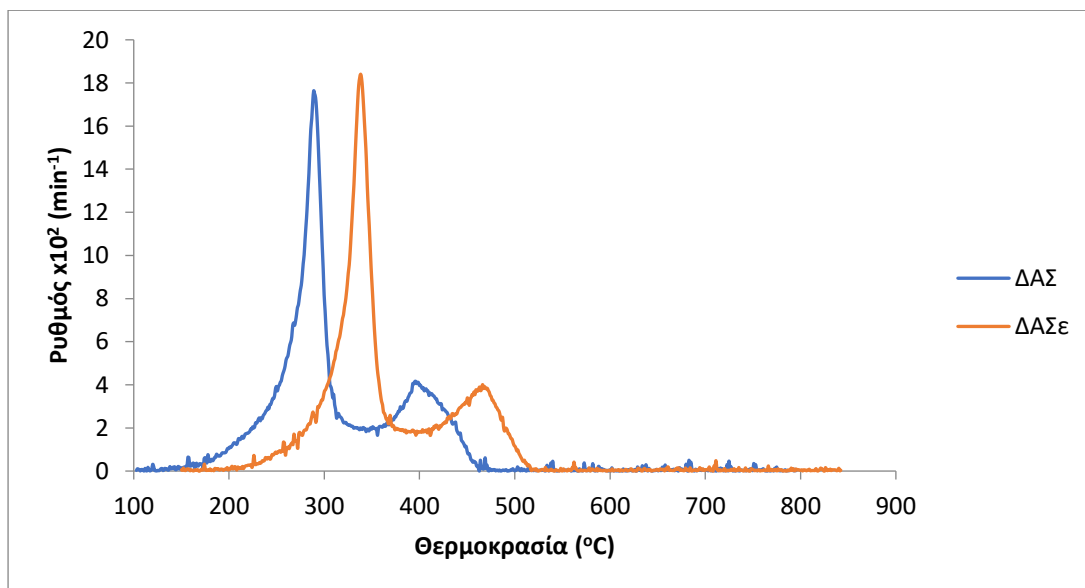
4.2 Θερμική Συμπεριφορά κατά την Καύση των Δειγμάτων

Τα προφίλ DTG καύσης των βιομαζικών υλικών πριν και μετά την έκπλυση παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.1-4.3. Η θερμική αποσύνθεση των μη-εκχυλισμένων βιομαζικών υλικών, ξεκινά περίπου στους 200°C. Μέγιστη απώλεια μάζας παρατηρείται σε ένα εύρος 220-350°C. Παρουσιάζεται ως κορυφή, η οποία αποδίδεται στην θερμική αποσύνθεση της κυτταρίνης, σε συνδυασμό με μια χαμηλότερη κορυφή στα αριστερά η οποία οφείλεται στην θερμική αποσύνθεση της ημι-κυτταρίνης [25, 26]. Στο προφίλ των στέμφυλων, η συμβολή της ημι-κυτταρίνης είναι πολύ πιο ευδιάκριτη σε σχέση με τα άλλα δύο βιομαζικά υλικά. Σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών, εκλύεται και καίγεται το μεγαλύτερο μέρος των πτητικών συστατικών. Παρατηρείται ένα δεύτερο θερμοκρασιακό εύρος αντίδρασης 350-550°C. Στο εύρος αυτό λαμβάνει χώρα η καύση δευτερευόντων αερίων και εξανθρακώματος, με χαμηλότερο ρυθμό και οφείλεται στην θερμική αποσύνθεση της λιγνίνης.

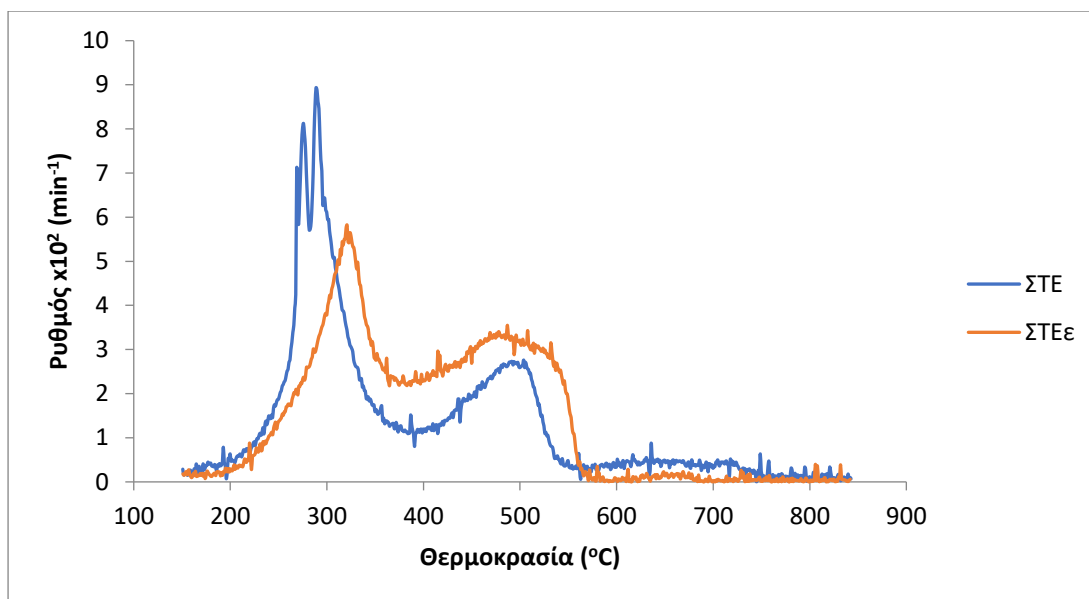
Μετά την έκπλυση, παρατηρείται και στα τρία βιομαζικά υλικά μετατόπιση του προφίλ καύσης 30-40°C προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες, ενώ ο ρυθμός καύσης μειώθηκε σημαντικά με εξαίρεση τα δασικά υπολείμματα. Το φαινόμενο αυτό, κατά πάσα πιθανότητα, οφείλεται στην καταλυτική δράση που έχει το κάλιο, το οποίο απομακρύνθηκε σε πολύ μεγάλο ποσοστό 59-72% μέσω της έκπλυσης. Το κάλιο βρίσκεται σε αφθονία στους κώνους αραβοσίτου και στα στέμφυλα, αλλά συναντάται σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις στα δασικά υπολείμματα όπως θα φανεί στην χημική ανάλυση στην συνέχεια, με αποτέλεσμα αυτά να συμπεριφέρονται διαφορετικά, όπως αναλύθηκε προηγουμένως. Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί και στο παρελθόν σε άλλες περιπτώσεις [27, 28, 29].



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα DTG καύσης κώνων αραβοσίτου, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 4.2: Διάγραμμα DTG καύσης δασικών υπολειμμάτων, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 4.3: Διάγραμμα DTG καύσης στέμφυλων, συναρτήσει τη θερμοκρασίας.

4.2.1 Αρχικά δείγματα

Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται οι παράμετροι καύσης των βιομαζικών υλικών και του λιγνίτη Μαυροπηγής, οι οποίες προσδιορίστηκαν μέσω επεξεργασίας των θερμογραφημάτων. Η θερμοκρασία ανάφλεξης T_i , η οποία εξαρτάται από την περιεκτικότητα και την ενέργεια των πτητικών συστατικών, αλλά και από την αναλογία H/C, ήταν παρόμοια για όλα τα δείγματα, εκτός από τα στέμφυλα στα οποία παρατηρήθηκε μικρότερη τιμή. Στα στέμφυλα, ο μέγιστος ρυθμός καύσης R_{max} ήταν περίπου δύο με τρεις φορές μικρότερος από τις αντίστοιχες τιμές των άλλων δυο βιομαζικών υλικών, αλλά παρατηρήθηκε σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Σύμφωνα με τον δείκτη αντιδραστικότητας R_f , αυτός αυξάνεται μεταξύ των δειγμάτων με την ακόλουθη σειρά: APAB>ΔΑΣ>ΣΤΕ>ΛΜ.

Πίνακας 4.5 Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των αρχικών δειγμάτων

Δείγμα	T_i (°C)	T_{max} (°C)	R_{max} ($\times 10^2 \text{ min}^{-1}$)	R_f ($10^2/\text{min} \cdot \text{K}$)	T_f (°C)	t_f (min)
(APAB)	205	294.6	26.1	18.3	499	38.9
(ΔΑΣ)	205	336.8	17.6	12.6	523	41.3
(ΣΤΕ)	176	289.8	9.0	6.6	751	64.1
(ΛΜ)	215	362.0	4.3	2.7	732	62.2

4.2.2 Εκχυλισμένα δείγματα

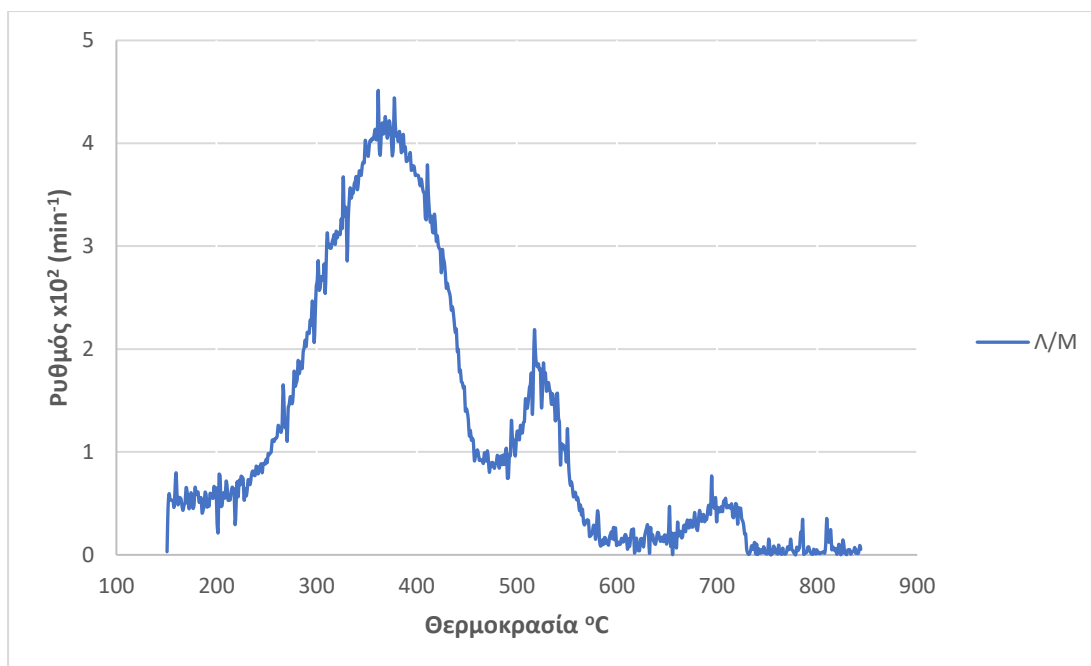
Στον Πίνακα 4.6 αντίστοιχα, παρουσιάζονται οι παράμετροι καύσης μετά την διαδικασία της έκπλυσης και για τα τρία βιομαζικά υλικά, οι οποίοι προσδιορίστηκαν μέσω επεξεργασίας των αντίστοιχων καμπύλων DTG της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης. Μετά την έκπλυση, ο ρυθμός καύσης μειώθηκε στους κώνους αραβοσίτου και στα στέμφυλα, ενώ στα δασικά υπολείμματα δεν παρουσίασε αλλαγή. Τέλος, ο δείκτης αντιδραστικότητας R_f , αυξάνεται ως ακολούθως: $\Delta A\Sigma_\epsilon > APAB_\epsilon > \Sigma TE_\epsilon$.

Πίνακας 4.6 Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των εκχυλισμένων δειγμάτων

Δείγμα	T_i (°C)	T_{max} (°C)	R_{max} ($\times 10^2 \text{ min}^{-1}$)	R_f ($10^2/\text{min} \cdot \text{K}$)	T_f (°C)	t_f (min)
(APAB _ε)	231	332.9	16.2	12.0	536	42.6
(ΔΑΣ _ε)	219	338.1	18.4	13.8	523	41.3
(ΣΤΕ _ε)	194	320.9	5.9	3.9	682	57.2

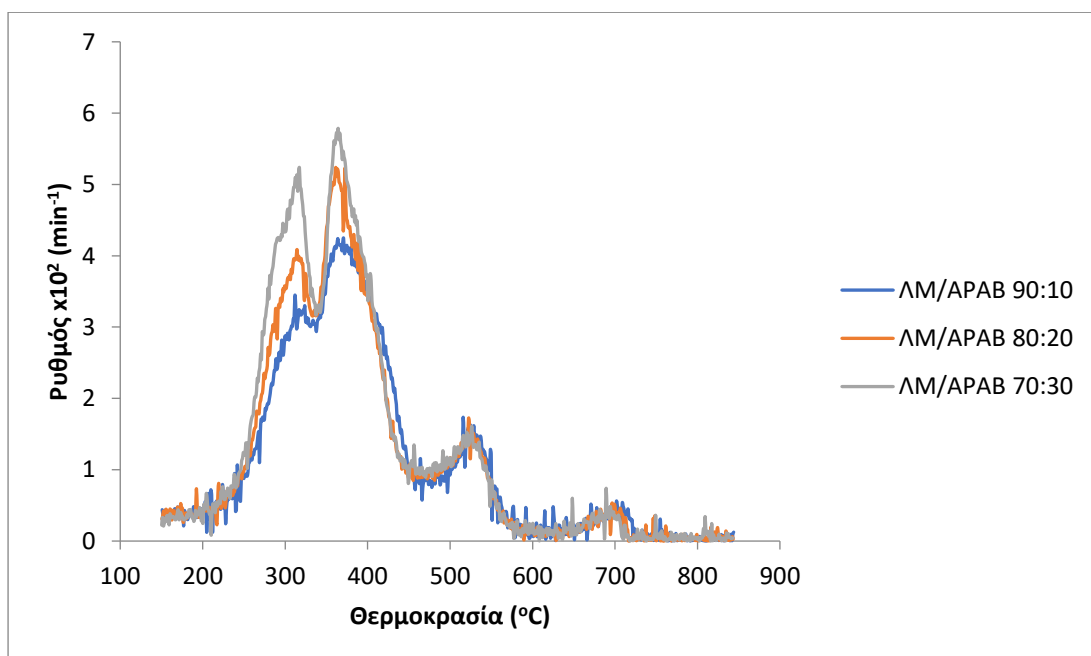
4.2.3 Μίγματα λιγνίτη/βιομάζας

Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζεται το προφίλ DTG καύσης του λιγνίτη Μαυροπηγής. Η μέγιστη απώλεια βάρους του λιγνίτη συμβαίνει μεταξύ 220°C και 480°C και αντιστοιχεί σε καύση πτητικών και εξανθρακώματος, με ρυθμό σημαντικά μικρότερο από αυτό των βιομαζικών υλικών. Το εξανθράκωμα συνέχισε να καίγεται μέχρι τους 600°C. Στους 710°C παρατηρείται μια χαμηλή κορυφή, η οποία οφείλεται στην αποσύνθεση ανθρακικού ασβεστίου, το οποίο περιέχεται στον λιγνίτη, όπως θα φανεί σε παρακάτω αναλύσεις.

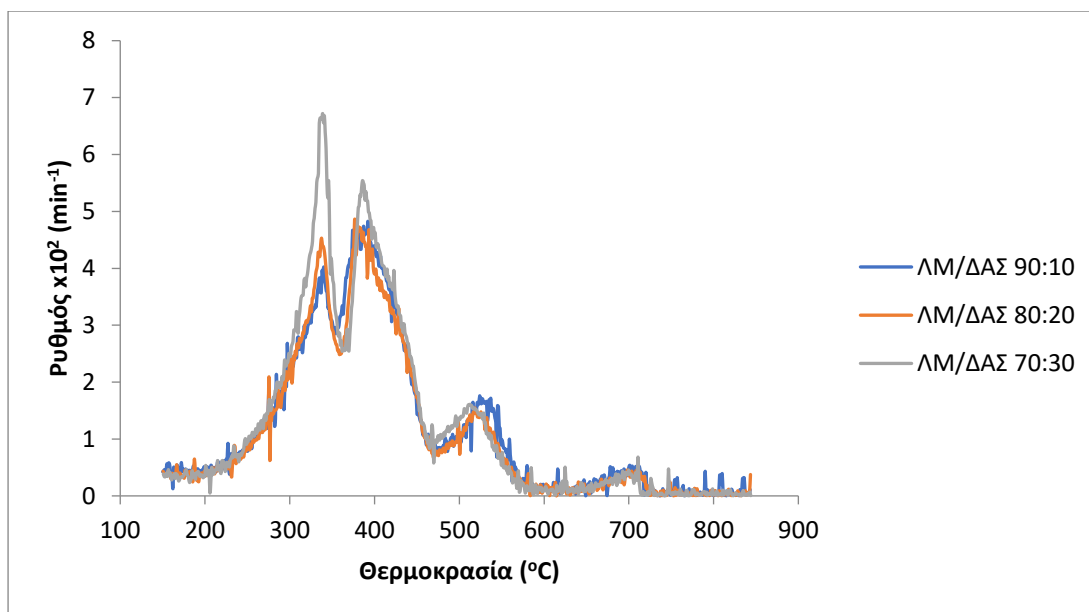


Σχήμα 4.4 Διάγραμμα DTG καύσης του λιγνίτη Μαυροπηγής.

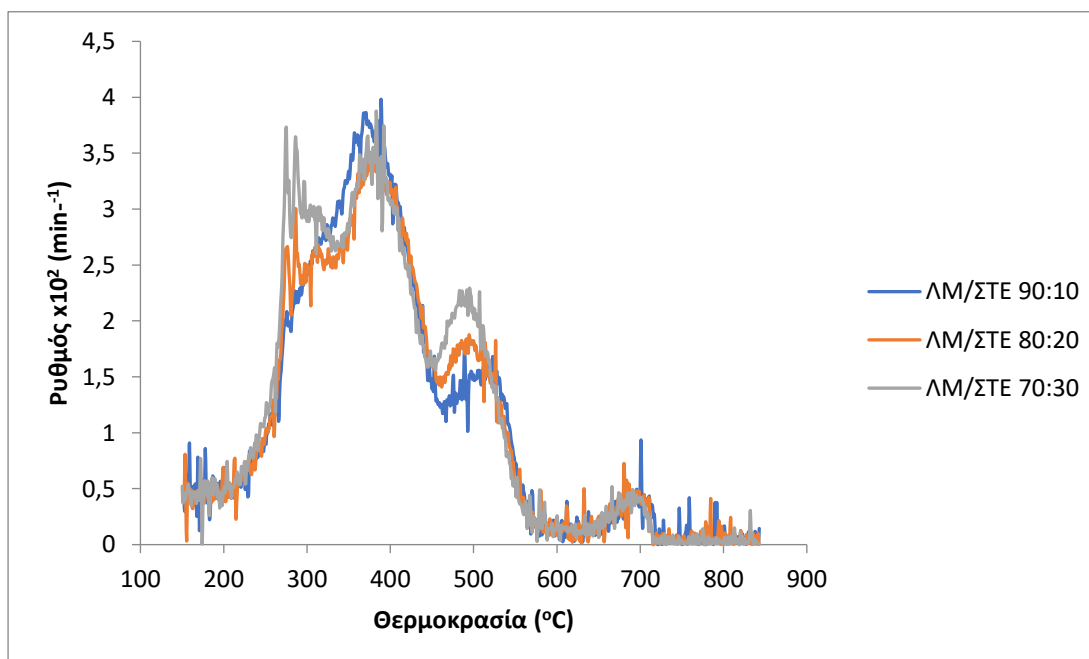
Στα Σχήματα 4.5-4.7 παρουσιάζονται τα προφίλ DTG καύσης του κάθε μίγματος σε αναλογίες 90:10, 80:20 και 70:30. Παρατηρείται ότι σε κάθε μίγμα, η καμπύλη με αναλογία 90:10 παρουσιάζει μικρότερο ρυθμό καύσης σε σχέση με τις άλλες δύο, επομένως όσο αυξάνεται το ποσοστό συμμετοχής της βιομάζας στο μίγμα, αυξάνεται και ο ρυθμός καύσης.



Σχήμα 4.5 Διάγραμμα DTG καύσης των μιγμάτων ΛΜ/ΑΡΑΒ σε αναλογίες 90:10, 80:20, 70:30, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 4.6 Διάγραμμα DTG καύσης των μιγμάτων ΛΜ/ΔΑΣ σε αναλογίες 90:10, 80:20, 70:30, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 4.7 Διάγραμμα DTG καύσης των μιγμάτων ΛΜ/ΣΤΕ σε αναλογίες 90:10, 80:20, 70:30, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

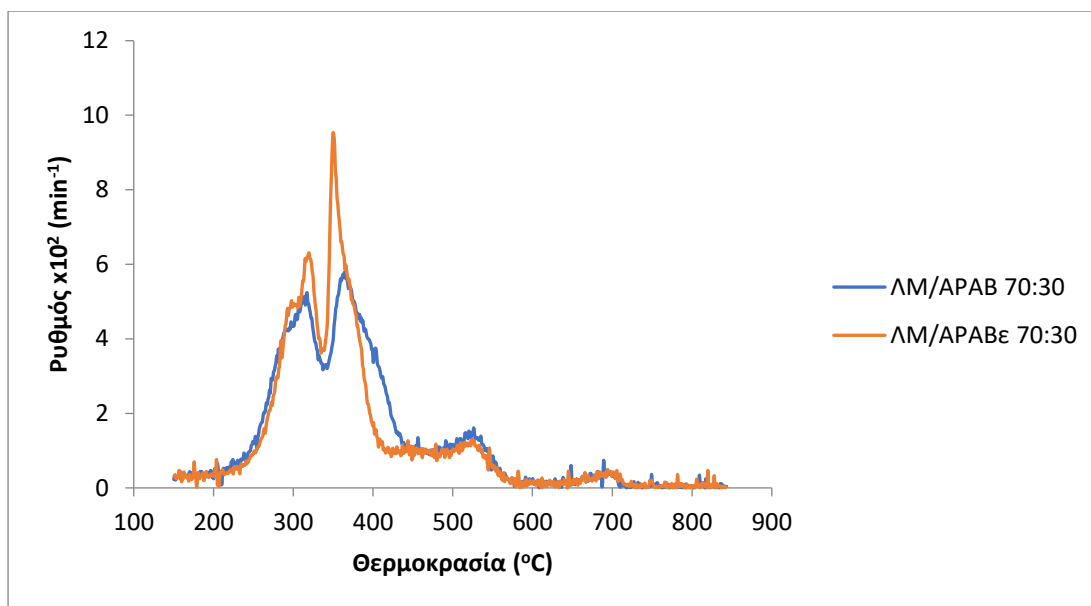
Στον Πίνακα 4.7 παρουσιάζονται οι παράμετροι καύσης των τριών μιγμάτων, με το κάθε μίγμα σε αναλογίες λιγνίτη-βιομάζας 90:10, 80:20 και 70:30, όπως προσδιορίστηκαν από τις καμπύλες DTG της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης. Με την προσθήκη βιομάζας στον λιγνίτη, οι τιμές του ρυθμού R_{\max} ήταν σημαντικά μεγαλύτερες από αυτή του λιγνίτη Μαυροπηγής, όπως φαίνεται σε σύγκριση με τον Πίνακα 4.5. Επίσης, όσο αυξάνεται το ποσοστό συμμετοχής της βιομάζας στο μίγμα, παρατηρείται αύξηση στην απόδοση καύσης, γεγονός που προκύπτει από την αύξηση των αντίστοιχων τιμών του δείκτη αντιδραστικότητας, αλλά και την μείωση των τελικών θερμοκρασιών και του χρόνου καύσης.

Πίνακας 4.7 Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των μιγμάτων

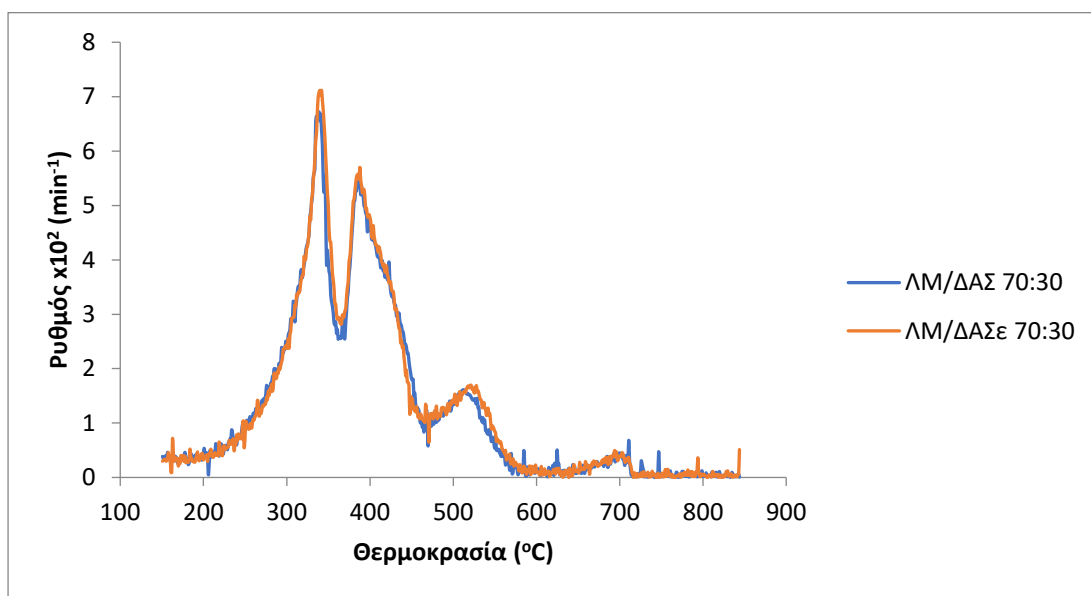
Δείγμα		T_i (°C)	T_{\max} (°C)	R_{\max} $\times 10^2$ (min ⁻¹)	R_f (10 ² /min*°K)	T_f (°C)	t_f
ΛΜ/ΑΡΑΒ	90:10	201	363.3	4.2	2.7	733	62.3
	80:20	204	363.0	5.2	3.3	719	60.9
	70:30	205	363.0	5.8	4.0	710	60.0
ΛΜ/ΔΑΣ	90:10	197	375.0	4.8	2.9	725	61.5
	80:20	197	375.0	4.8	2.9	733	62.3
	70:30	197	335.4	6.9	4.9	717	60.7
ΛΜ/ΣΤΕ	90:10	214	370.0	3.7	2.0	719	60.9
	80:20	204	378.0	3.8	2.1	722	61.2
	70:30	200	382.1	3.8	2.2	724	61.4

4.2.4 Μίγματα λιγνίτη/εκχυλισμένης Βιομάζας

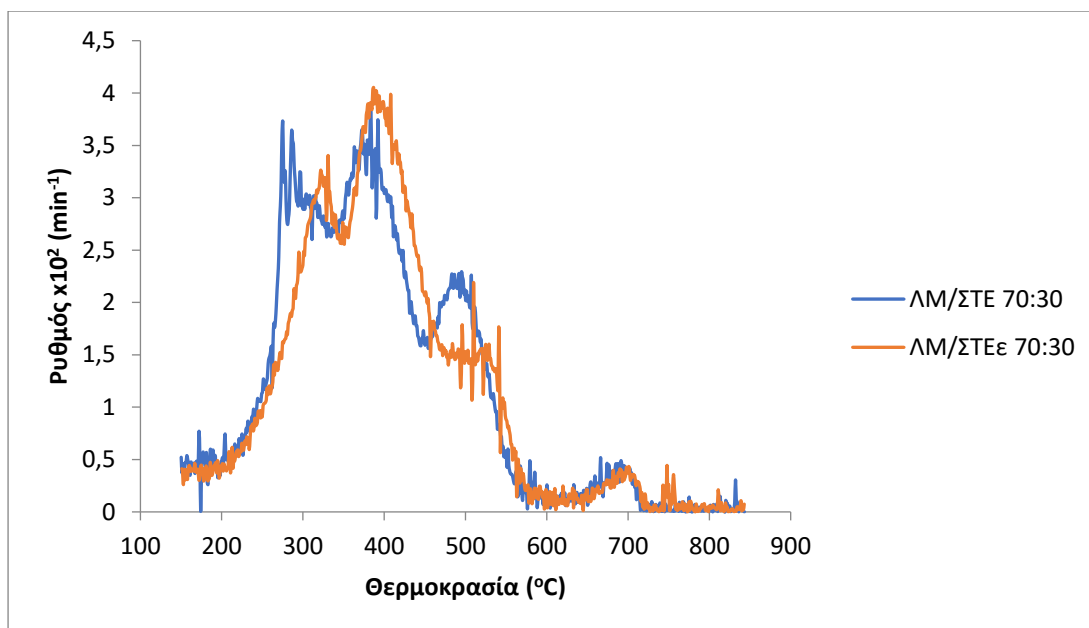
Στα Σχήματα 4.8-4.10 παρουσιάζονται τα προφίλ DTG καύσης των μιγμάτων σε αναλογία λιγνίτη-βιομάζας 70-30. Μετά την έκπλυση και στα τρία μίγματα, παρατηρείται αύξηση του ρυθμού καύσης σε σημαντικό βαθμό, με εξαίρεση του μίγματος δασικών υπολειμμάτων.



Σχήμα 4.8 Διάγραμμα DTG καύσης των μιγμάτων ΛΜ/ΑΡΑΒ και ΛΜ/ΑΡΑΒ_ε σε αναλογία 70:30, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 4.9 Διάγραμμα DTG καύσης των μιγμάτων ΛΜ/ΔΑΣ και ΛΜ/ΔΑΣ_ε σε αναλογία 70:30, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 4.10 Διάγραμμα DTG καύσης των μιγμάτων ΛΜ/ΣΤΕ και ΛΜ/ΣΤΕ_ε σε αναλογία 70:30, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στον Πίνακα 4.8 παρουσιάζονται οι παράμετροι καύσης των μιγμάτων λιγνίτη-βιομάζας σε αναλογία 70:30, πριν και μετά την έκπλυση, οι οποίοι προσδιορίστηκαν από τις καμπύλες DTG της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης. Στον παρακάτω πίνακα παρατηρείται μικρή αύξηση των τιμών της μέγιστης και της τελικής θερμοκρασίας μετά την έκπλυση, με εξαίρεση των κώνων αραβοσίτου. Επίσης, παρατηρείται αύξηση του ρυθμού καύσης και του δείκτη αντιδραστικότητας, με τον τελευταίο να αυξάνεται ως ακολούθως: ΛΜ/ΑΡΑΒ_ε>ΛΜ/ΑΡΑΒ, ΛΜ/ΔΑΣ_ε> ΛΜ/ΔΑΣ, ΛΜ/ΣΤΕ_ε> ΛΜ/ΣΤΕ.

Πίνακας 4.8 Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης σκέτων και εκχυλισμένων μιγμάτων

Δείγμα	T _i (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} (x10 ² min ⁻¹)	R _f (10 ² /min*Κ)	T _f (°C)	t _f (min)
ΛΜ/ΑΡΑΒ	205	363.0	5.8	4.0	710	60.0
ΛΜ/ΑΡΑΒ _ε	205	349.4	9.6	6.6	710	60.0
ΛΜ/ΔΑΣ	197	335.4	6.9	4.9	717	60.7
ΛΜ/ΔΑΣ _ε	200	340.8	7.2	5.1	722	61.2
ΛΜ/ΣΤΕ	200	382.1	3.8	2.2	724	61.4
ΛΜ/ΣΤΕ _ε	205	385.6	4.1	2.4	725	61.5

4.3 Χαρακτηρισμός Τεφρών των Δειγμάτων

4.3.1 Ορυκτολογική και χημική ανάλυση, ανάλυση ευτηκτότητας αρχικών και εκχυλισμένων δειγμάτων βιομάζας

Στον Πίνακα 4.9 παρουσιάζεται η ορυκτολογική ανάλυση των τεφρών των δειγμάτων βιομάζας (550°C), πριν και μετά την έκπλυση, καθώς και της τέφρας του λιγνίτη (900°C). Τα ακτινοδιαγράμματα με τις ορυκτολογικές φάσεις παρατίθενται στο παράρτημα. Καλιούχα ορυκτά ήταν κυρίαρχα στις βιομαζικές τέφρες, των κώνων αραβοσίτου και των στέμφυλων, με την μορφή αρκανίτη, καλυσινίτη, φαιρχιλνίτη και συλβίνη. Σημαντική ποσότητα φωσφόρου ανιχνεύθηκε στους κώνους αραβοσίτου, με την μορφή υδροξυαπατίτη. Οι συνεισφορές του χαλαζία και των ανθρακικών αλάτων του ασβεστίου ήταν σημαντικές σε όλα τα δείγματα, ενώ αυτές των αργιλοπυριτικών ορυκτών ήταν μικρότερες.

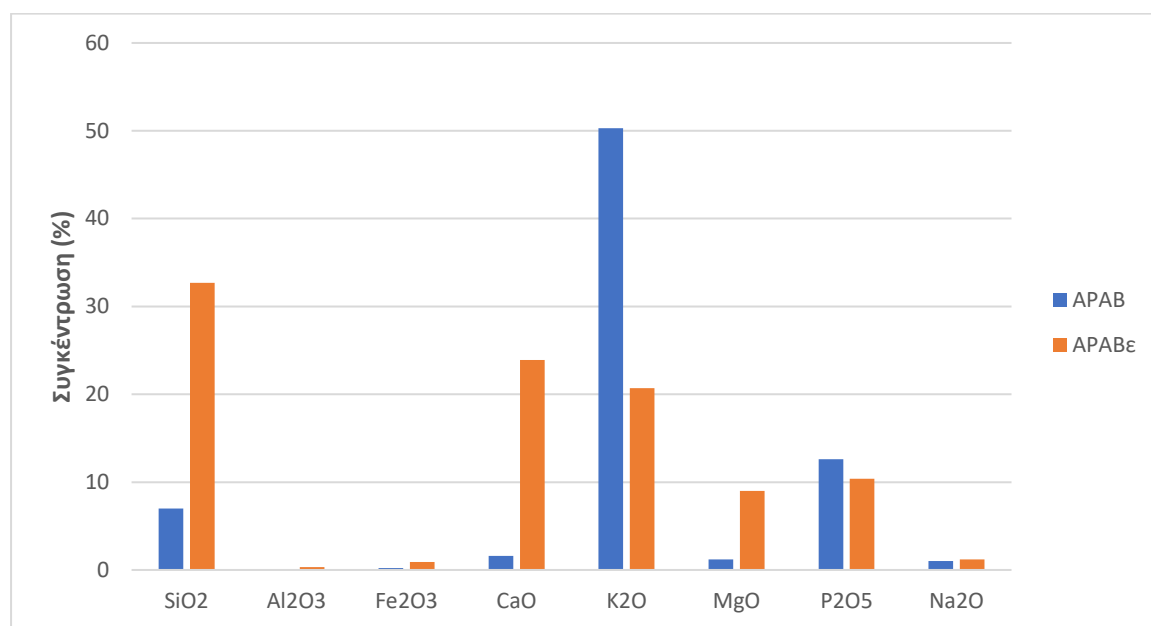
Η λιγνιτική τέφρα παρουσίασε σημαντικές ποσότητες πυριτικών, και θεικών ορυκτών με την μορφή χαλαζία, γκελενίτη, ανορθίτη και ανυδρίτη. Σίδηρος και μαγνήσιο παρουσιάζονται με την μορφή αιματίτη, μπραουμιλλερίτη και περίκλαστο, αντίστοιχα, ενώ λαρνίτης, μοσχοβίτης και οξείδιο του ασβεστίου, το οποίο δημιουργήθηκε μέσω αποσύνθεσης ασβεστίτη, ανιχνεύθηκαν σε μικρές ποσότητες.

Μετά την έκπλυση των βιομαζικών υλικών, κάποια ορυκτά με βάση το κάλιο και τον φώσφορο, όπως καλυσινίτης, φαιρχιλνίτης, αρκανίτης και στρουβίτης διαλυτοποιήθηκαν στο νερό, με αποτέλεσμα να μην ταυτοποιούνται μέσω της ανάλυσης XRD, ενώ άλλα, όπως ο υδροξυαπατίτης, παρουσίασαν μερική διαλυτότητα.

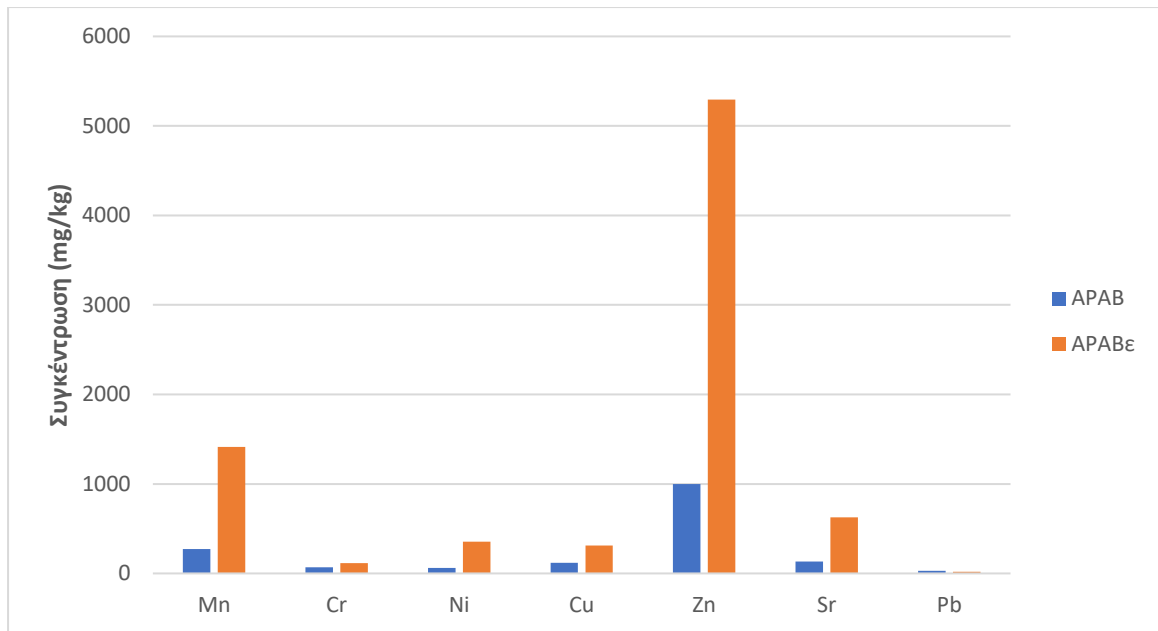
Πίνακας 4.9 Ορυκτολογική ανάλυση τεφρών αρχικών δειγμάτων σε θερμοκρασία 550°C

Ορυκτολογικές Φάσεις	Δείγματα						
	ΑΡΑΒ	ΑΡΑΒ _ε	ΔΑΣ	ΔΑΣ _ε	ΣΤΕ	ΣΤΕ _ε	Λ/Μ
Χαλαζίας SiO ₂	++	+++	++	++	+	+	+++
Αιματίτης Fe ₂ O ₃	+	+	+	+	+	+	+
Ασβεστίτης CaCO ₃	+	++	+++	+++	++	+++	++
Αρκανίτης K ₂ SO ₄	+++	++	+		+++	+	
Αλβίτης Na(AlSi ₃ O ₈)	+	+	+	+			
Σιδηρίτης FeCO ₃			+	+			
Ανυδρίτης CaSO ₄	+	+			+	++	++
Υδροξυαπατίτης Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	++	+					
Καλισινίτης KHCO ₃	++						
Αζοϊτής (Na,K)Cu ₇ AlSi ₉ O ₂₄ (OH) ₆ ·3H ₂ O	+						
Φθοριοαπατίτης Ca ₅ (PO ₄) ₃ F					+	+	
Δολομίτης CaMg(CO ₃) ₂					+	+	
Φαιρχιλντίτης K ₂ Ca(CO ₃) ₂					+		
Αλίτης K _{0.4} Na _{0.6} Cl					+		
Μικροκλινής K(Si ₃ Al)O ₈					+	+	
Μαγνησίτης MgCO ₃					+		
Στρουβίτης MgNH ₄ PO ₄					+		
Παρα-αργιλυδρασβεστίτης CaAl ₂ (CO ₃) ₂ (OH)		+					
Συλβίνης KCl					+	+	
Γκελενίτης Ca ₂ (Al(AlSi)O ₇)							++
Νατριούχος Ανορθίτης (Ca.Na)(Al,Si) ₄ O ₈							++
Μοσχοβίτης KAl ₂ (Si ₃ AlO ₁₀)(OH) ₂							+
Μπραουνμυλερρίτης Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅							+
Οξείδιο του ασβεστίου CaO							+
Περίκλαστο MgO							+
Λαρνίτης Ca ₂ SiO ₄							+

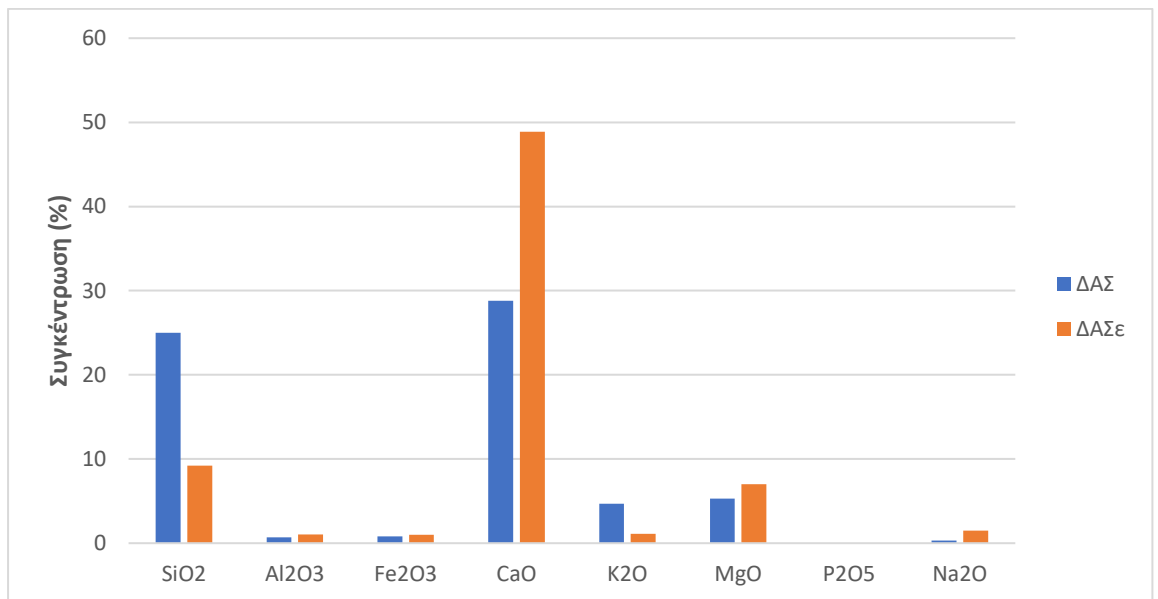
Στα Σχήματα 4.11-4.16 παρουσιάζονται τα ραβδογράμματα της χημικής ανάλυσης της τέφρας των βιομαζικών υλικών, πριν και μετά την έκπλυση, σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία. Τα δείγματα κώνων αραβοσίτου και στέμφυλων είχαν σημαντική περιεκτικότητα καλίου και φωσφόρου, γεγονός που οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα σε λιπάσματα που χρησιμοποιούνται στην γεωργία. Μετά την έκπλυση οι συγκεντρώσεις των υλικών σε κάλιο και φώσφορο μειώθηκαν σε πολύ σημαντικό βαθμό, καθώς τα στοιχεία αυτά διαλυτοποιήθηκαν μερικώς στο νερό. Σαν αποτέλεσμα, οι τέφρες των εκχυλισμένων δειγμάτων ήταν πιο πλούσιες σε Ca και Si. Μετά την έκπλυση παρατηρείται ότι οι τέφρες εμπλουτίστηκαν σε ιχνοστοιχεία, κυρίως Zn, Mn και Cu.



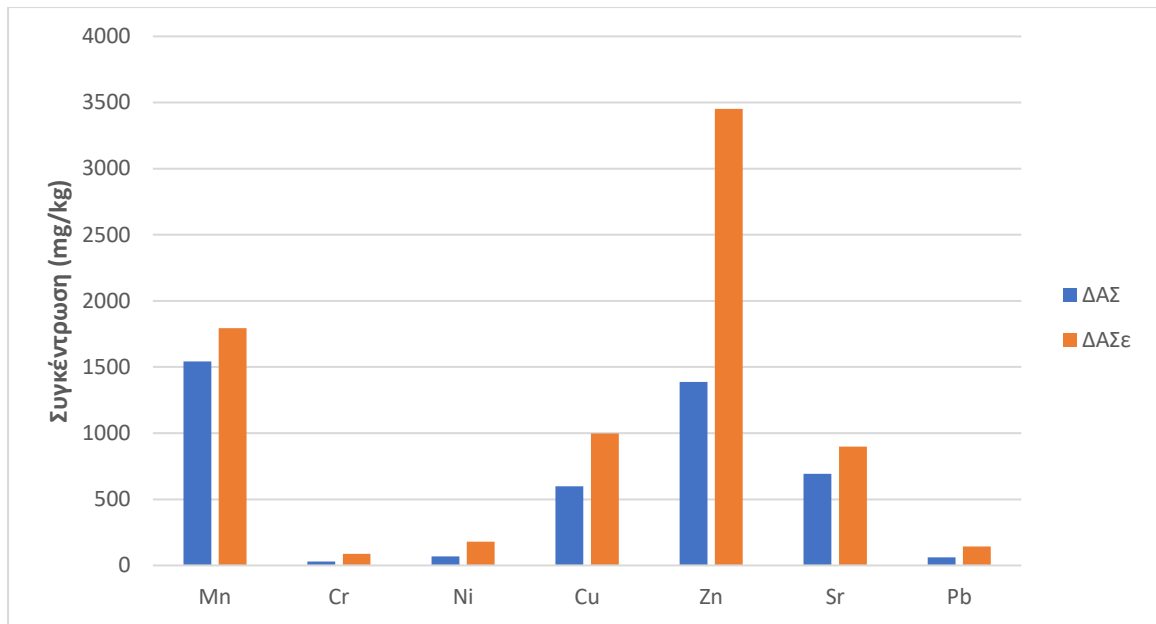
Σχήμα 4.11 Χημική ανάλυση τεφρών, κώνων αραβοσίτου σε κύρια οξείδια.



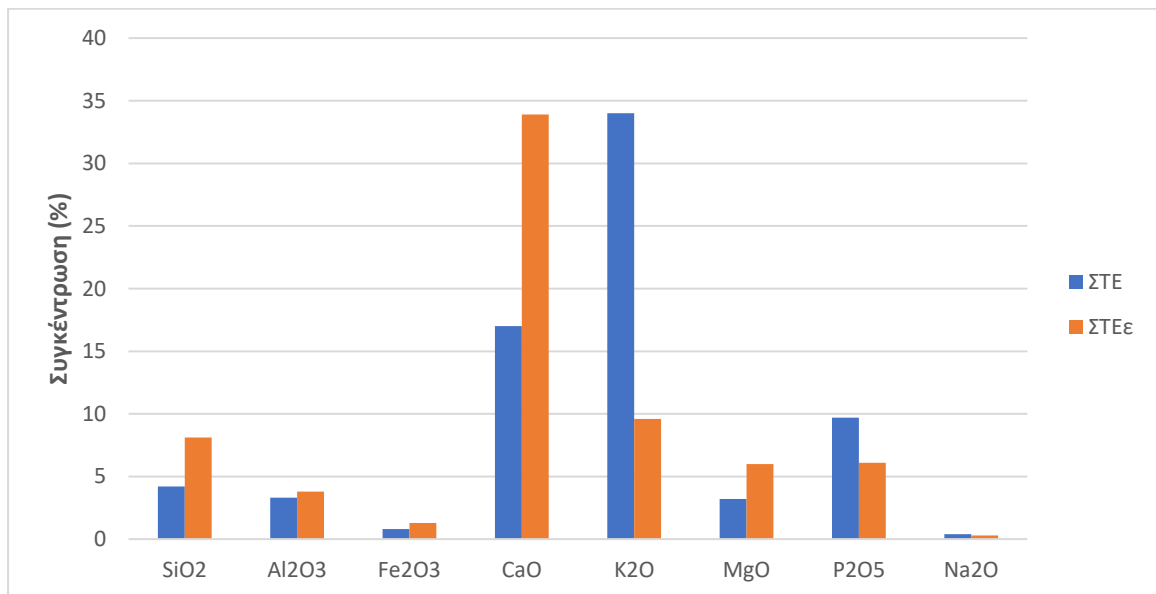
Σχήμα 4.12 Χημική ανάλυση τεφρών, κώνων αραβοσίτου σε ιχνοστοιχεία.



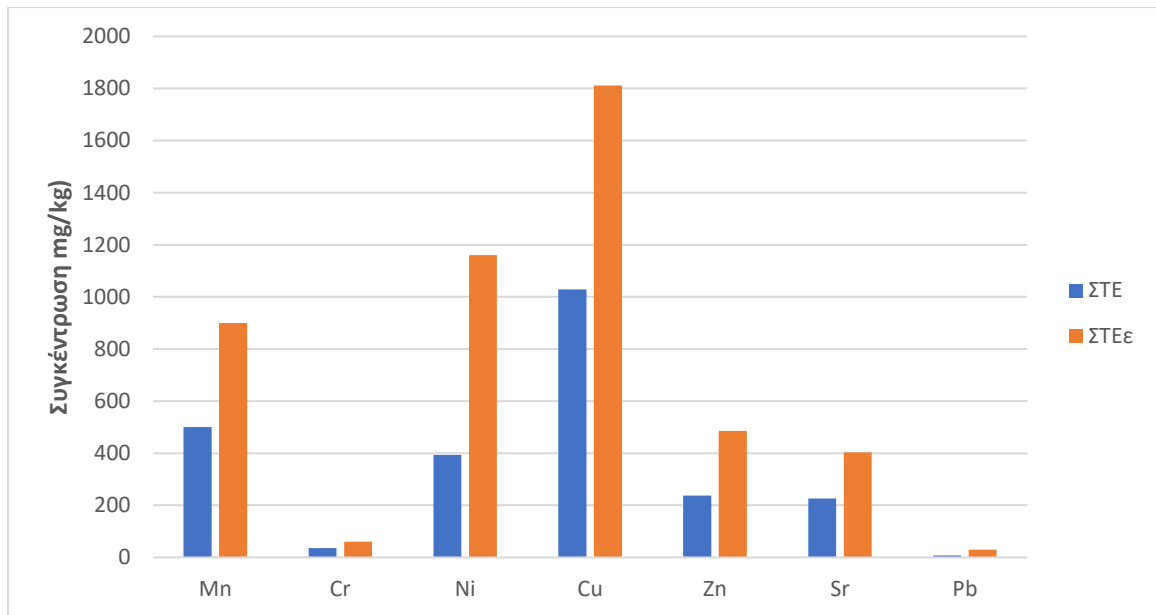
Σχήμα 4.13 Χημική ανάλυση τεφρών, δασικών υπολειμμάτων σε κύρια οξείδια.



Σχήμα 4.14 Χημική ανάλυση τεφρών, δασικών υπολειμμάτων σε ιχνοστοιχεία.

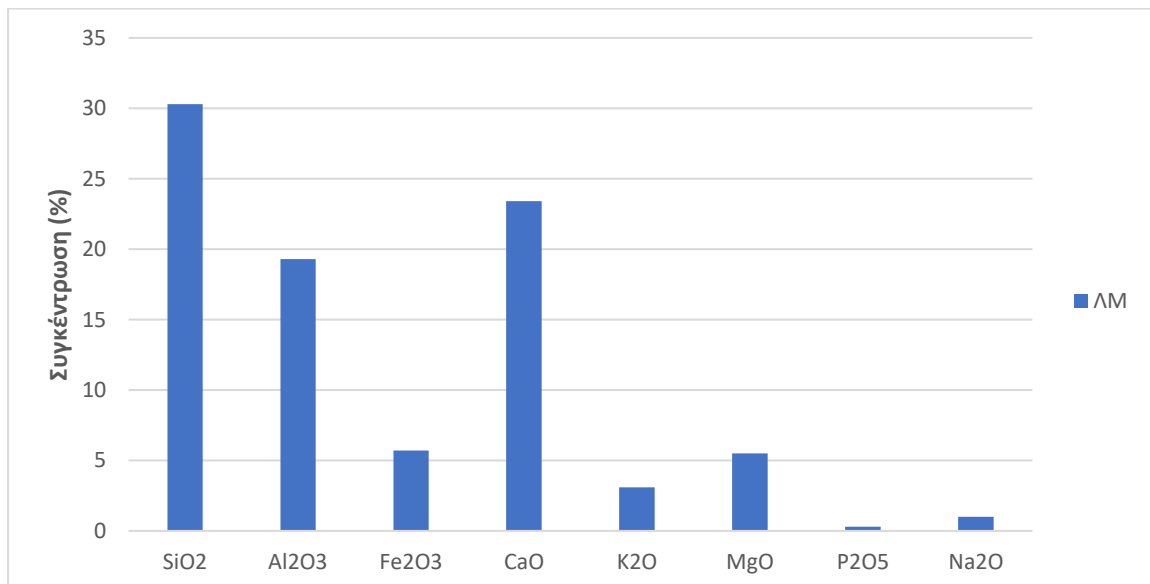


Σχήμα 4.15 Χημική ανάλυση τεφρών, στέμφυλων σε κύρια οξείδια.

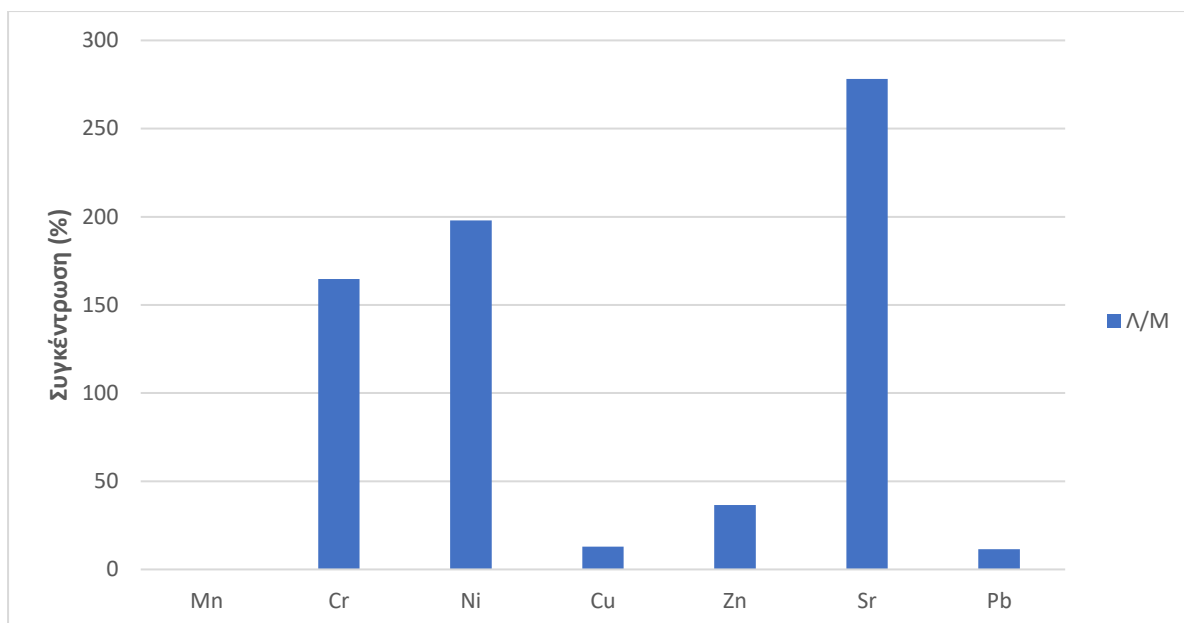


Σχήμα 4.16 Χημική ανάλυση τεφρών στέμφυλων σε ιχνοστοιχεία.

Στο Σχήμα 4.17 παρουσιάζεται το ραβδόγραμμα της χημικής ανάλυσης της τέφρας του λιγνίτη. Η λιγνιτική τέφρα παρουσίασε μικρότερη ποσότητα καλίου και φωσφόρου, σε αντίθεση με τα βιομαζικά υλικά, ενώ παρουσίασε αυξημένες τιμές πυριτίου, αλουμινίου, σιδήρου, ασβεστίου και μαγνησίου.



Σχήμα 4.17 Χημική ανάλυση τέφρας λιγνίτη σε κύρια οξείδια.



Σχήμα 4.18 Χημική ανάλυση τέφρας λιγνίτη σε ιχνοστοιχεία.

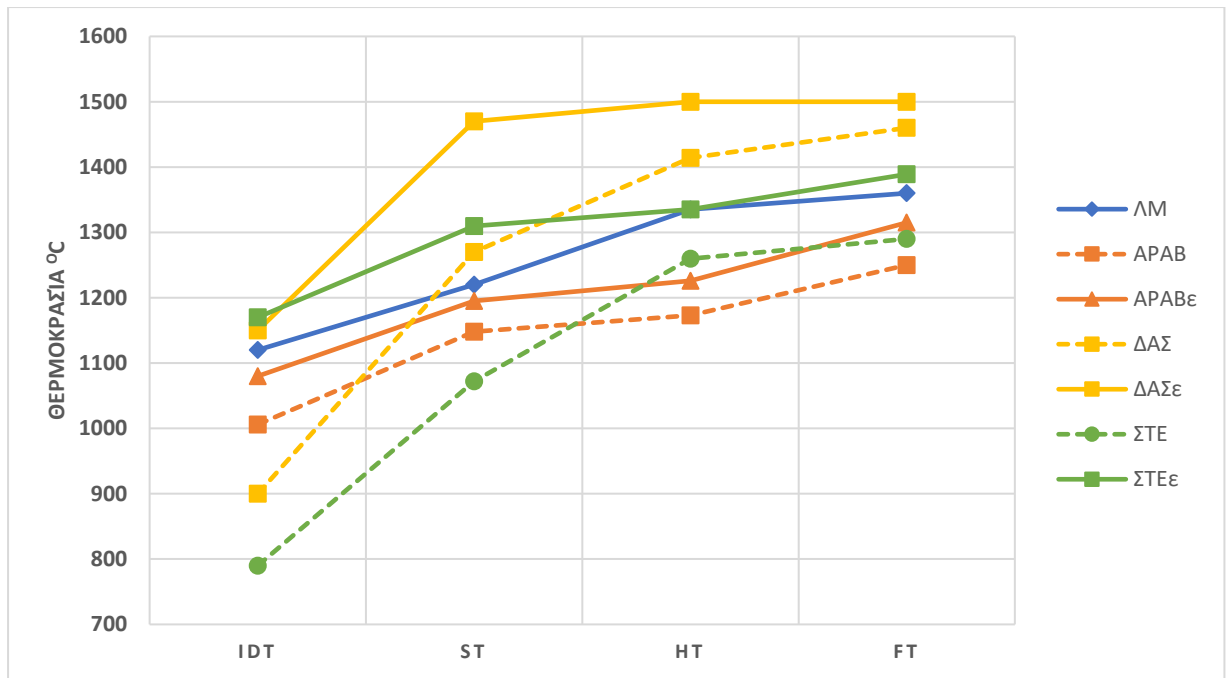
Στον Πίνακα 4.10 και στο Σχήμα 4.19 φαίνονται οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες τήξης της τέφρας, η θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης (IDT), η θερμοκρασία μαλάκυνσης (ST), η θερμοκρασία ημισφαιρίου (HT) και η θερμοκρασία ροής (FT) για τον λιγνίτη, καθώς και για τα τρία βιομαζικά υλικά, πριν και μετά την έκπλυση. Οι θερμοκρασίες αρχικής παραμόρφωσης των αρχικών δειγμάτων κυμαίνονται από 790°C έως 1120°C και θεωρούνται χαμηλές για τις περισσότερες μονάδες καύσης, εκτός από καυστήρες ρευστοστερεής κλίνης που λειτουργούν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 1000°C, προκαλώντας προβλήματα εναπόθεσης στους λέβητες. Η θερμοκρασία ροής των βιομαζικών τεφρών ήταν επίσης 70°C με 110°C μικρότερη από εκείνη του λιγνίτη, με εξαίρεση των δασικών υπολειμμάτων. Αυτή η συμπεριφορά της βιομαζικής τέφρας οφείλεται στην υψηλή συγκέντρωση αλκαλίων, συγκεκριμένα καλίου το οποίο παρουσιάζεται με την εύτηκτη μορφή αρκανίτη (σημείο τήξης 1070°C), φαιρχιλνίτη (σημείο τήξης 815°C), συλβίνη (σημείο τήξης 790°C), αλίτη (σημείο τήξης 801°C) και καλυσινίτη (σημείο τήξης 801°C) [30, 31], όπως επιβεβαιώνει η ορυκτολογική ανάλυση προηγουμένως. Αντίθετα, η τέφρα του λιγνίτη, η οποία περιέχει υψηλές ποσότητες ορυκτών με βάση το πυρίτιο, το αργίλιο και το ασβέστιο τα οποία έχουν υψηλά σημεία τήξης, όπως χαλαζίας (1700°C), ανορθίτης (1553°C) και ανυδρίτης (>1300°C) [30], και μικρή περιεκτικότητα σε αλκάλια, τήχθηκε σε υψηλότερη θερμοκρασία. Ακόμη, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ενώ η τέφρα των στέμφυλων είχε την μικρότερη θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης, είχε σημαντικά μεγάλο εύρος μεταξύ θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης

και θερμοκρασία ροής (500°C). Παρομοίως, τα δασικά υπολείμματα είχαν το μεγαλύτερο εύρος μεταξύ των δύο θερμοκρασιών (560°C), γεγονός που σημαίνει ότι αναμένεται να έχουν μικρότερο ρυθμό σχηματισμού επικαθίσεων [30, 32].

Όταν τα αλκαλικά ορυκτά των βιομαζικών υλικών διαλυτοποιήθηκαν στο νερό μετά την έκλυση, η θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης αυξήθηκε κατά 74°C, 250°C και 380°C, για τα κώνους αραβοσίτου, τα δασικά υπολείμματα και τα στέμφυλα αντίστοιχα. Επίσης, οι θερμοκρασία ροής, αυξήθηκε κατά 65°C, >40°C και 99°C αντίστοιχα, επομένως τα προβλήματα επικαθίσεων-επισκωρώσεων στους λέβητες δύναται να μειωθούν μέσω της έκλυσης.

Πίνακας 4.10 Σύγκριση των θερμοκρασιών τήξης τέφρας των αρχικών και των εκχυλισμένων δειγμάτων βιομάζας

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)			
	Αρχική παραμόρφωση (IDT)	Μαλάκυνση (ST)	Ημισφαίριο (HT)	Ροή (FT)
ΛΜ	1120	1220	1335	1360
ΑΡΑΒ	1006	1148	1173	1250
ΑΡΑΒ _ε	1080	1195	1226	1315
ΔΑΣ	900	1270	1414	1460
ΔΑΣ _ε	1150	1470	>1500	>1500
ΣΤΕ	790	1072	1260	1290
ΣΤΕ _ε	1170	1310	1335	1389



Σχήμα 4.19 Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες τήξης τέφρας του λιγνίτη Μαυροπηγής και των αρχικών και εκχυλισμένων βιομαζικών υλικών, κόνων αραβοσίτου, δασικών υπολειμμάτων, στέμφυλων.

4.3.2 Ορυκτολογική και χημική ανάλυση, ανάλυση ευτηκτότητας μιγμάτων λιγνίτη/βιομάζας και λιγνίτη/εκχυλισμένης Βιομάζας

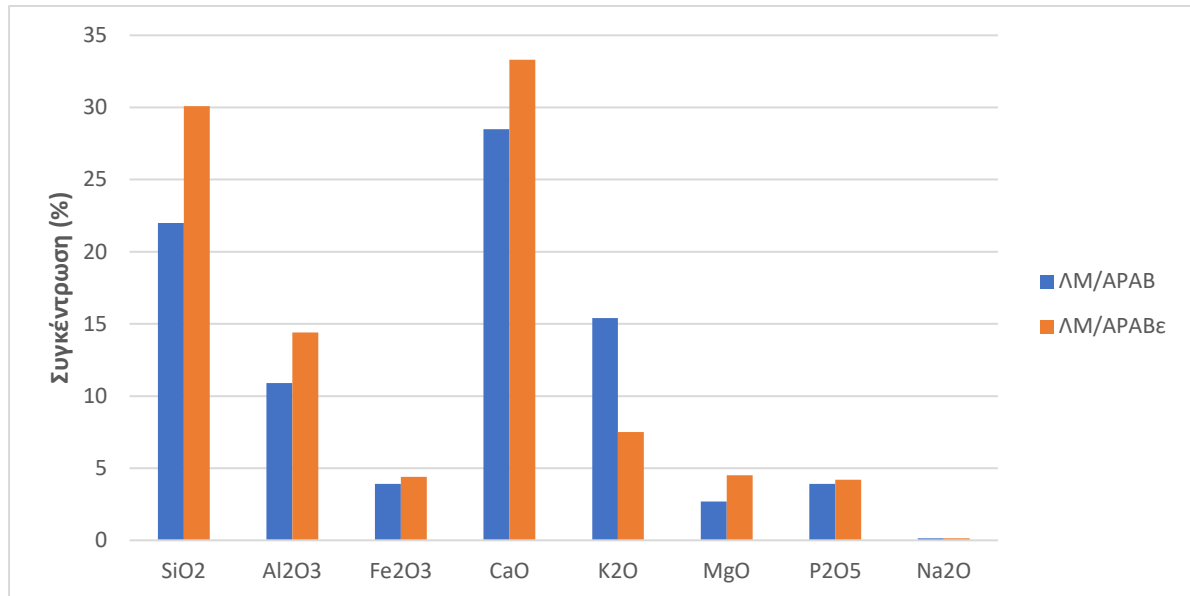
Πίνακας 4.11 Ορυκτολογική ανάλυση τεφρών, αρχικών και εκχυλισμένων μιγμάτων σε θερμοκρασία 900°C

Ορυκτολογικές Φάσεις	Δείγματα					
	ΛΜ/ΑΡΑΒ	ΛΜ/ΑΡΑΒε	ΛΜ/ΔΑΣ	ΛΜ/ΔΑΣε	ΛΜ/ΣΤΕ	ΛΜ/ΣΤΕε
Χαλαζίας SiO_2	++	++	++	++	+++	+++
Ανυδρίτης CaSO_4	++	++	++	++	++	++
Αιματίτης Fe_2O_3	+	+	+	+	+	+
Γκελενίτης $\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$	+	++	+	++	+	++
Νατριούχος Ανορθίτης $(\text{Ca.Na})(\text{Al.Si})\text{O}_8$	+	+	+	+		
Οξείδιο του ασβεστίου CaO	+	+	+	+	+	+
Λαρνίτης Ca_2SiO_4	+	+				
Αρκανίτης K_2SO_4	+		+	+		
Ασβεστίτης CaCO_3	+	+	+	+	+	
Αλβίτης $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$			+	+	+	+
Μοσχοβίτης $(\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH.F})_2$	+	+	+	+		
Περίκλαστο MgO	+	+	+	+	+	+
Συγκενίτης $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$					+	+
Μπραουνμυλλερίτης $\text{Ca}_2(\text{Al.Fe})_2\text{O}_5$	+	+	+	+		
Καλυσινίτης KHCO_3	+					
Υδροξυαπατίτης $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	+	+				

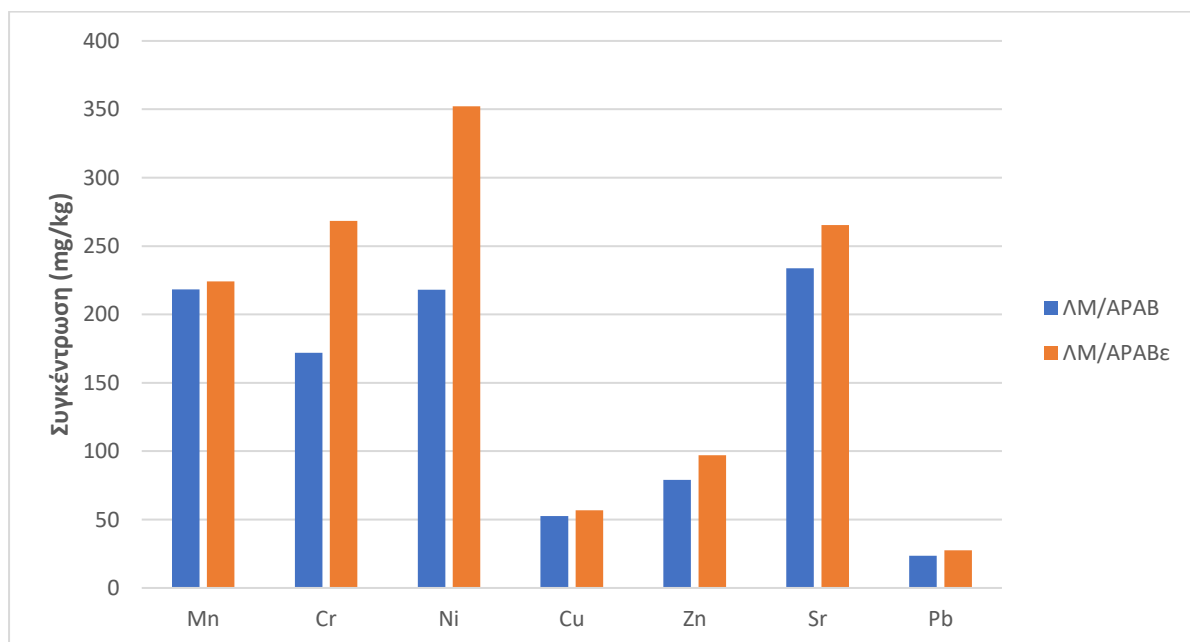
Στον Πίνακα 4.11 και στα Σχήματα 4.20-4.25 παρουσιάζονται η ορυκτολογική και η χημική ανάλυση των μιγμάτων λιγνίτη-βιομάζας αντίστοιχα, πριν κι μετά την έκπλυση. Από την ορυκτολογική ανάλυση παρατηρείται μείωση των καλιούχων ορυκτών, όπως αρκανίτης και καλυσινίτης, μετά την ανάμιξη με λιγνίτη. Στα μίγματα λιγνίτη-βιομάζας και λιγνίτη-εκχυλισμένης βιομάζας στην περίπτωση των κόνων αραβοσίτου παρατηρείται μείωση του καλίου, με την απουσία καλυσινίτη και αρκανίτη μετά την έκπλυση.

Στην χημική ανάλυση παρατηρήθηκε μείωση της περιεκτικότητας των αλκαλίων όπως κάλιο και νάτριο και αύξηση της περιεκτικότητας των μιγμάτων σε πυρίτιο και ασβέστιο, σε σχέση με τα αρχικά βιομαζικά υλικά. Μετά την έκπλυση παρουσιάζεται περαιτέρω μείωση στο

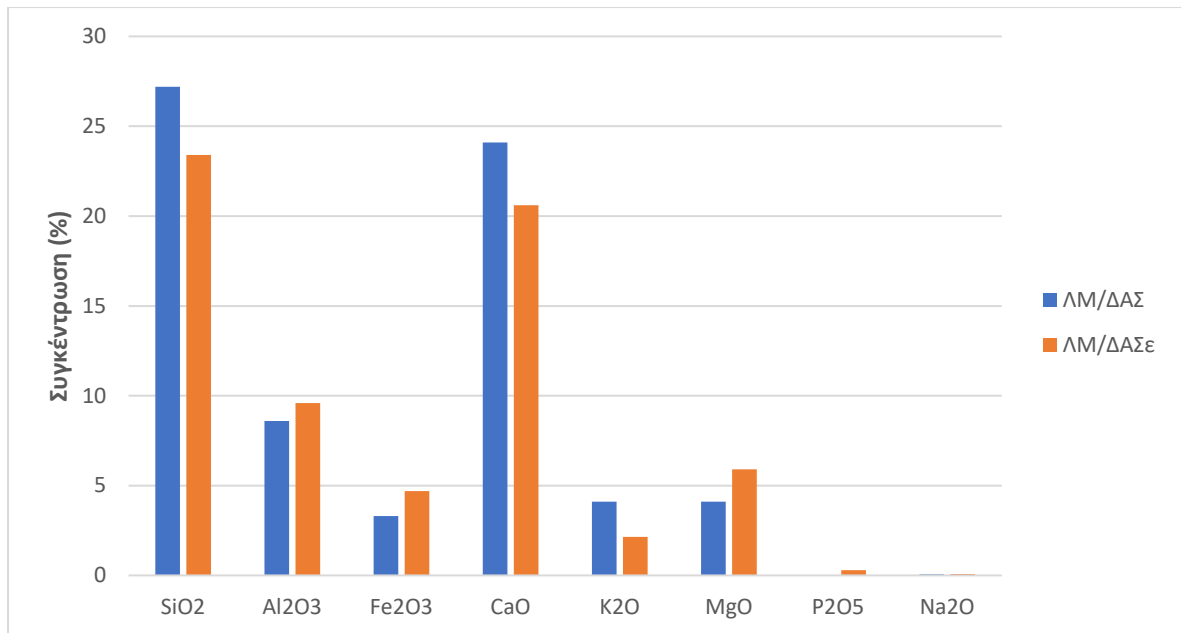
κάλιο του μίγματος, η οποία είναι πιο έντονη στην περίπτωση των κώνων αραβοσίτου, ενώ παρουσιάζεται αύξηση στην περιεκτικότητα πυριτίου και ασβεστίου, με εξαίρεση τα δασικά υπολείμματα.



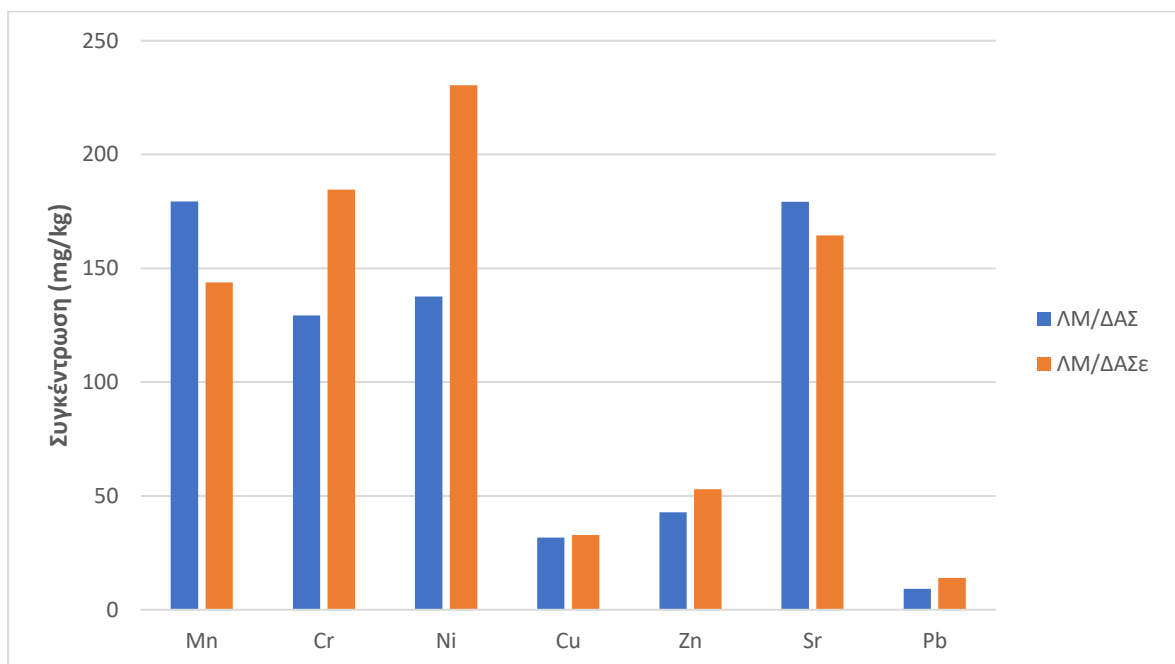
Σχήμα 4.20 Χημική ανάλυση τεφρών, μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής-κώνων αραβοσίτου, πριν και μετά την έκπλυση, σε κύρια οξείδια.



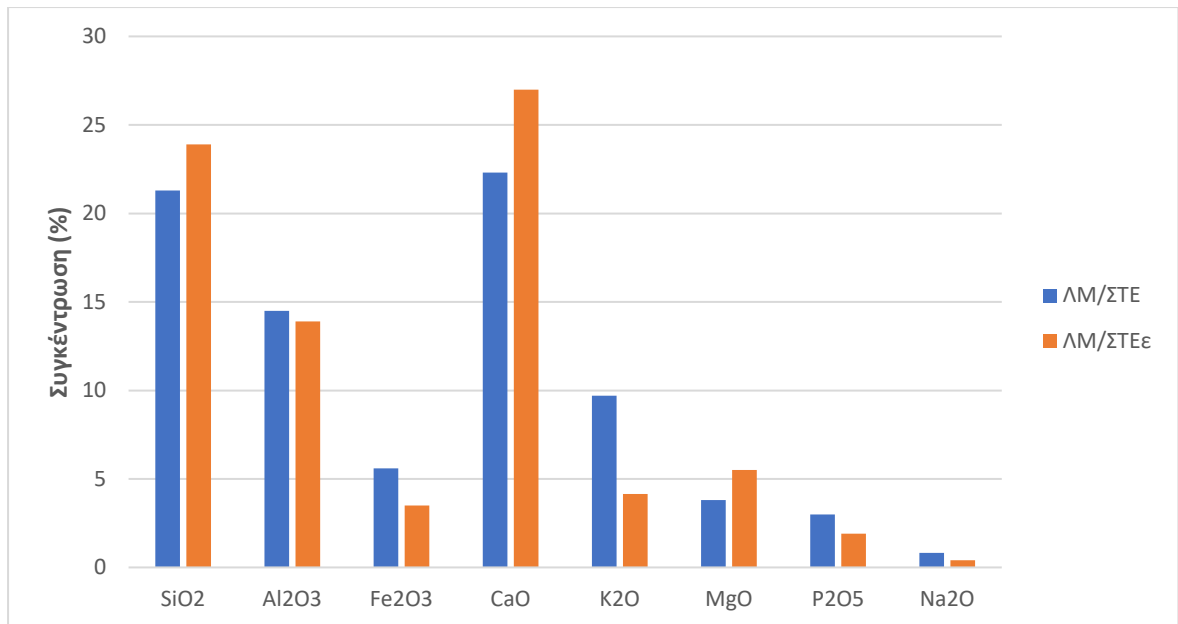
Σχήμα 4.21 Χημική ανάλυση τεφρών, μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής-κώνων αραβοσίτου, πριν και μετά την έκπλυση, σε ιχνοστοιχεία.



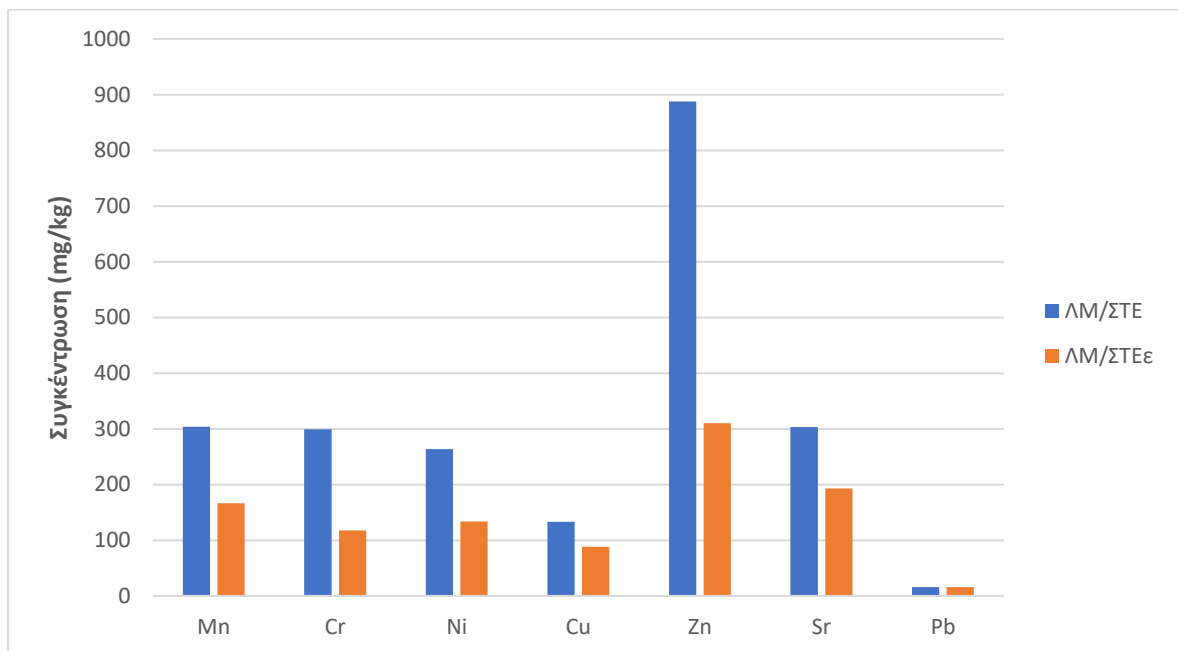
Σχήμα 4.22 Χημική ανάλυση τεφρών, μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής-δασικών υπολειμμάτων, πριν και μετά την έκπλυση, σε κύρια οξείδια.



Σχήμα 4.23 Χημική ανάλυση τεφρών, μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής-δασικών υπολειμμάτων, πριν και μετά την έκπλυση, σε ιχνοστοιχεία.



Σχήμα 4.24 Χημική ανάλυση τερφών, μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής-στέμφυλων, πριν και μετά την έκπλυση, σε κύρια οξείδια.

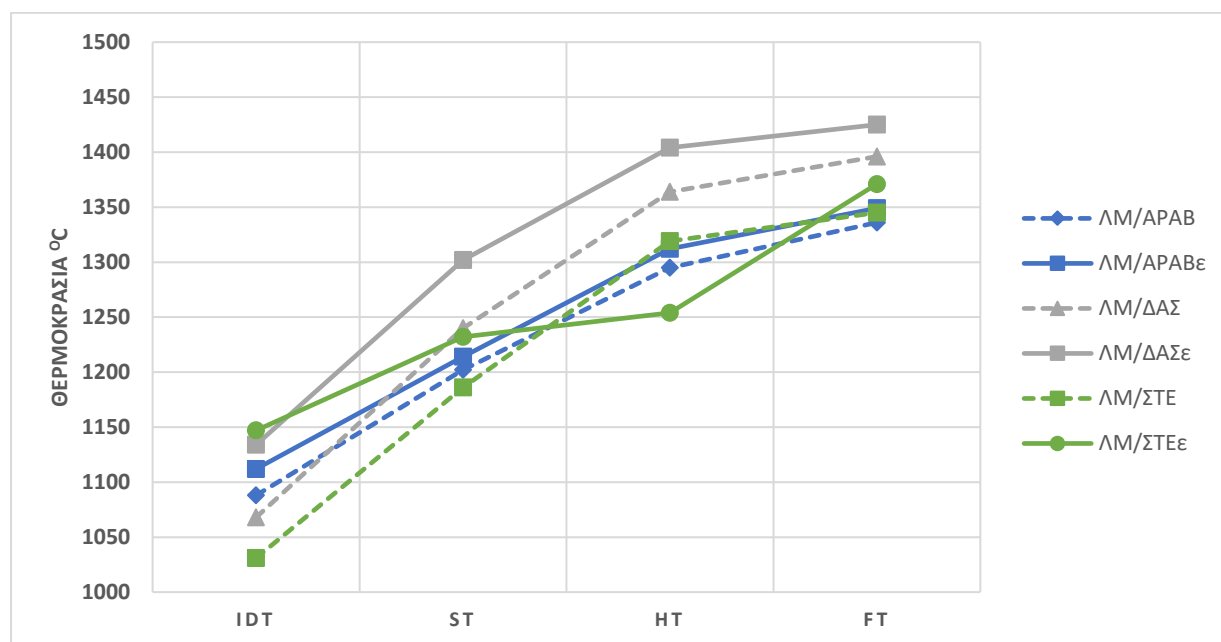


Σχήμα 4.25 Χημική ανάλυση τερφών, μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής-στέμφυλων, πριν και μετά την έκπλυση, σε ιχνοστοιχεία.

Στον Πίνακα 4.12 και στο Σχήμα 4.26 φαίνονται οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες τήξης IDT, ST, HT και FT των μιγμάτων λιγνίτη-βιομάζας πριν και μετά την έκπλυση. Όπως φαίνεται παρακάτω, παρατηρούνται ενδιάμεσες θερμοκρασίες, σχεδόν κατ' αναλογία του κάθε συστατικού στο μίγμα. Η σειρά που ακολουθείται είναι: $\Lambda\text{M}/\text{APAB}_\epsilon > \Lambda\text{M}/\text{APAB}$, $\Lambda\text{M}/\Delta\text{ΑΣ}_\epsilon > \Lambda\text{M}/\Delta\text{ΑΣ}$, $\Lambda\text{M}/\Sigma\text{ΤΕ}_\epsilon > \Lambda\text{M}/\Sigma\text{ΤΕ}$. Επίσης, ο αναμενόμενος ρυθμός επικαθίσεων όλων των μιγμάτων είναι παρόμοιος ή και μικρότερος από εκείνον του λιγνίτη.

Πίνακας 4.12 Σύγκριση των θερμοκρασιών τήξης τέφρας των μιγμάτων

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)			
	Αρχική παραμόρφωση (IDT)	Μαλάκυνση (ST)	Ημισφαίριο (HT)	Ροή (FT)
$\Lambda\text{M}/\text{APAB}$	1088	1202	1295	1336
$\Lambda\text{M}/\text{APAB}_\epsilon$	1112	1214	1312	1349
$\Lambda\text{M}/\Delta\text{ΑΣ}$	1068	1240	1364	1396
$\Lambda\text{M}/\Delta\text{ΑΣ}_\epsilon$	1134	1302	1404	1425
$\Lambda\text{M}/\Sigma\text{ΤΕ}$	1031	1186	1319	1345
$\Lambda\text{M}/\Sigma\text{ΤΕ}_\epsilon$	1147	1238	1254	1371



Σχήμα 4.26 Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες τήξης τέφρας των μιγμάτων.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αρχικά βιομαζικά υλικά σε σχέση με τον λιγνίτη Μαυροπηγής, είχαν μεγαλύτερα ποσοστά πτητικών συστατικών και σημαντικά μικρότερα ποσοστά τέφρας. Μετά την έκπλυση με νερό η περιεκτικότητα σε τέφρα μειώθηκε κατά 50-70%. Η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (Α.Θ.Δ.) άνευ τέφρας ήταν παραπλήσια με εκείνη του λιγνίτη, ενώ αυξήθηκε μετά την έκπλυση.

Η καύση των κώνων αραβοσίτου, των δασικών υπολειμμάτων και των στέμφυλων επετεύχθη σε θερμοκρασίες μεταξύ 200 °C και 500°C, ενώ του λιγνίτη σε θερμοκρασίες μεταξύ 220 °C και 600 °C. Ο δείκτης αντιδραστικότητας αυξήθηκε με την ακόλουθη σειρά: APAB> ΔΑΣ> ΣΤΕ> ΛΜ, ενώ μετά την έκπλυση με νερό η αντίστοιχη σειρά ήταν: ΔΑΣ_ε> APAB_ε> ΣΤΕ_ε.

Η συν-καύση λιγνίτη και εκχυλισμένης βιομάζας βελτίωσε την αντιδραστικότητα ως προς τον λιγνίτη, ενώ παρατηρήθηκε ότι σε κάθε μίγμα, όσο αυξάνονταν το ποσοστό συμμετοχής της βιομάζας στο μίγμα, αυξάνονταν και ο ρυθμός καύσης. Επίσης, μετά την έκπλυση των βιομαζών με νερό, παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού καύσης και του δείκτη αντιδραστικότητας σε όλα τα μίγματα, ως ακολούθως: ΛΜ/APAB_ε>ΛΜ/APAB, ΛΜ/ΔΑΣ_ε> ΛΜ/ΔΑΣ, ΛΜ/ΣΤΕ_ε> ΛΜ/ΣΤΕ.

Η λιγνιτική τέφρα παρουσίασε αυξημένες τιμές πυριτίου, αλουμινίου, σιδήρου, ασβεστίου και μαγνησίου, ενώ τα δείγματα κώνων αραβοσίτου και στέμφυλων είχαν σημαντική περιεκτικότητα καλίου και φωσφόρου. Μετά την έκπλυση των βιομαζών με νερό, οι συγκεντρώσεις τους σε κάλιο και φώσφορο μειώθηκαν σε πολύ σημαντικό βαθμό, καθώς τα στοιχεία αυτά διαλυτοποιήθηκαν μερικώς. Σαν αποτέλεσμα, οι τέφρες των εκχυλισμένων δειγμάτων ήταν πιο πλούσιες σε πυρίτιο και ασβέστιο.

Η τήξη της τέφρας των βιομαζικών υλικών ξεκίνησε μεταξύ 790°C και 1006°C, θερμοκρασίες οι οποίες θεωρούνται χαμηλές για τα περισσότερα συστήματα καύσης. Όταν τα αλκαλικά ορυκτά διαλυτοποιήθηκαν στο νερό μετά την έκπλυση των βιομαζικών υλικών, η θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης και η θερμοκρασία ροής αυξήθηκαν έως 380 °C και 100°C αντίστοιχα, γεγονός που δηλώνει μειωμένα προβλήματα επικαθίσεων-επισκωρίσεων σε λέβητες. Ο αναμενόμενος ρυθμός επικαθίσεων όλων των μιγμάτων ήταν παρόμοιος ή χαμηλότερος από εκείνον του λιγνίτη.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

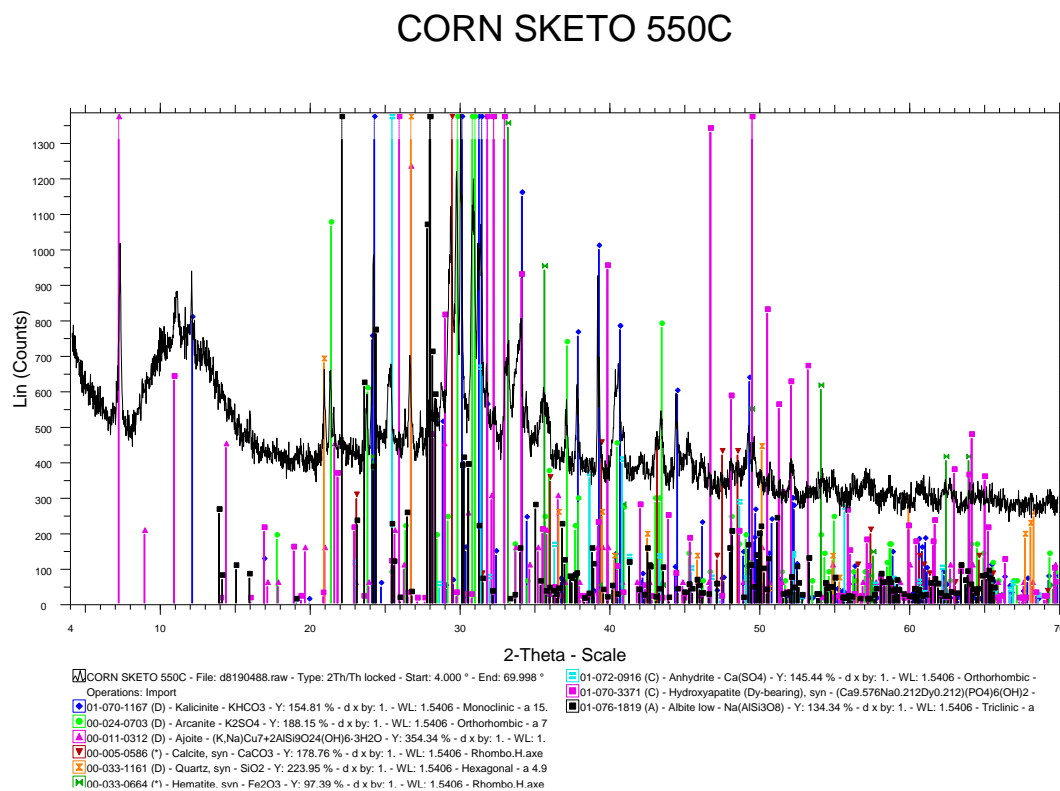
- [1] **Βλάχου, Α. (2001).** Περιβάλλον και φυσικοί πόροι. Οικονομική θεωρία και πολιτική. Τόμος Α'. Αθήνα: Κριτική.
- [2] **Δαμάτης Ν. (2016).** Η ανάπτυξη της βιομάζας ως βασικός άξονας ενεργειακής πολιτικής. Hellabiom.
- [3] **Μαρκοπούλου Α. (2018).** Σύγκριση κόστους παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος από λιγνίτη και ΑΠΕ σε συνδυασμό με την αντλησιοταμίευση.
- [4] **Βάμβουκα Δ., (2009).** Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ.
- [5] **Ross A.B., Jones J.M., Chaiklangmuang S., Pourkashanian M., Williams A., Kubica K., Andersson J.T, Kerst M., Danihelka P., Bartle K.D., 2002,** Measurements and prediction of the emission of pollutants from the combustion of coal and biomass in a fixed bed furnace, Fuel, vol. 81, p. 571 – 582.
- [6] **Βάμβουκα Δ, (2002).** Αντιρυπογόνος χρήσις γαιανθράκων, Εκδόσεις ΙΩΝ.
- [7] **Seggiani, M. (1999).** “Empirical correlations of the ash fusion temperatures and temperature of critical viscosity for coal and biomass ashes”, Fuel, pp. 1121-1125, July.
- [8] **Bapat, D. W., S.V. Kukarni and V.P. Bhandarkar (1997).** ”Design and operating experience on fluidized bed boiler burning biomass fuels with high alkali ash”, Fluidized Bed Combustion, pp. 165-174.
- [9] **Varhegyi, G., P. Szabo and M. J. Antal Jr. (1994).** “Kinetics of the thermal decomposition of cellulose under the experimental conditions of thermal analysis. Theoretical extrapolations to high heating rates”, Biomass and Bioenergy, pp. 69-74.
- [10] **Jenkins, B. M., R. R. Bakker and J. B. Wei (1996).** “On the properties of washed straw”, Biomass and bioenergy, pp. 177-200.
- [11] **Werther J., Saenger M., Hartge E.U., Ogada T., Siagi Z., 2000,** Combustion of agricultural residues, Progress in Energy and Combustion Science, vol. 26 p. 1 – 27.
- [12] **Demirbas A., 2005,** Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues, Progress in Energy and Combustion Science, vol. 31, p. 171 – 192.
- [13] **Manning W.J., Tiedemann A., 1995,** Climate change: potential effects of increased atmospheric carbon dioxide, ozone and ultraviolet – B radiation on plant diseases, Environmental Pollution, vol. 88, p. 219 – 245.

- [14] **Lobert J.M., 1999**, Global chlorine emissions from biomass burning: reactive chlorine emissions inventory, *Journal of Geophysical Research*, vol. 104, p. 8373.
- [15] **Spliethoff H., Hein K.R.G., 1998**, Effect of co – combustion of biomass on emissions in pulverized fuel furnaces, *Fuel Processing Technology*, vol. 54, p. 189 – 205.
- [16] **Salzmann R., Nussbaumer T., 2001**, Fuel staging for NO_x reduction in biomass combustion: experiments and modeling, *Energy and Fuels*, vol. 15, p. 575 .
- [17] **Miller J.A., Bowman C.T., 1989**, Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 15, p. 287 – 338.
- [18] **Nussbaumer T., 2003**, Combustion and co – combustion of biomass: fundamentals, technologies and primary measures for emission reduction, *Energy and Fuels*, vol. 17, p. 1510 – 1521.
- [19] **Gullett B., Touati A., 2003**, PCDD/F emissions from burning wheat and rice field residue, *Atmospheric Environment*, vol. 37, p. 4893 – 4899.
- [20] **Demirbas M.F., 2007**, Emissions of polychlorinated dibenzo – p – dioxins and dibenzofurans from biomass combustion and solid waste incineration, *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, vol. 29, p. 1041 – 1047.
- [21] **Jala S., Goyal D., 2006**, Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production – a review, *Bioresource Technology*, vol. 97, p. 1136 – 1147.
- [22] **Bridgwater A.V., Elliott D.C., Fagernas L., Gifford J.S., Mackie K.L., Toft A.J., 1995**, The nature and control of solid, liquid and gaseous emissions from the thermochemical processing of biomass, *Biomass and Bioenergy*, vol. 9, p. 325 – 341.
- [23] **Gupta D.C., 1999**, Environmental aspects of selected trace elements associated with coal; natural waters of Pench Valley coalfield of India and their impact on human health, *International Journal of Coal Geology*, vol. 40, p. 133 – 149.
- [24] **Dermibas MF, (2010)**. Microalgae as a feedstock for biodiesel, *Energy Educ. Sci Technol Part A*, 25:31-43
- [25] **D.Vamvuka, S. Sfakiotakis, (2011)**. Combustion behavior of biomass fuels and their blends with lignite, *Thermochimica Acta* 526 192.
- [26] **D. Vamvuka, E. Loukakou, S. Sfakiotakis and E Petrakis, (2020)**. “The impact of a combined pre-treatment on the combustion performance of various biomass wastes and their blends with lignite”, *Thermoch. Acta*, vol. 688, pp. 178599.

- [27] **X.Qu, G. Zhou, Y. Cao, P. Li, Y. He and J. Zhang, (2019).** “Synergetic effect on the combustion of lignite blended with humus: Thermochemical characterization and kinetics”, *Appl. Thermal Engin.*, vol. 152, pp. 137-146.
- [28] **R. Fahmi, A. Bridgewater, L. Darvell, J. Jones, N. Yates, S. Thain and I. Donnison, (2007).** “The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow”, *Fuel*, vol. 86, pp. 1560-1569.
- [29] **Y. Eom, Y. Kim, S. Lee, T. Cho, G. Choi and W. Choi, (2012).** “Study on the thermal decomposition features and kinetics of demineralized and inorganic metal-impregnated lignocellulosic biomass”, *J Ind. Engin. Chem.*, vol. 18, pp. 2069-2075.
- [30] **D. Vamvuka, S. Sfakiotakis and A. Mpoumpouris, (2018).** “Slagging and fouling propensities of ashes from urban and industrial wastes”, *Rec. Innov. Chem. Engin.*, vol 11(2), pp. 145-158.
- [31] **S. Sfakiotakis, (2016).** Study on the exploitation of agricultural, urban and industrial wastes of Crete for power production-Thermal and kinetic analyses, Chania: PhD dissertation, Technical University of Crete.
- [32] **D. Vamvuka, E. Loukakou, C. Avgoustidis, A. Stratakis, F. Pavloudakis and S.Sfakiotakis.** “Co-combustion characteristics of lignite/woody biomass blends. Reactivity and fusibility assessment”. *Energy Sources Part A*,: Recovery, Utilization, and EnviromentalEffects, 1668885.

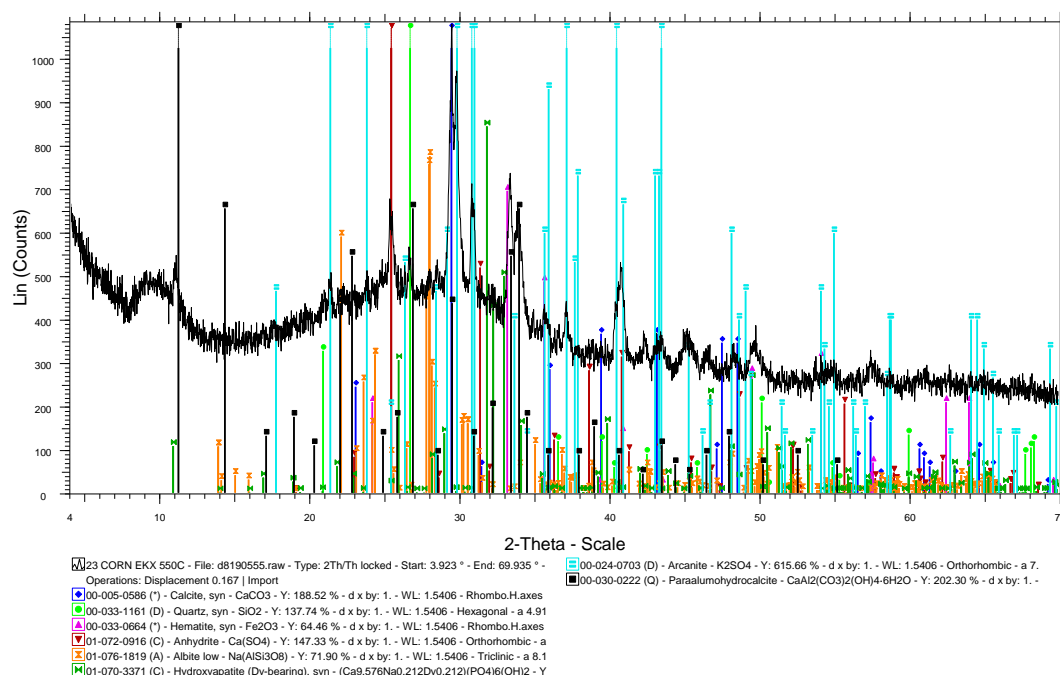
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Διαγράμματα ορυκτολογικής ανάλυσης (XRD), βιομαζικών υλικών πριν και μετά την έκπλυση και μιγμάτων λιγνίτη-βιομάζας πριν και μετά την έκπλυση.



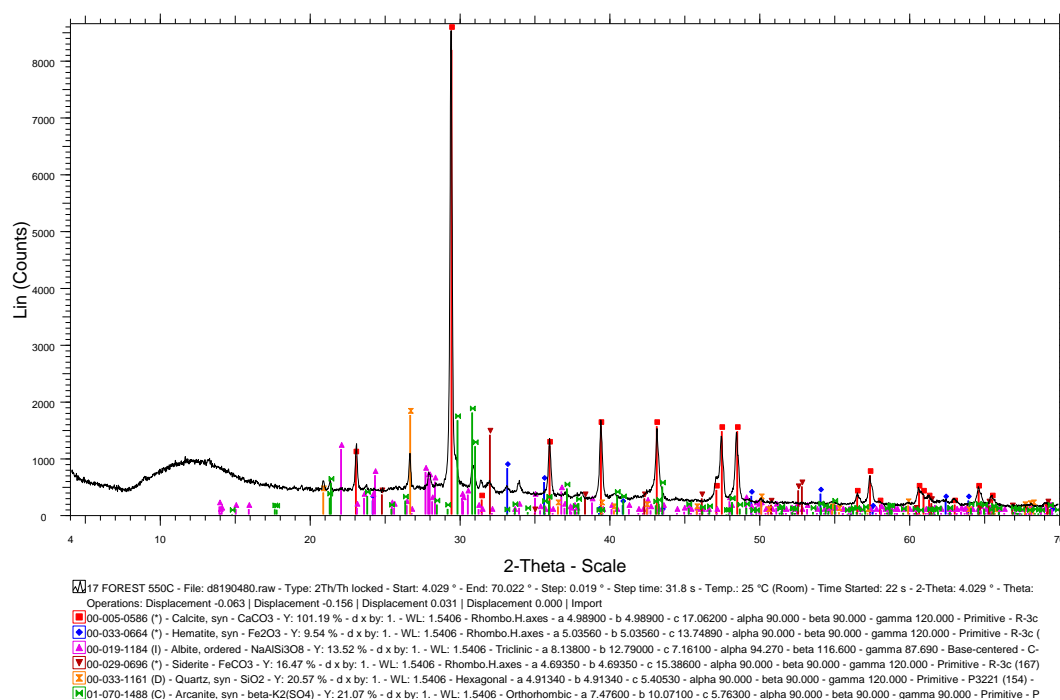
Σχήμα Α.1: Ακτινοδιάγραμμα κώνων αραβοσίτου στους 550°C.

23 CORN EKX 550C



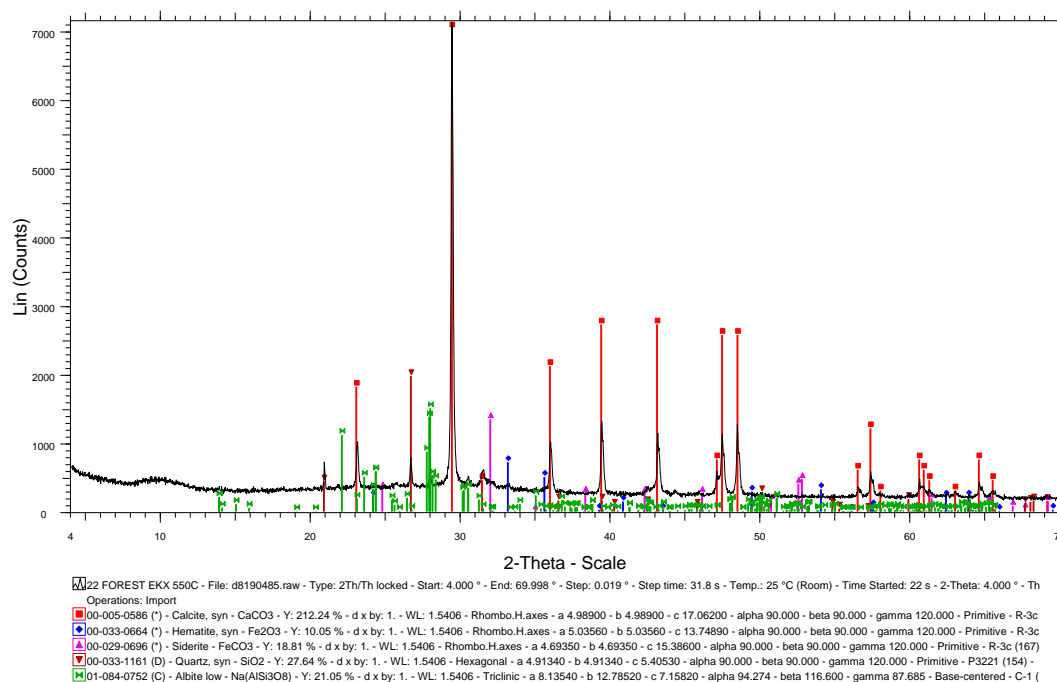
Σχήμα Α.2: Ακτινοδιάγραμμα κώνων αραβοσίτου μετά την έκπλυση στους 550°C.

17 FOREST 550C



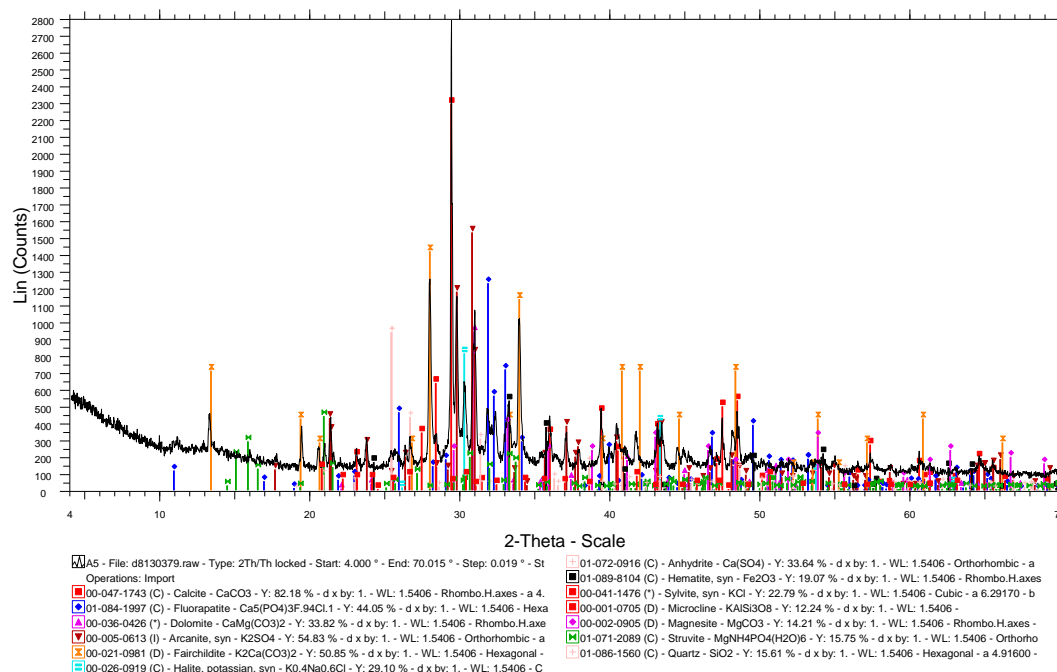
Σχήμα Α.3: Ακτινοδιάγραμμα δασικών υπολειμμάτων στους 550°C.

22 FOREST EKX 550C



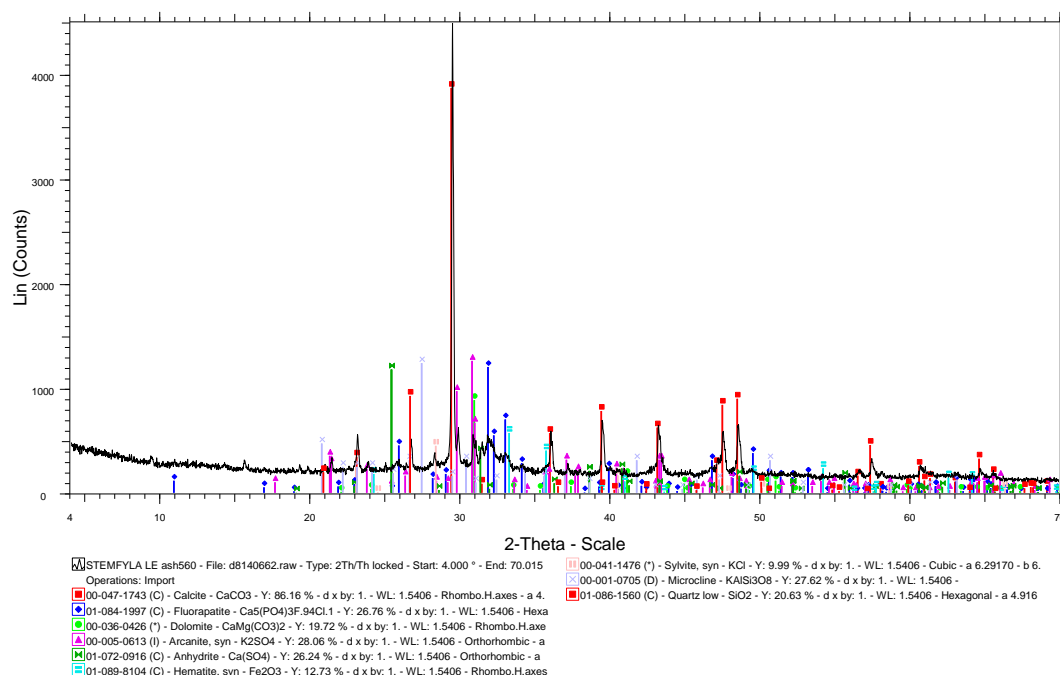
Σχήμα A.4: Ακτινοδιάγραμμα υπολειμμάτων μετά την έκλυση στους 550°C.

A5



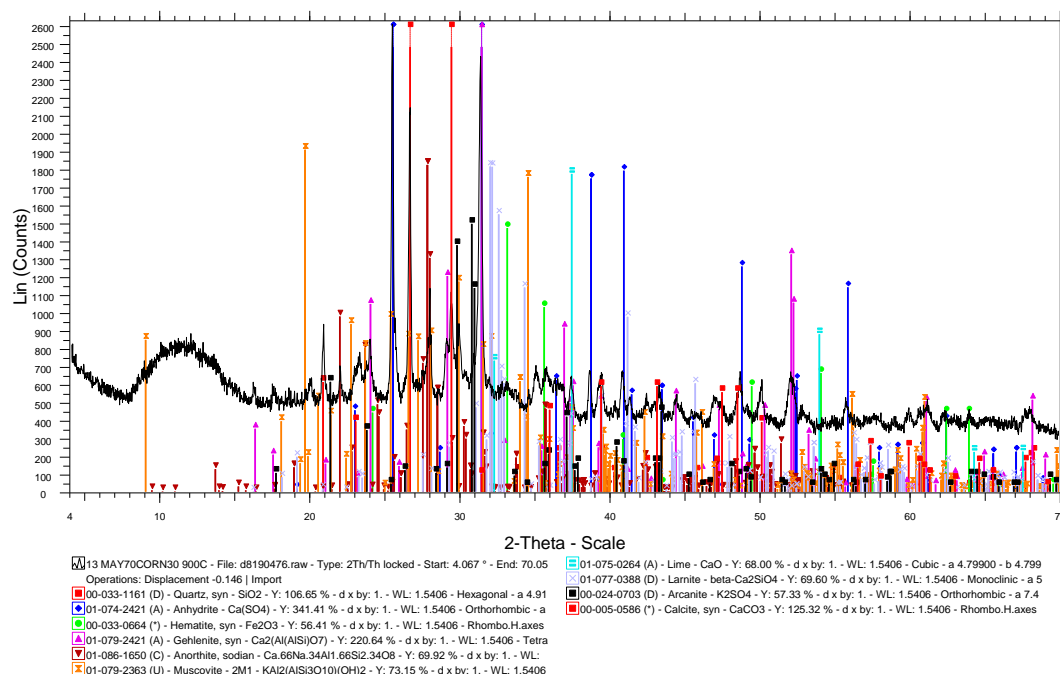
Σχήμα A.5: Ακτινοδιάγραμμα στέμφυλων στους 550°C.

STEMFYLA LE ash560



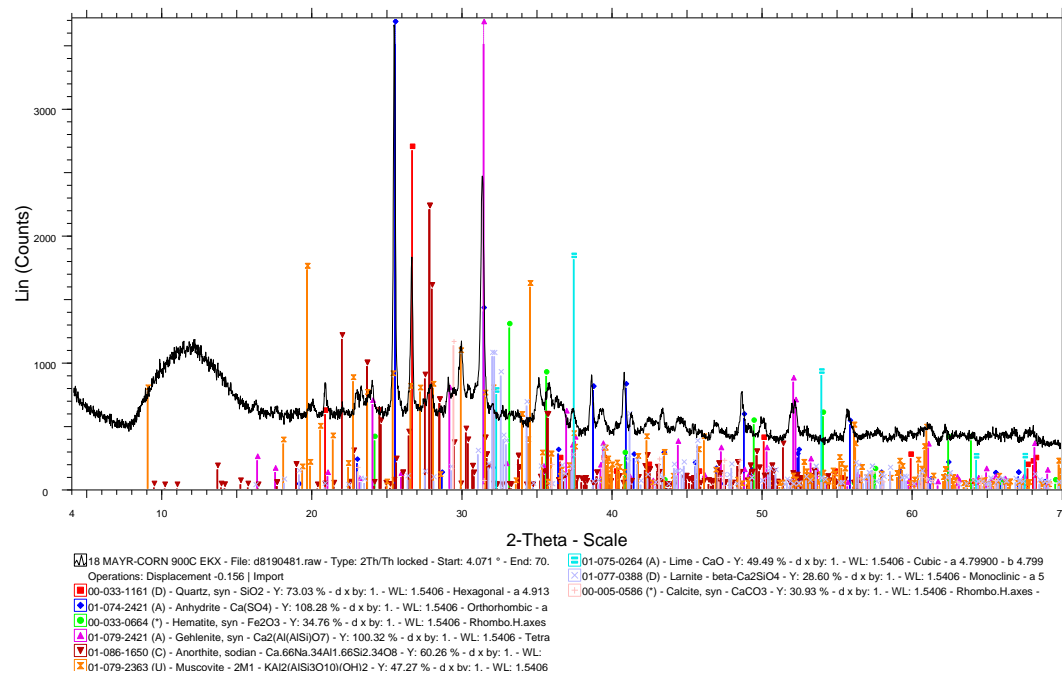
Σχήμα Α.6: Ακτινοδιάγραμμα στέμφυλων μετά την έκπλυση στους 550°C.

13 MAY70CORN30 900C



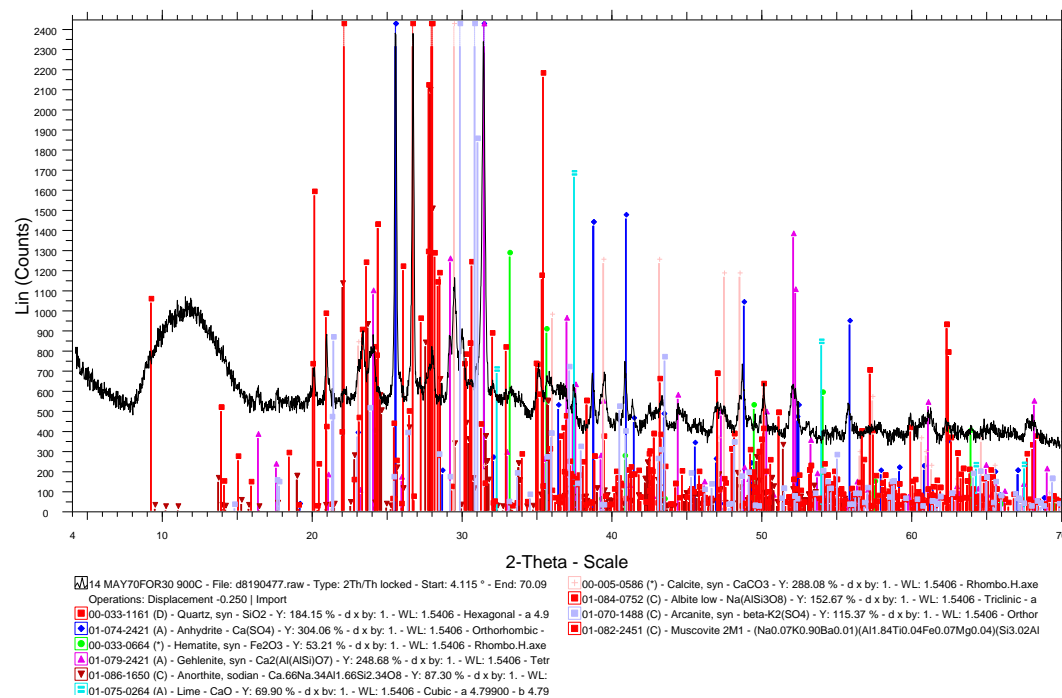
Σχήμα Α.7: Ακτινοδιάγραμμα μίγματος λιγνίτη-κάνων αραβοσίτου στους 900°C.

18 MAYR-CORN 900C EKX



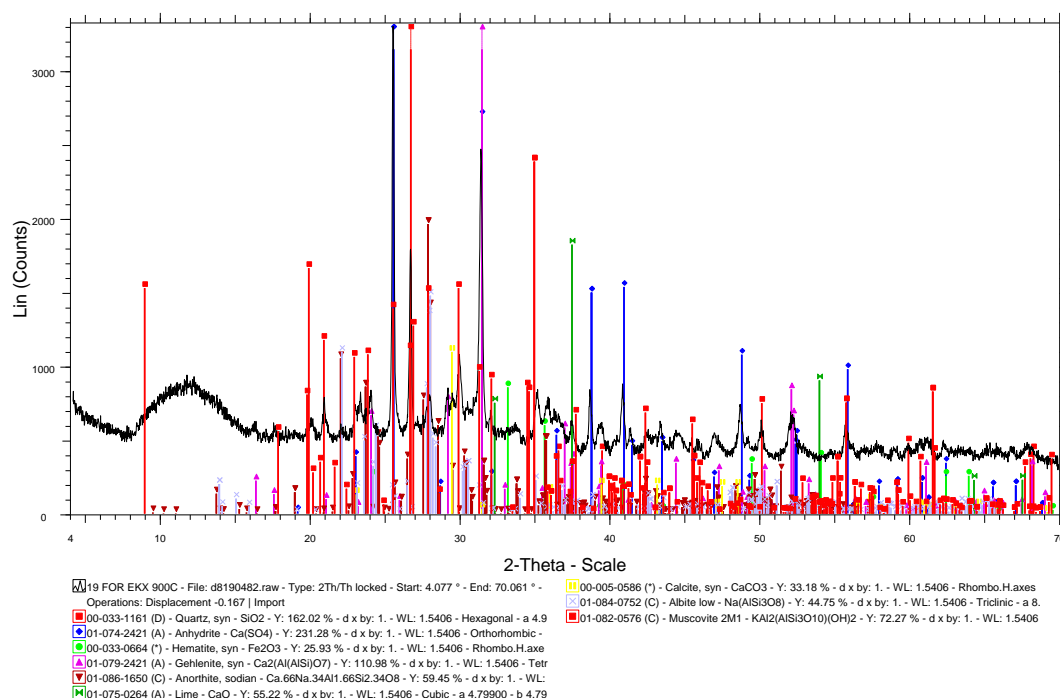
Σχήμα Α.8: Ακτινοδιάγραμμα μίγματος λιγνίτη-κώνων αραβοσίτου μετά την έκλυση στους 900°C.

14 MAY70FOR30 900C



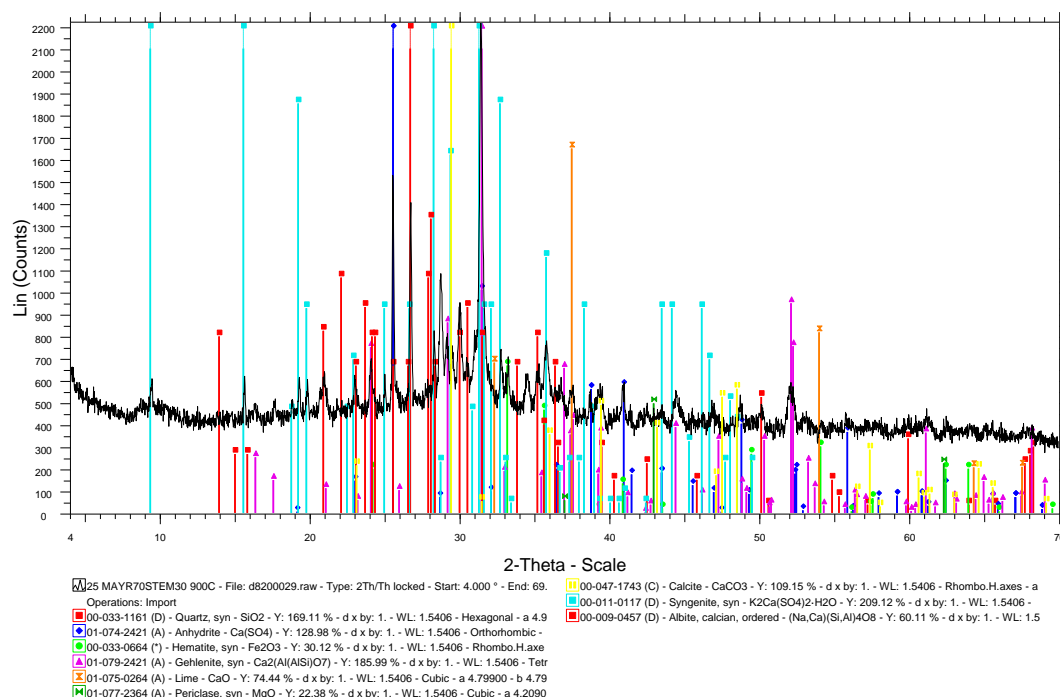
Σχήμα Α.9: Ακτινοδιάγραμμα μίγματος λιγνίτη-δασικών υπολειμμάτων στους 900°C.

19 FOR EKX 900C



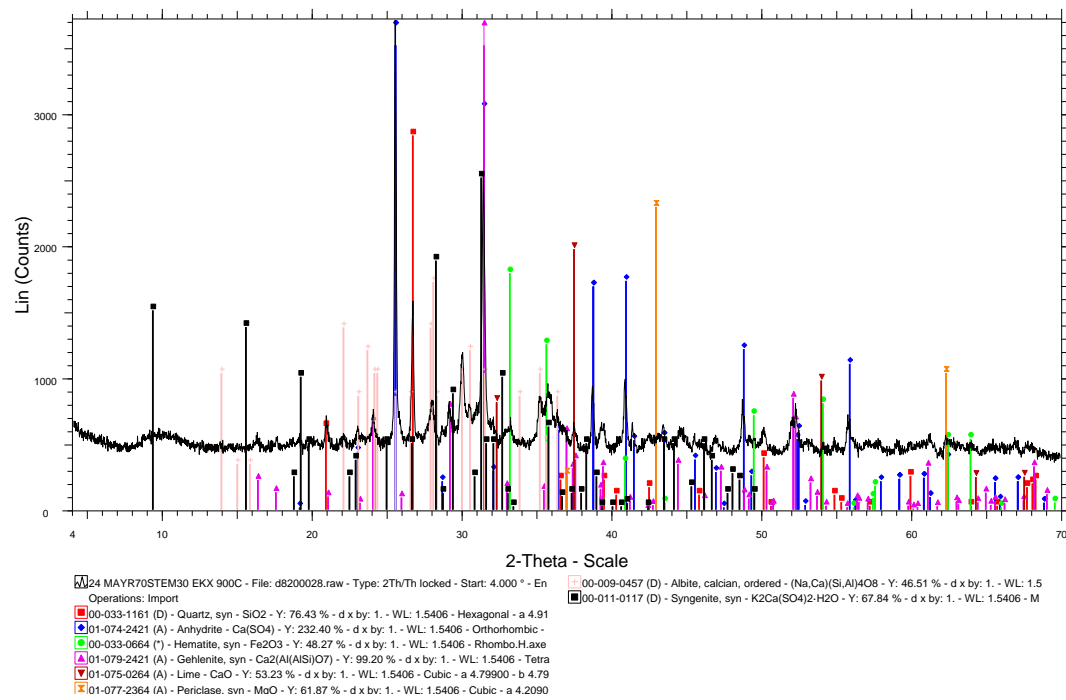
Σχήμα A.10: Ακτινοδιάγραμμα μίγματος λιγνίτη-δασικών υπολειμμάτων μετά την έκπλυση στους 900°C.

25 MAYR70STEM30 900C



Σχήμα A.11: Ακτινοδιάγραμμα μίγματος λιγνίτη-στέμφυλων στους 900°C.

24 MAYR70STEM30 EKX 900C



Σχήμα A.12: Ακτινοδιάγραμμα μίγματος λιγνίτη-στέμφυλων στους 900°C.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Δεδομένα χημικών αναλύσεων σε κύρια οξείδια και ιχνοστοιχεία, βιομαζικών υλικών πριν και μετά την έκπλυση και μιγμάτων λιγνίτη-βιομάζας πριν και μετά την έκπλυση.

Πίνακας Β.1: Χημική ανάλυση τεφρών σε κύρια οξείδια (%), των αρχικών δειγμάτων

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O
ΑΡΑΒ	7	0,1	0,23	1,6	50,3	1,2	12,6	1
ΑΡΑΒε	32,7	0,32	0,9	23,9	20,7	9	10,4	1,2
ΔΑΣ	25	0,68	0,82	28,8	4,7	5,3	-	0,33
ΔΑΣε	9,2	1,02	0,98	48,9	1,1	7	-	1,5
ΣΤΕ	4,2	3,3	0,79	17	34	3,2	9,7	0,39
ΣΤΕε	8,1	3,8	1,3	33,9	9,6	6	6,1	0,29
Λ/Μ	30,3	19,3	5,7	23,4	3,1	5,5	0,3	1

Πίνακας Β.2: Χημική ανάλυση τεφρών σε κύρια οξείδια (%), των μιγμάτων

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O
ΛΜ/ΑΡΑΒ	22	10,9	3,9	28,5	15,4	2,7	3,9	0,14
ΛΜ/ΑΡΑΒε	30,1	14,4	4,4	33,3	7,5	4,5	4,2	0,15
ΛΜ/ΔΑΣ	27,2	8,6	3,3	24,1	4,1	4,1	-	0,06
ΛΜ/ΔΑΣε	23,4	9,6	4,7	20,6	2,15	5,9	0,3	0,08
ΛΜ/ΣΤΕ	21,3	14,5	5,6	22,3	9,7	3,8	3	0,82
ΛΜ/ΣΤΕε	23,9	13,9	3,5	27	4,15	5,5	1,9	0,4

Πίνακας Β.3: Ιχνοστοιχεία (mg/kg – ppm) στις τέφρες των αρχικών δειγμάτων

	Mn	Cr	Ni	Cu	Zn	Sr	Pb
ΑΡΑΒ	271,8	68,33	60,46	120,15	999,86	132,48	28,39
ΑΡΑΒε	1413,50	113,46	354,44	311,64	5293,36	625,26	20,27
ΔΑΣ	1542,3227	30,48	68,49	597,19	1386,67	693,26	60,16
ΔΑΣε	1793,57	86,83	180,55	998,43	3451,37	898,05	143,02
ΣΤΕ	500	35,4	394	1029	238	225,9	8,2
ΣΤΕε	900	61	1160	1811	486	403,5	29,4
Λ/Μ	-	164,7	197,9	13	36,5	278,1	11,4

Πίνακας Β.4: Ιχνοστοιχεία (mg/kg – ppm) στις τέφρες των μιγμάτων

	Mn	Cr	Ni	Cu	Zn	Sr	Pb
ΛΜ/ΑΡΑΒ	218,40611	171,95	217,98	52,47	79,07	233,86	23,47
ΛΜ/ΑΡΑΒε	224,24	268,44	352,14	56,75	96,95	265,38	27,51
ΛΜ/ΔΑΣ	179,34689	129,32	137,65	31,66	42,80	179,28	9,25
ΛΜ/ΔΑΣε	143,83	184,56	230,39	32,90	52,91	164,48	14,02
ΛΜ/ΣΤΕ	303,98434	298,88	263,25	132,80	887,88	303,41	15,80
ΛΜ/ΣΤΕε	166,34	117,59	133,60	88,26	309,90	192,93	15,75