

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μετρήσεις σημείου ανάφλεξης και χαρακτηριστικών
κάύσης διαφόρων βιοκαυσίμων και των μιγμάτων τους
με λιγνίτη, μέσω μεθόδων θερμικής ανάλυσης.

Ελ-Χατίμπ Ντιάνα

Επιβλέπουσα καθηγήτρια
Δέσποινα Βάμβουκα

Πολυτεχνείο Κρήτης

Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων

Χανιά 2011

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως σκοπό να μελετήσει τη συμπεριφορά ανάφλεξης και τα χαρακτηριστικά καύσης διαφόρων δειγμάτων βιομάζας (κουκούτσια ροδάκινου, πυρηνόξυλο, άγρια αγκινάρα, πευκοβελόνες, κλαδιά ελιάς, στελέχη βαμβακιού, απορρίμματα, λυματολάσπη), ενός δείγματος λιγνίτη (λιγνίτης καρδιάς) και μιγμάτων βιομάζας με τον εν λόγω λιγνίτη. Ακόμη, μελετήθηκε η επίδραση της κοκκομετρίας και της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε υγρασία. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε σύστημα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (thermogravimetric analysis system-TGA) σε μη ισοθερμικές συνθήκες θέρμανσης, σε εύρος θερμοκρασιών που κυμαίνεται από 25 έως 850°C. Τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης επαληθεύτηκαν και με πειράματα θερμικής διαφορικής ανάλυσης και έδειξαν ότι η διαδικασία καύσης επηρεάζεται έντονα από την εκπομπή των πτητικών συστατικών. Επίσης, από την μελέτη της θερμοκρασίας ανάφλεξης συμπεραίνεται ότι τα δείγματα βιομάζας με περιεκτικότητα σε πτητικά μέχρι και 78% παρουσιάζουν θερμοκρασίες ανάφλεξης που κυμαίνονται από 236 έως 270°C, εν αντιθέσει με το δείγμα λιγνίτη που παρουσιάζει μειωμένο ποσοστό πτητικών (53%) και αναφλέγεται σε θερμοκρασία 274°C. Η θερμοκρασία ανάφλεξης επηρεάστηκε από τη διαφοροποίηση της κοκκομετρίας και της περιεχόμενης υγρασίας. Η ομοιότητα στα χαρακτηριστικά της ανάφλεξης που παρατηρήθηκε μεταξύ του λιγνίτη και των πευκοβελόνων δείχνει ότι η αντικατάσταση του λιγνίτη με πευκοβελόνες είναι δυνατή.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην επιβλέπουσα καθηγήτρια αυτής της διπλωματικής εργασίας κ. Βάμβουκα Δέσποινα, για την πολύτιμη βοήθεια της, η οποία συντέλεσε καταλυτικά στην πραγματοποίηση της εργασίας. Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τον κ. Στέλιο Σφακιωτάκη, τον κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα και τον κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για τη βοήθεια και την καθοδήγηση που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια της εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

σελίδα

<i>Κεφάλαιο 1</i>	
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	3
<i>Κεφάλαιο 2</i>	
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	7
2.1 Η Βιομάζα ως Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας	
2.1.1 Σχέδιο Δράσης για τη Βιομάζα	
2.1.2 Πηγές και δυναμικό παραγωγής ενέργειας	
2.1.3 Ενεργειακή Αξιοποίηση της Βιομάζας	
2.2 Υπολειμματική Βιομάζα	
2.3 Καύση και Συν-καύση Υπολειμματικής Βιομάζας	
2.3.1 Βασικές αρχές - καύση	
2.3.2 Βασικές αρχές - συν-καύση	
2.3.3 Επίδραση της σύνθεσης της τροφοδοσίας	
<i>Κεφάλαιο 3</i>	
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	24
3.1 Προέλευση και Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων	
3.1.1 Προέλευση και προετοιμασία των δειγμάτων	
3.1.2 Προσεγγιστική ανάλυση	
3.1.3 Στοιχειακή ανάλυση	
3.1.4 Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης	
3.2 Θερμικές Αναλύσεις	
3.2.1 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA)	
3.2.2 Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA)	
3.3 Μεθοδολογία	
<i>Κεφάλαιο 4</i>	
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ.....	34
4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων	
4.2 Χαρακτηριστικά Καύσης των Μεμονωμένων Δειγμάτων μέσω Θερμικής Ανάλυσης	
4.3 Χαρακτηριστικά Καύσης των Μιγμάτων Βιομάζας - Λιγνίτη μέσω Θερμικής Ανάλυσης	
4.4 Επίδραση της Περιεκτικότητας της Βιομάζας σε Υγρασία στα Χαρακτηριστικά Καύσης	
4.5 Επίδραση του Μεγέθους των Σωματιδίων της Βιομάζας στα Χαρακτηριστικά Καύσης	
<i>Κεφάλαιο 5</i>	
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	70
<i>Κεφάλαιο 6</i>	
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	71

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ανανεώσιμη ενέργεια είναι η ενέργεια που αντλείται από πηγές, οι οποίες δεν εξαντλούνται ή αντικαθίστανται, όπως η αιολική, η ηλιακή, η υδροηλεκτρική, η γεωθερμική και η ενέργεια από βιομάζα. Βιομάζα ονομάζουμε οποιοδήποτε υλικό παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς (όπως είναι το ξύλο και άλλα προϊόντα του δάσους, υπολείμματα καλλιεργειών, κτηνοτροφικά απόβλητα, απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων κ.λπ.) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας με πολλές διαφορετικές μεθόδους, όπως η καύση, η πυρόλυση ή η αεριοποίηση. Η βιομάζα είναι η πιο παλιά και διαδεδομένη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Ο πρωτόγονος άνθρωπος, για να ζεσταθεί και να μαγειρέψει, χρησιμοποίησε την ενέργεια (θερμότητα) που προερχόταν από την καύση των ξύλων, που είναι ένα είδος βιομάζας. Όλα τα υλικά που συνιστούν τη βιομάζα, άμεσα ή έμμεσα προέρχονται από φυτά. Αλλά και τα υγρά απόβλητα και το μεγαλύτερο μέρος από τα αστικά απορρίμματα (υπολείμματα τροφών, χαρτί κ.ά.) των πόλεων και των βιομηχανιών, μπορούμε να τα μετατρέψουμε σε ενέργεια.

Ακόμη, υπάρχουν και οι λεγόμενες ενεργειακές καλλιέργειες. Οι ενεργειακές καλλιέργειες είναι είτε παραδοσιακές καλλιέργειες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων είτε φυτά που δεν καλλιεργούνται, προς το παρόν, εμπορικά, όπως ο μίσχανθος, η αγριοαγκινάρα και το καλάμι, που το τελικό προϊόν τους προορίζεται για την παραγωγή ενέργειας και βιοκαυσίμων.

Τα υγρά βιοκαύσιμα είναι υγρά καύσιμα που παράγονται από βιομάζα. Τα πιο γνωστά και διαδεδομένα στο εμπόριο είναι το βιοντήζελ (από φυτικά ή ζωικά λίπη και έλαια) και η βιοαιθανόλη (από σακχαρούχα ή αμυλούχα φυτά). Χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο στην Ευρώπη (Γαλλία, Γερμανία, Αυστρία, Ιταλία κλπ.) και την Αμερική (ΗΠΑ, Βραζιλία), κυρίως στα αυτοκίνητα.

Το βιοαέριο είναι ένα αέριο καύσιμο που παράγεται με την διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, κυρίως από απόβλητα και απορρίμματα. Μονάδες παραγωγής θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας με καύσιμο το βιοαέριο στη χώρα μας υπάρχουν εγκατεστημένες στο χώρο υγειονομικής ταφής στα Άνω Λιόσια Αττικής, στους βιολογικούς καθαρισμούς αποβλήτων της Αθήνας, του Βόλου, των Χανίων και αλλού.

Στη σύγχρονη εποχή το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη των τεχνολογιών αυτών και την ευρύτερη αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ), παρουσιάστηκε αρχικά μετά την πρώτη πετρελαϊκή κρίση του 1974 και παγιώθηκε μετά τη συνειδητοποίηση των παγκόσμιων περιβαλλοντικών προβλημάτων, την τελευταία δεκαετία.

Το Energy Information Administration (EIA), στατιστικός βραχίονας της αμερικανικής κυβέρνησης επί ενεργειακών θεμάτων, σε έκθεση του που αφορά παγκόσμια ενεργειακά ζητήματα (International Energy Outlook 2010) αναφέρει ότι το 2000 η παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση ήταν 406 quadrillion Btu ($406 \cdot 10^{15}$ Btu $\sim 428 \cdot 10^{18}$ joule) ενώ για το 2007 ανήλθε στα 495 quadrillion Btu. Σύμφωνα πάντα με το International Energy Outlook του 2010, το 2015 η παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση αναμένεται να ξεπεράσει τα 540 quadrillion Btu.

Οι γαιάνθρακες καλύπτουν το μεγαλύτερο ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας σε ποσοστό 42% και ακολουθούν το φυσικό αέριο, οι ΑΠΕ, η πυρηνική ενέργεια και το πετρέλαιο, που όμως σε βάθος χρόνου φαίνεται να μειώνονται με την περαιτέρω εισχώρηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην παγκόσμια παραγωγή. (1)

Σήμερα ένα από τα μεγάλα θέματα για το μέλλον της ανθρωπότητας είναι και το θέμα της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Οι παρεμβάσεις του ανθρώπου, ιδιαίτερα τους τελευταίους δύο αιώνες, προκάλεσαν προβλήματα και δυσοίονες προοπτικές για την

ανθρωπότητα. Μια από τις παρεμβάσεις του ανθρώπου, που προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στο φυσικό περιβάλλον, είναι οι απαιτήσεις για μεγάλες ποσότητες ενέργειας, στη σύγχρονη κοινωνία: θέρμανση, ηλεκτρισμός, μεταφορές είναι αναγκαία σε κάθε νοικοκυριό, ενώ και η παραγωγή αγαθών βασίζεται σήμερα στην ενέργεια (βιομηχανία, βιοτεχνία, γεωργία, ορυκτός πλούτος).

Για να περιοριστεί η ρύπανση του φυσικού περιβάλλοντος από την παραγωγή ενέργειας, προτείνονται πολλές λύσεις, μια από τις οποίες είναι οι ΑΠΕ. Η εξάπλωση των ανανεώσιμων μορφών ενέργειας θα συμβάλει σημαντικά στον περιορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που σχετίζονται με τη συμβατική ενεργειακή αλυσίδα και θα μειώσει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, που είναι η κύρια αιτία της αλλαγής του κλίματος.

Η κλιματική αλλαγή συνιστά καίρια απειλή για το φυσικό περιβάλλον με πολλαπλές επιπτώσεις, όπως η άνοδος της στάθμης της θάλασσας, οι υψηλότερες ακραίες θερμοκρασίες, η ξηρασία και οι ραγδαίες και συχνές καταιγίδες. Η αλλαγή του κλίματος ενδέχεται επίσης να οδηγήσει στην εξαφάνιση του 15-37% των ειδών που ζουν πάνω στον πλανήτη, μέχρι το 2050.

Τη στιγμή που οι περισσότερες αναπτυσσόμενες χώρες εξαρτώνται σήμερα από εισαγόμενα ορυκτά καύσιμα (ας σκεφτούμε και την επίδραση που έχει η άνοδος της τιμής του πετρελαίου, ιδίως στις αναπτυσσόμενες χώρες), οι ανανεώσιμες μορφές ενέργειας αποτελούν μια ευκαιρία για αποκεντρωμένη προμήθεια ενέργειας. Τέτοιου τύπου αποκεντρωμένη παραγωγή ενέργειας δημιουργεί περισσότερες θέσεις εργασίας τοπικά, και είναι πολύ λιγότερο επιρρεπής στη διαφθορά και στις κρίσεις. Οι ανανεώσιμες μορφές ενέργειας δεν ανοίγουν μόνο προοπτικές για την περιβαλλοντικά συμβατή αναδιάρθρωση της ενεργειακής μας αλυσίδας. Συμβάλλουν, επίσης, στην εκτόνωση εντάσεων στην παγκόσμια αγορά ενέργειας, και κατ' επέκταση στην πολιτική και οικονομική ασφάλεια.

Για πολλές χώρες, οι ΑΠΕ αποτελούν μια εγχώρια πηγή ενέργειας με ευνοϊκές προοπτικές συνεισφοράς στο ενεργειακό τους ισοζύγιο, συμβάλλοντας στη μείωση της εξάρτησης από το ακριβό, εισαγόμενο πετρέλαιο και στην ενίσχυση της ασφάλειας του ενεργειακού τους εφοδιασμού.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα που έχουν οι ΑΠΕ έναντι των καυσίμων είναι ότι δεν έχουν ημερομηνία λήξης, αφού έχουν διαρκή ανανέωση. Αντίθετα τα καύσιμα, που σήμερα καλύπτουν το μεγαλύτερο ποσοστό σε κατανάλωση ενέργειας, έχουν εξαντλήσιμα αποθέματα, π.χ. τα υγρά καύσιμα και το φυσικό αέριο προβλέπεται ότι θα εξαντληθούν σε λιγότερο από ένα αιώνα.

Κατά τη διάρκεια αυτής της εργασίας πραγματοποιήθηκαν τρία είδη πειραμάτων: καύση, πυρόλυση και διαφορική θερμική ανάλυση, σε υλικά που αντιστοιχούν σε όλα τα είδη βιομάζας (*Αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα, Ενεργειακή καλλιέργεια, Δασικά υπολείμματα, Αγροτικά υπολείμματα, Δημοτικά απόβλητα*) καθώς και σε μείγματα βιομάζας με λιγνίτη. Ακόμη πραγματοποιήθηκε και παραμετρική μελέτη για να διερευνηθεί η επίδραση της κοκκομετρίας και της υγρασίας των υλικών στα χαρακτηριστικά καύσης. Προσδιορίστηκαν η θερμοκρασία ανάφλεξης, δείκτες ανάφλεξης και καύσης. Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η διερεύνηση της ανάφλεξης και των χαρακτηριστικών καύσης διαφόρων ειδών βιομάζας και ενός δείγματος λιγνίτη, καθώς και μειγμάτων λιγνίτη με βιομάζα, και η αξιολόγηση της συμβατότητας του κάθε στοιχείου στο μείγμα. Τα αποτελέσματα θα είναι χρήσιμα για τον περαιτέρω σχεδιασμό και λειτουργία μονάδων συν-καύσης λιγνίτη με βιομάζα για παραγωγή ενέργειας.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Η Βιομάζα ως Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας

Τα ορυκτά καύσιμα, παρά το γεγονός ότι διαθέτουν αρκετά ελκυστικές ιδιότητες, αποτελούν την πηγή πολλών προβλημάτων τα οποία είναι δύσκολα επιλύσιμα, όπως η περιβαλλοντική επιβάρυνση σε τοπικό, περιφερειακό και παγκόσμιο επίπεδο, καθώς και η εξάρτηση από εξωτερικούς παράγοντες για την ασφαλή διαθεσιμότητά τους. Μια πιθανή λύση στο πρόβλημα αυτό, μεταξύ άλλων, είναι και η αύξηση της χρήσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Η τεχνολογική πρόοδος προσφέρει νέες ευκαιρίες και οδηγεί στη μείωση του κόστους παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, οι οποίες μακροπρόθεσμα θα μπορούσαν να συμμετάσχουν με ένα μεγαλύτερο μερίδιο στην ταχέως αυξανόμενη παγκόσμια ζήτηση ενέργειας. Οι τεχνολογίες για εκμετάλλευση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας χρησιμοποιούν την ενέργεια του ήλιου και τις άμεσες ή έμμεσες επιπτώσεις της στη γη (ηλιακή ακτινοβολία, άνεμος, νερό το οποίο πέφτει, διάφορα φυτά π.χ. βιομάζα), τις δυνάμεις οι οποίες αναπτύσσονται λόγω βαρύτητας (παλίρροια), καθώς και τη θερμότητα από τον πυρήνα της γης (γεωθερμική ενέργεια), ως πηγές από όπου παράγεται ενέργεια.

Παρά το τεράστιο δυναμικό τους, σήμερα οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας συνεισφέρουν σε μικρό βαθμό στην παγκόσμια ενεργειακή προσφορά. Η βιομάζα είναι με μεγάλη διαφορά η σημαντικότερη πηγή. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι το 87% των πηγών βιομάζας χρησιμοποιούνται στις αναπτυσσόμενες χώρες, ενώ το 86% των σύγχρονων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ηλιακή, αιολική και ενέργεια από παλίρροιας) χρησιμοποιούνται στις χώρες του ΟΟΣΑ. Η βιομάζα, η οποία παράγεται κάθε χρόνο σε παγκόσμιο επίπεδο, ανέρχεται σε 172 δις τόνους ξηρού υλικού, με ενεργειακό περιεχόμενο $3 \cdot 10^{12}$ GJ. Η ενέργεια αυτή είναι περίπου δεκαπλάσια από την ενέργεια που καταναλώνεται σε ολόκληρο τον κόσμο και ίση με τα διαπιστωμένα αποθέματα ορυκτής προέλευσης. Σήμερα η ενέργεια από βιομάζα αποτελεί το 14% της συνολικής παγκόσμιας τελικής κατανάλωσης ενέργειας. Η βιομάζα είναι η κύρια πηγή ενέργειας για πολλές αναπτυσσόμενες χώρες και το μεγαλύτερο μέρος της χρησιμοποιείται έξω από τις καθιερωμένες εμπορικές διαδικασίες. Συχνά αντιπροσωπεύει περισσότερο από το 90% των συνολικών πηγών ενέργειας σε αγροτικές περιοχές, στις χώρες αυτές. Η ενεργειακή διάσταση της χρήσης της βιομάζας σχετίζεται σημαντικά με την πιθανή αύξηση της χρήσης της, ως κρίσιμη επιλογή για την αντιμετώπιση του προβλήματος της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Η βιομάζα γενικά θεωρείται μια πηγή ενέργειας, η οποία είναι παντελώς ουδέτερη στο ισοζύγιο CO₂, εφόσον χρησιμοποιείται κατά βιώσιμο τρόπο. Επίσης, καθώς είναι ευρέως κατανοημένη, αποτελεί μια καλή επιλογή για την παροχή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στις αγροτικές περιοχές. Η πρόκληση έγκειται στην επίτευξη βιώσιμης διαχείρισης, μετατροπής και διανομής στην αγορά, υπό την μορφή σύγχρονων και ανταγωνιστικών ενεργειακών υπηρεσιών. Τα καύσιμα βιομάζας αεριοποιούνται ευκολότερα από τους γαιάνθρακες και η ανάπτυξη αποτελεσματικών συστημάτων Ολοκληρωμένης Αεριοποίησης Συνδυασμένου Κύκλου πλησιάζει πλέον το επίπεδο βιομηχανικής εφαρμογής. Το συνολικό κόστος της χρήσης αυτής αναμένεται να μειωθεί στο κοντινό μέλλον [2].

2.1.1 Σχέδιο Δράσης για τη Βιομάζα

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή, στην έκθεση της το 2004 σχετικά με τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, δεσμεύτηκε να παρουσιάσει ένα Σχέδιο Δράσης για τη Βιομάζα. Το κύριο συμπέρασμα ήταν ότι η Ευρωπαϊκή Επιτροπή θα έπρεπε να πιέσει ενεργητικά προς όλες τις κατευθύνσεις, τόσο σε επίπεδο Ένωσης, όσο και σε εθνικό επίπεδο, για να ξεπεράσει τα μη τεχνικά εμπόδια, τα οποία αντιμετωπίζει η χρήση της βιομάζας. Το

σχέδιο δράσης, που τέθηκε σε εφαρμογή το 2005, έθεσε μέτρα για την αύξηση της ανάπτυξης ενέργειας από ξύλο, απόβλητα και αγροτικές καλλιέργειες (3). Περιλαμβάνει μέτρα για την προώθηση της βιομάζας στη θέρμανση, παραγωγή ηλεκτρισμού και στις μεταφορές, που συνοδεύονται από οριζόντια μέτρα, τα οποία αφορούν την προσφορά βιομάζας, τη χρηματοδότησή της και την έρευνα σχετικά με αυτήν. Παρά το γεγονός ότι βρίσκονται σε εξέλιξη πολλές πρωτοβουλίες στον τομέα της βιοενέργειας στην Ευρώπη, δεν έχουν ακόμα επιτευχθεί οι στόχοι που έχουν τεθεί. Εφόσον η βιοενέργεια θεωρείται ως η πλέον σημαντική πηγή ανανεώσιμου καυσίμου στην ΕΕ, πρέπει να αναληφθούν περαιτέρω πρωτοβουλίες στον τομέα της βιοενέργειας, οι οποίες θα επιτρέψουν στην Ευρωπαϊκή Ένωση να επιτύχει τους στόχους της. Στις Σκανδιναβικές χώρες παρατηρείται ταχεία αύξηση της χρήσης βιοενέργειας (2).

2.1.2 Πηγές και δυναμικό παραγωγής ενέργειας

Τύποι βιομάζας

Στην πράξη υπάρχουν δύο τύποι βιομάζας. Πρώτον, η βιομάζα η οποία παράγεται από ενεργειακές καλλιέργειες και δεύτερον, οι υπολειμματικές μορφές (τα κάθε είδους φυτικά υπολείμματα, ζωικά απόβλητα και τα απορρίμματα) ορισμένα υδατικά είδη βιομάζας θεωρούνται επίσης κατάλληλα για ενεργειακές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένου του φυτοπλαγκτόν, των μονοκυτταρικών και πολυκυτταρικών φυκών, φυτών γλυκού νερού και θαλάσσιων ειδών. Οι διαθέσιμες πληροφορίες για τα είδη αυτά είναι λίγες, και οι συνθήκες στη Νότια Ευρώπη δεν είναι ευνοϊκές για την παραγωγή τους.

- Ενεργειακές καλλιέργειες

Οι ενεργειακές καλλιέργειες είναι καλλιεργούμενα ή αυτοφυή είδη, παραδοσιακά ή νέα, τα οποία παράγουν βιομάζα ως κύριο προϊόν, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάφορους ενεργειακούς σκοπούς, όπως παραγωγής ενέργειας, θερμότητας, υγρών βιοκαυσίμων κ.ά.

Οι παραδοσιακές καλλιέργειες, των οποίων το τελικό προϊόν θα χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ενέργειας και βιοκαυσίμων, θεωρούνται επίσης ενεργειακές καλλιέργειες. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν το σιτάρι, το κριθάρι, ο αραβόσιτος, τα ζαχαρότευτλα, και ο ηλιάνθος, όταν χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων (βιοαιθανόλη, βιοντίζελ).

Οι νέες ενεργειακές καλλιέργειες είναι είδη με υψηλή παραγωγικότητα σε βιομάζα ανά μονάδα γης και αναφέρονται σε δύο κύριες κατηγορίες, τις γεωργικές και τις δασικές. Οι γεωργικές ενεργειακές καλλιέργειες διακρίνονται περαιτέρω σε ετήσιες και πολυετείς. (4)

- Υπολειμματικές μορφές βιομάζας

Ως υπολειμματικές μορφές βιομάζας ορίζονται τα υλικά που προέρχονται κυρίως από παρθένα βιομάζα, περιέχουν ενέργεια αλλά τελικά απορρίπτονται. Η υπολειμματική βιομάζα παράγεται από ανθρώπινες δραστηριότητες και από ορισμένα φυσικά γεγονότα, στην κατηγορία αυτή εντάσσονται (α) τα αγροτικά υπολείμματα (π.χ. κοπριά ζώων, υπολείμματα από συγκομιδή σοδειών σε αγροτικές και συναφείς διεργασίες), (β) τα δασικά υπολείμματα, δηλαδή οι υπολειμματικές μορφές ξύλου στα δάση από δασοκομικές δραστηριότητες, (γ) τα βιομηχανικά απόβλητα, δηλαδή τα απόβλητα της αγροτικής και της σχετικής με δάση βιομηχανίας όπως η βιομηχανία πολτού και χάρτου και η βιομηχανία παραγωγής τροφών και (δ) τα στερεά δημοτικά απόβλητα. Δυστυχώς, οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας, αντιμετωπίζονται ακόμα σε μεγάλο βαθμό ως

υποπροϊόντα διαφόρων δραστηριοτήτων προς απόρριψη και όχι ως υλικά υψηλής προστιθέμενης αξίας. (5)

Αγροτικά υπολείμματα

Τα αγροτικά υπολείμματα, τα οποία παράγονται στον αγρό, χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: (α) στα υπολείμματα που παραμένουν στον αγρό μετά την ετήσια συγκομιδή της σοδειάς (π.χ. φύλλα, στελέχη, καρποί κλπ) και (β) στα υπολείμματα από πολυετή φυτά από το κλάδεμα δέντρων και αμπελιών (κλαδοδέματα ελιάς, πορτοκαλιάς, αμυγδαλιάς, ροδακινιάς, αμπέλου κλπ).

Η βιομάζα ζωικής προέλευσης, η οποία έχει ένα σημαντικό διαθέσιμο δυναμικό, προέρχεται κυρίως από απόβλητα εντατικής κτηνοτροφίας (πτηνοτροφείων, χοιροστασίων, βουστασίων και σφαγείων). Κύριο παράγοντα για την αξιοποίηση αυτού του είδους βιομάζας αποτελεί η ύπαρξη μεγάλων και τοπικά συγκεντρωμένων ποσοτήτων περιττωμάτων από ζώα όπως τα πρόβατα, τα ερίφια, οι αγελάδες, τα μοσχάρια, οι χοίροι και τα πουλερικά (2).

Δασικά υπολείμματα

Η αξιοποίηση για ενεργειακούς σκοπούς βιομάζας δασικής προέλευσης συνίσταται στα καυσόξυλα, τα υπολείμματα υλοτομίας- υπό τη μορφή φλοιών, κορυφών δέντρων, κλαδιών, φύλλων και βελονών κωνοφόρων-, στα υπολείμματα από αραιώσεις νεαρών δέντρων και σε υλικό προερχόμενο από την απομάκρυνση της υπο-ορόφου βλάστησης για προστασία ενάντια στις δασικές πυρκαγιές (6).

Οι υπολειμματικές μορφές ξύλου, οι οποίες προκύπτουν από την ορθή διαχείριση του δάσους, δεν έχουν αρνητική επίδραση στη δασική πρώτη ύλη. Με τη χρήση συντηρήσιμων πρακτικών, είτε ξαναφυτεύονται δέντρα, είτε η δασική πηγή υπόκειται σε διαχείριση με στόχο την αναγέννηση, για τη βελτίωση της υγείας της και της μελλοντικής παραγωγικότητάς της.

Βιομηχανικά απόβλητα

Τα βασικά αγροβιομηχανικά υπολείμματα υπό μορφή φλοιών, κελύφων, πυρήνων κλπ., προέρχονται από γεωργικές βιομηχανίες, όπως αλευροβιομηχανίες, βιομηχανίες ρυζιού, βιομηχανίες αραβοσίτου, εκκοκκιστήρια βάμβακος, βιομηχανίες επεξεργασίας φρούτων, οινοποιεία, σπορελαιουργεία, βιομηχανίες παραγωγής ελαιολάδου και πυρηνελαιουργεία.

Η βιομηχανία προϊόντων ξύλου, η οποία περιλαμβάνει τις μονάδες παραγωγής χάρτου, τα πριονιστήρια και τις μονάδες κατασκευής επίπλων, παράγει μεγάλες ποσότητες υπολειμμάτων ξύλου. Μία άλλη πηγή είναι το απόβλητο ξύλο από τις αστικές κατασκευαστικές εργασίες και από κατεδαφίσεις, καθώς και από συσκευασίες ξύλου (2).

Στερεά δημοτικά απόβλητα

Τα δημοτικά απόβλητα είναι υλικά πλούσια σε ενέργεια, η ανάκτηση της οποίας αποτελεί έναν συνδυαστικό τρόπο επεξεργασίας των απορριμμάτων και παραγωγής ενέργειας. Περιλαμβάνουν τα δημοτικά στερεά απόβλητα (αστικά απορρίμματα) και τα βιο-στερεά (λύματα, λυματολάσπη).

Τα δημοτικά απορρίμματα που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι το χαρτί και το χαρτόνι, τα πλαστικά, τα σκουπίδια από τις αυλές, το ξύλο και τα υπολείμματα τροφών. Τα απόβλητα ύδατα από οικιακές πηγές, τη βιομηχανία, τη διήθηση των επίγειων υδάτων και την απορροή των βρόχινων υδάτων, περιέχουν τα κύρια βιο-στερεά (στερεά τα οποία είτε καθαρίζουν είτε αιωρούνται) (7).

Ενεργειακό δυναμικό

- Ενεργειακές καλλιέργειες

Το δυναμικό των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας μπορεί να εξετασθεί από θεωρητική, τεχνική ή και οικονομική σκοπιά. Το θεωρητικό δυναμικό προσδιορίζεται κυρίως από τις φυσικές συνθήκες και περιγράφει την ποσότητα βιομάζας, η οποία θα μπορούσε να παραχθεί σε ετήσια βάση. Το τεχνικό δυναμικό εξαρτάται από τις διαθέσιμες τεχνολογίες και κατά συνέπεια μεταβάλλεται καθώς η τεχνολογία προοδεύει. Το οικονομικό δυναμικό είναι περισσότερο ευμετάβλητο, καθώς οι οικονομικές συνθήκες μεταβάλλονται, μερικές δε φορές μεταβάλλονται δραστικά.

Μελέτες έδειξαν ότι το εύρος της καλλιεργήσιμης γης, η οποία είναι δυνητικά διαθέσιμη, για παραγωγή ενεργειακών καλλιεργειών, κυμαίνεται μεταξύ 0 και 3.7 Gha έως 2.6 Gha παγκοσμίως, για μια συντηρητική δίαιτα και για ένα σενάριο μικρής αύξησης του πληθυσμού. Οι υποβαθμισμένες περιοχές, οι οποίες είναι κατάλληλες για παραγωγή ενεργειακών καλλιεργειών, κυμαίνονται μεταξύ 430 και 580 Mha (8). Επίσης οι Monique Hoogwijk et al. (8) ανέλυσαν τη χρήση βιομάζας σύμφωνα με 17 σενάρια και αποδείχθηκε ότι το δυναμικό για την περίοδο 2025-2050 κυμαίνεται μεταξύ 67 και 450 EJ, ενώ το δυναμικό για περαιτέρω ζήτηση είναι μεταξύ 28 και 220 EJ. Κατά συνέπεια, το παγκόσμιο τεχνικό δυναμικό της βιο-ενέργειας είναι υψηλό και θα μπορούσε να προσφέρει το 2050, περίπου 200-400 EJ ετησίως σε ανταγωνιστικό κόστος. Το θεωρητικό δυναμικό παραγωγής ενέργειας από βιομάζα σε όλη την επιφάνεια του πλανήτη είναι περίπου 3500 EJ ετησίως. Το γεωγραφικό δυναμικό καθορίζεται ως το γινόμενο της διαθέσιμης γης για ανάπτυξη ενεργειακών καλλιεργειών και του αντίστοιχου επιπέδου παραγωγικότητας. Το υψηλότερο γεωγραφικό δυναμικό για το πρώτο μισό του αιώνα μας υπάρχει στις χώρες της πρώην Ε.Σ.Σ.Δ., ενώ για το δεύτερο μισό στις χώρες της Ανατολικής Ασίας.

Η δυνητική παροχή βιο-ενέργειας στην Ευρώπη αναλύθηκε στη βάση μιας προσέγγισης, η οποία στηρίζεται πάνω στις διαθέσιμες πηγές και οι εκτιμήσεις δείχνουν ότι οι ενεργειακές καλλιέργειες αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό του δυναμικού παραγωγής βιομάζας στην Ευρώπη.

Σε μη ευρωπαϊκές χώρες, σύμφωνα με μελέτες, οι φυτείες βιομάζας μπορούν να αποτελέσουν κύριους προμηθευτές βιο-ενέργειας στο μέλλον. Οι ενεργειακές καλλιέργειες αναμένονται να προσφέρουν το μεγαλύτερο τμήμα των μελλοντικών πόρων βιομάζας στις ΗΠΑ. Σύμφωνα με την Εθνική Ενεργειακή Στρατηγική των ΗΠΑ, εκτιμάται ότι οι ενεργειακές καλλιέργειες θα μπορούσαν να συνεισφέρουν στο μέλλον περίπου 17 EJ ενέργειας στις ΗΠΑ. Υπό μία αυστηρότερη πολιτική προστασίας του κλίματος, τα βιοκαύσιμα θα μπορούσαν να καλύψουν το 55% της ζήτησης των ΗΠΑ σε υγρά καύσιμα, πλην όμως αυτό θα μπορούσε να έχει πολύ σημαντικές επιπτώσεις στη χρήση της γης, καθώς και στις συμβατικές αγορές αγροτικών προϊόντων.

Η πρόβλεψη για παραγωγή βιομάζας στην Αφρική, το 2025, αναλύθηκε λαμβάνοντας υπόψη τις εκτιμώμενες ανάγκες χρήσης γαιών για παραγωγή τροφής. Στην ανάλυση συμπεριλήφθησαν 50 χώρες. Το συνολικό δυναμικό παραγωγής βιομάζας στην Αφρική κατά το έτος 2025 εκτιμήθηκε στα επίπεδα των 18 EJ ετησίως (9).

- Υπολειμματικές μορφές βιομάζας

Στην Ευρώπη υπάρχουν μεγάλες ανεκμετάλλευτες ποσότητες προσφερόμενης βιομάζας, λαμβάνοντας υπόψη τις ποσότητες υπολειμμάτων άχυρου από το σιτάρι, το κριθάρι, τη σίκαλη, τη βρώμη, καθώς και τον αραβόσιτο. Τα υπολείμματα αυτά εκτιμώνται στο επίπεδο των 620-930 PJ ετησίως στα κράτη της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Επίσης, στην Ελλάδα εκτιμάται ότι η συνολική δυναμική παραγωγή μεθανίου από

βοοειδή, χοίρους και κοτόπουλα είναι εκ. m^3 την ημέρα και το ενεργειακό δυναμικό υπερβαίνει τα 400toe (10). Μία έρευνα του παγκόσμιου δυναμικού παραγωγής ενέργειας από βιομάζα εκτίμησε ότι για το 2050 το δυναμικό των δασικών υπολειμμάτων θα κυμαίνεται μεταξύ 10 και 16 EJ ετησίως, ανάλογα με τη δυνατότητα ανάκτησης των υπολειμμάτων και την παραγωγικότητα του δάσους (11), (12). Το συνολικό ενεργειακό δυναμικό των αποβλήτων για την Ευρωπαϊκή Ένωση βρέθηκε να είναι 846 PJ/ έτος (21mtoe). Πιο συγκεκριμένα, το ενεργειακό δυναμικό του αερίου από τη λυματολάσπη υπολογίστηκε 94 PJ/ έτος (2,5 mtoe), του βιοαερίου από ΧΥΤΑ 207 PJ/ έτος (5 mtoe) και των αστικών αποβλήτων 292 PJ/ έτος (7,3 mtoe) (13).

Στην Ελλάδα, η συνολική ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία παράγεται σε ετήσια βάση από μονάδες βιοαερίου υπολογίζεται σε περίπου 175000 MWh, ενώ η ενέργεια, η οποία παράγεται για θέρμανση, είναι περίπου 718 TJ (10).

2.1.3 Ενεργειακή Αξιοποίηση της Βιομάζας

Η χρήση βιομάζας για την παραγωγή ενέργειας ήταν, ανέκαθεν, εκτεταμένη στις υποανάπτυκτες χώρες (Αιθιοπία, Μοζαμβίκη, Νεπάλ κλπ.), καλύπτοντας έως και το 90% των ενεργειακών αναγκών τους. Ωστόσο, η ενεργειακή μετατροπή της βιομάζας στις χώρες του τρίτου κόσμου γίνεται με χαμηλότερη απόδοση σε σχέση με τις αναπτυγμένες χώρες. Σε αυτές τις χώρες, η χρήση της βιομάζας πραγματοποιείται σε προηγμένες τεχνολογικά εφαρμογές και καλύπτει πολύ μικρότερα ποσοστά εγχώριας ενεργειακής κατανάλωσης (Σουηδία 16%, Φιλανδία 18%). (11)

Σημαντικές δραστηριότητες έχουν πραγματοποιηθεί στον τομέα της ενεργειακής παραγωγής από βιομάζα, τόσο διεθνώς όσο και στην Ελλάδα. Η τεχνογνωσία που έχει αναπτυχθεί έως σήμερα καλύπτει θέματα που σχετίζονται με τη χρήση καυσίμων βιομάζας για την παραγωγή θερμότητας ή/και ηλεκτρισμού και για την παραγωγή βιοκαυσίμων. (10) Οι μέθοδοι ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας, προκειμένου να την μετατρέψουν σε προϊόντα ενεργειακώς αναβαθμισμένα και κατάλληλα για χρήση σε ενεργειακούς σκοπούς, μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: (α) βιοχημικές και (β) θερμοχημικές διεργασίες. Τα προϊόντα της θερμοχημικής μετατροπής της βιομάζας χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι:

- οικιακή χρήση
- παραγωγή θερμότητας για βιομηχανική χρήση
- παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή συμπαραγωγή με θερμότητα
- παραγωγή υγρού καυσίμου για κίνηση οχημάτων
- παραγωγή βιοαερίου

Οι τεχνολογίες που εφαρμόζονται διεθνώς για την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας είναι η καύση, η αεριοποίηση, η πυρόλυση και η παραγωγή βιοαερίου.

Τεχνολογίες Ενεργειακής Αξιοποίησης Βιομάζας

Καύση

Η καύση είναι η θερμική διάσπαση της καύσιμης ύλης παρουσία οξυγόνου (πλήρης οξείδωση) σε υψηλές θερμοκρασίες. Παράγονται πολύ θερμά αέρια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ατμού, θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας και για συμπαραγωγή. Οι κυριότερες τεχνολογίες καύσης που εφαρμόζονται είναι οι εξής:

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

Αεριοποίηση

Η δεύτερη πιο σημαντική τεχνολογία ενεργειακής αξιοποίησης βιομάζας είναι η αεριοποίηση, καθώς όχι μόνο μετατρέπει τα άχρηστα απόβλητα και τα υπολείμματα σε χρήσιμα προϊόντα, αλλά και εξαφανίζει ή ελαττώνει σημαντικότερα την επεξεργασία και το κόστος απόθεσής τους. Είναι η διαδικασία μετατροπής που πραγματοποιείται με μερική οξείδωση και έχει σκοπό την μεγιστοποίηση των αερίων προϊόντων. Η μερική οξείδωση μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας αέρα, οξυγόνο, ατμό ή μίγμα αυτών. Οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται είναι σχετικά υψηλές, 800-1100°C. Το παραγόμενο αέριο χρησιμοποιείται σε ασβεστοκάμινους, λέβητες, ατμοπαραγωγούς, συστήματα αεριοστροβίλων, μηχανές καύσης αερίου και σε συνδυασμένους κύκλους για την περαιτέρω παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Πυρόλυση

Πρόκειται για την θερμική διάσπαση της βιομάζας στους 400-800°C απουσία οξειδωτικού μέσου και είναι μία περίπλοκη διαδικασία. Τα προϊόντα της πυρόλυσης μπορούν να διακριθούν σε τρεις ομάδες: (α) αέρια προϊόντα, (β) υγρά προϊόντα (βιοέλαιο) και στερεά προϊόντα (βιοάνθρακας). Οι αποδόσεις των παραγόμενων προϊόντων εξαρτώνται από το είδος της βιομάζας και από τις συνθήκες πυρόλυσης, δηλαδή από τη θερμοκρασία, την πίεση, το ρυθμό θέρμανσης και το χρόνο αντίδρασης. Το παραγόμενο αέριο καύσιμο χρησιμοποιείται σε ατμοπαραγωγούς, ενώ εκτεταμένη είναι και η χρήση του παραγόμενου υγρού καυσίμου στην κίνηση οχημάτων. Το ενδιαφέρον σχετικά με την πυρόλυση της βιομάζας εστιάζεται στο γεγονός ότι το παραγόμενο προϊόν μεταφέρεται και αποθηκεύεται πιο εύκολα από ότι η βιομάζα ως στερεό καύσιμο. Στα πλαίσια ευρωπαϊκών ερευνητικών προγραμμάτων, έχουν ερευνηθεί μέθοδοι παραγωγής βιοελαίου ως καύσιμο για θερμοηλεκτρικές εγκαταστάσεις και λέβητες, καθώς και η βελτίωση του καυσίμου με φυσικές και χημικές μεθόδους, π.χ. χρήση καταλυτών. Το ερευνητικό ενδιαφέρον εστιάζεται στην καταλληλότητα του βιοελαίου ως καυσίμου σε μηχανές εσωτερικής καύσης, οι οποίες αποτελούν τμήμα θερμοηλεκτρικού σταθμού.

Παραγωγή βιοαερίου

Σημαντική είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας παγκοσμίως σε μεγάλες Α/Π εγκαταστάσεις με τη χρήση βιοαερίου. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η Ινδία και η Κίνα, οι οποίες ξεκινώντας από μικρές οικιακές εγκαταστάσεις παραγωγής και αξιοποίησης βιοαερίου, έχουν επικεντρώσει το ενδιαφέρον τους προς μεγάλες εγκαταστάσεις ηλεκτροπαραγωγής από βιοαέριο. Ο αριθμός των μονάδων βιοαερίου για την παραγωγή ηλεκτρισμού ή θερμότητας έχει αυξηθεί σημαντικά στην Ελλάδα τα τελευταία χρόνια.

Ενεργειακή Αξιοποίηση Βιομάζας στην Ελλάδα

Η τεχνολογία για την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας στον ελληνικό χώρο έχει προχωρήσει στον τομέα της καύσης, ενώ βρίσκεται ακόμη σε ερευνητικό επίπεδο στην αεριοποίηση και στην πυρόλυση. Συγκεκριμένα, οι εφαρμογές που υπάρχουν σήμερα στον ελληνικό χώρο για την ενεργειακή μετατροπή της βιομάζας έχουν ως εξής: (10)

Θέρμανση με καύση βιομάζας σε λέβητες ζεστού νερού

Οι λέβητες καύσης στερεών καυσίμων - συμβατικών και βιομάζας- χρησιμοποιούνται σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας (Μακεδονία, Πελοπόννησο, Κρήτη, νησιά Αιγαίου κλπ.) για την θέρμανση των κτηρίων ή ακόμα και θερμοκηπίων. Πυρηνόξυλο και ξυλεία χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο σε αυτού του είδους τις εφαρμογές. Τα προβλήματα που αντιμετωπίζονται είναι η χαμηλή ενεργειακή απόδοση και οι αυξημένες εκπομπές ρύπων.

Παραγωγή ενέργειας σε βιομηχανίες

Αξιοσημείωτο παράδειγμα είναι η καύση ελαιοπυρηνόξυλου σε πυρηνελαιουργεία ή υπολειμμάτων εκκοκκισμού σε εκκοκκιστήρια για την παραγωγή θερμότητας που χρησιμοποιείται για την ξήρανση του ελαιοπυρήνα και του βαμβακιού αντίστοιχα.

Μικτή καύση βιομάζας με λιγνίτη

Η μικτή καύση ελαιοπυρηνόξυλου και λιγνίτη έχει δοκιμαστεί στις Μονάδες Ι και ΙΙ του Θερμικού Σταθμού της Μεγαλόπολης -ισχύος 125 MW_e η κάθε μία- ενώ έχει εφαρμοστεί η καύση απορριπτόμενης ξυλείας σε συνδυασμό με λιγνίτη σε λέβητα με κινούμενη εσχάρα.

Τηλεθέρμανση

Η καύση βιομάζας για την παραγωγή ζεστού νερού που χρησιμοποιείται σε δίκτυα Τ/Θ είναι πολύ διαδεδομένη πρακτική στις χώρες της Βόρειας Ευρώπης, π.χ. Σουηδία και Φιλανδία. Στην Ελλάδα, πρόκειται να εφαρμοσθεί στην περίπτωση του δικτύου Τ/Θ Μεγαλόπολης, όπου τρεις λέβητες ζεστού νερού που θα χρησιμοποιούν βιομάζα, συνολικής ισχύος 21 MW_{th}, θα τίθενται σε λειτουργία σε ώρα αιχμής.

2.2 Υπολειμματική Βιομάζα

Αγροτικά υπολείμματα

Τα υπολείμματα της καλλιέργειας είναι όλα τα μη βρώσιμα τμήματα των φυτών, τα οποία εγκαταλείπονται στους αγρούς μετά τη συγκομιδή και τα υπολείμματα, τα οποία δημιουργούνται στις μονάδες συσκευασίας ή απορρίπτονται κατά την επεξεργασία της σοδειάς. Τα υπολείμματα της καλλιέργειας είναι συνήθως ογκώδη και η μεταφορά τους δύσκολη. Κατά συνέπεια, δεν είναι πρακτικό να μεταφέρονται μακριά από το σημείο παραγωγής τους. Τα υπολείμματα είναι διαθέσιμα μόνο για ένα περιορισμένο διάστημα του έτους. Για να είναι διαθέσιμα καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, απαιτούνται εγκαταστάσεις αποθήκευσης μεγάλων διαστάσεων. Δεν είναι δυνατό να συλλεχθούν όλα τα υπολείμματα, ενώ ορισμένα πρέπει να παραμείνουν στη γη για την αποφυγή διάβρωσης των εδαφών και κατ' αυτόν τον τρόπο να εξασφαλίσουν τη μακροπρόθεσμη παραγωγικότητα. Το παγκόσμιο δυναμικό των αγροτικών υπολειμμάτων έχει εκτιμηθεί σε 3-4 δις τόνους ετησίως (5).

Η εκτιμώμενη διαθέσιμη ποσότητα υπολειμμάτων στη Δυτική Ευρώπη, η οποία βασίζεται τόσο στη καλλιεργούμενη έκταση κάθε καλλιέργειας, όσο και στην αντίστοιχη αναλογία προϊόντος προς υπολείμματα για την κάθε καλλιέργεια, είναι 76,5 εκ. τόνοι ξηρής ύλης ετησίως. Η συνολική ποσότητα υπολειμμάτων της αγροτικής παραγωγής στην Ευρωπαϊκή Ένωση είναι περίπου 153εκ τόνοι ξηρής ύλης (14).

Στην Ελλάδα εκτιμάται ότι περίπου 3.8 εκ. τόνοι υπολειμμάτων, από τη συγκομιδή των αγρών και από υπολείμματα δασοκομίας, είναι διαθέσιμα θεωρητικά για παραγωγή ενέργειας.

Η χρήση κοπριάς από εκτρεφόμενα ζώα και πουλικά ως πηγή απόβλητης βιομάζας για παραγωγή ενέργειας θα μπορούσε να βοηθήσει στη μείωση της ρύπανσης και ταυτόχρονα να ανοίξει νέες αγορές. Θεωρητικά, μεγάλοι πληθυσμοί συγκεκριμένων ζώων θα μπορούσαν να αποτελέσουν την καλύτερη πηγή απόβλητης βιομάζας, καθώς θα μεγιστοποιούσαν την πηγή αποβλήτων. Όμως τα συστατικά και οι ποσότητες της απόβλητης βιομάζας θα διέφεραν ανάλογα με το είδος των ζώων, τη γεωγραφική περιοχή, την ποσότητα τροφής η οποία καταναλώνεται από τα ζώα και τον τύπο των φυτών στην περιοχή όπου τα ζώα μεγαλώνουν. Στην Ελλάδα, τα ζώα παράγουν μία σημαντική ποσότητα αποβλήτων, καθώς η κτηνοτροφία είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένη.

Η Οδηγία 1774/2002 της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, επιβάλλει μία νέα πρακτική στην επεξεργασία των ζωικών αποβλήτων, με την οποία απαγορεύεται η χρήση τους στη διατροφική αλυσίδα των ζώων, εφόσον τα ζώα αυτά θα καταναλωθούν από ανθρώπους. Ως αποτέλεσμα, τεράστιες ποσότητες αποβλήτων, οι οποίες προηγουμένως καταναλίσκονταν ως τροφή για ζώα, παραμένουν ανεκμετάλλετες και το δυναμικό τους για παραγωγή ενέργειας θα μπορούσε να ληφθεί υπόψη (1578 εκ. τόνοι) (15).

Δασικά υπολείμματα

Όσοι έχουν προσπαθήσει να εκτιμήσουν την ακριβή ποσότητα των δασικών υπολειμμάτων, τα οποία μπορούν, ρεαλιστικά, να συλλεχθούν και να χρησιμοποιηθούν ως υπολειμματική βιομάζα σε μία χώρα, έχουν αντιμετωπίσει δυσκολίες.

Τα εκμεταλλεύσιμα δάση καλύπτουν περίπου 122εκ. εκτάρια, 29% της έκτασης κρατών μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Οι δασικές εκτάσεις καλύπτουν το 67% και 51% αντίστοιχα στη Φινλανδία και στη Σλοβενία και από την άλλη πλευρά το 8% και 18%, αντίστοιχα, στην Ιρλανδία και την Ουγγαρία. Επιπρόσθετη δασική γη καλύπτει 24,1 εκ. εκτάρια στα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης (16). Σε μία προσπάθεια εκτίμησης του δυναμικού των δασικών υπολειμμάτων, το ευρωπαϊκό απόθεμα εκτιμάται ότι θα αυξηθεί κατά 27 % μεταξύ 1990-2020 (17).

Η βιομάζα δασικής προέλευσης αντιπροσωπεύει μακροπρόθεσμα την περισσότερο σημαντική πηγή βιομάζας στην Ελλάδα, υπό την προϋπόθεση ότι θα ξεπεραστούν τα

τεχνικά και μη τεχνικά εμπόδια, τα οποία επηρεάζουν τη διαχείριση του δάσους. Τα δάση, τα οποία δεν σχετίζονται με κάποια βιομηχανική παραγωγή, καλύπτουν το 25% της συνολικής έκτασης την χώρας (3,2 εκ. εκτάρια). Τα υπολείμματα υλοτομίας, προκύπτουν από τις διεργασίες συγκομιδής και εγκαταλείπονται στο έδαφος του δάσους. Το δυναμικό των υπολειμμάτων υλοτομίας εκτιμάται περίπου σε 1,7 εκ. τόνους, όμως μόνο ένα τμήμα από αυτά θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για ενεργειακούς σκοπούς, μετά την εφαρμογή μίας σύγχρονης τεχνολογίας συγκομιδής (10).

Η εκτίμηση του δυναμικού παροχής βιομάζας στην Ευρώπη δείχνει ότι, τα δασικά υπολείμματα από διεργασίες αραίωσης και τελική υλοτόμηση, αποτελούν μία σημαντική ανεκμετάλλευτη πηγή βιομάζας για παραγωγή ενέργειας. Το δυναμικό των δασικών υπολειμμάτων είναι 590-1170 PJ ετησίως για μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, όπου οι αναφερόμενες τιμές αντιστοιχούν στο κατώτερο και στο ανώτερο όριο συγκομιδής υπολειμματικής βιομάζας. Τέσσερις χώρες ξεχωρίζουν, έχοντας σημαντικά μεγαλύτερο δυναμικό από τις άλλες: η Σουηδία, η Γερμανία, η Γαλλία και η Φινλανδία (18). Για την Ελλάδα, το ενεργειακό περιεχόμενο των δασικών υπολειμμάτων ανέρχεται στα $4,3 \cdot 10^{12}$ kcal (19).

Βιομηχανικά απόβλητα

Εκτιμήσεις του FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) δείχνουν ότι η παραγωγή καυσόξυλων και κυλινδρικών καυσόξυλων στην Ελλάδα για το 2009 ανήλθε στα 1.742.916 m³.

Η παγκόσμια χρήση καυσόξυλων και κυλινδρικών ξύλων είναι $3271 \cdot 10^6$ m³ ετησίως (20). Το 55% της ποσότητας αυτής χρησιμοποιείται άμεσα ως καύσιμο, κύρια σε αναπτυσσόμενες χώρες. Το υπόλοιπο 45% χρησιμοποιείται ως βιομηχανική πρώτη ύλη, αλλά το 40% της παραπάνω ποσότητας περιλαμβάνει κύρια ή δευτερεύοντα υπολείμματα διεργασιών, κατάλληλα μόνο για παραγωγή ενέργειας. Τα πριονιστήρια και οι βιομηχανίες παραγωγής κοντραπλακέ παράγουν υπολείμματα, τα οποία αντιστοιχούν στο 40-55% της τροφοδοσίας τους σε κυλινδρικό ξύλο. Αυτή η ποσότητα είναι αρκετή, για να αντιμετωπίσουν τις δικές τους ενεργειακές ανάγκες. Όμως η παραγωγή μοριοσανίδων οδηγεί σε χαμηλά επίπεδα υπολειμμάτων, περίπου 5-10 % της πρώτης ύλης. Τα πριονιστήρια, μαζί με τις μονάδες παραγωγής καπλαμά, μοριοσανίδας και κοντραπλακέ, σε συνδυασμό με αναβάθμιση για παραγωγή καυσίμου, προσφέρουν σημαντικές δυνατότητες ολοκλήρωσης, εκμεταλλευόμενες τα πλεονεκτήματα που θα προσέδιδε η χρήση κοινών εγκαταστάσεων επεξεργασίας υπολειμμάτων και μεγιστοποιώντας το όφελος, το οποίο απορρέει από τη χρήση των υπολειμμάτων ως πρώτης ύλης στη βιομηχανία και ως καυσίμων (21).

Η χρήση της βιομάζας διαφέρει σημαντικά στις διάφορες περιοχές του κόσμου. Επί του παρόντος, η μεγαλύτερη πηγή βιομάζας στο εμπόριο είναι τα υπολείμματα από βιομηχανικές μονάδες επεξεργασίας ξύλου, υπό την μορφή φλοιών και ροκανιδιών πριονιστηρίων. Γύρω στα 40 EJ διαθέσιμης βιομάζας χρησιμοποιείται για ενέργεια. Περίπου το 60 % της βιομάζας αυτής χρησιμοποιείται μόνο στην Ασία (22), (23). Από τη δευτερεύουσα υπολειμματική ύλη, μόνο η βαγάσση έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης. Με την προϋπόθεση ότι το σύνολο της βαγάσσης μπορεί να συλλεχτεί και να χρησιμοποιηθεί σε ενεργειακές εφαρμογές, το συνολικό δυναμικό της δευτερεύουσας υπολειμματικής ύλης εκτιμάται ότι αποδίδει 5 EJ σε ετήσια βάση (24)- (25).

Δημοτικά απόβλητα

Υπάρχουν βασικά δύο τύποι δημοτικών απορριμμάτων, τα οποία προσφέρουν την ευκαιρία για συνδυασμένη απόθεση αποβλήτων και ανάκτηση ενέργειας: τα στερεά (απορρίμματα, σκουπίδια) και τα βιο-στερεά (λύματα, λάσπη). Αυτά αποτελούν ένα τύπο ενεργειακής πηγής από βιομάζα με ξεχωριστά χαρακτηριστικά. Τα στερεά απόβλητα περιλαμβάνουν τα ιδιωτικά οικιακά απορρίμματα και τα απορρίμματα από

βιομηχανικές περιοχές. Όμως, τα στερεά απόβλητα μπορούν να προέλθουν από διεργασίες βιομηχανικής παραγωγής. Τα υγρά απόβλητα αποτελούνται κυρίως από λύματα από οικιστικές και βιομηχανικές περιοχές. Οι ρύποι, που σχετίζονται με τις πηγές αυτές, περιλαμβάνουν ένα μεγάλο εύρος αιωρούμενων και διαλυμένων συστατικών και υλικών, τα οποία απαιτούν την παροχή οξυγόνου, πολλά από τα οποία είναι τοξικά. Οι λάσπες, οι οποίες είναι ένας συνδυασμός στερεών και υγρών αποβλήτων, μπορεί να είναι λυματολάσπη, λάσπες από διεργασίες παραγωγής χάλυβα, οπότε περιλαμβάνουν μέταλλα ή λάσπες από βιομηχανικές μονάδες. Στην περίπτωση αυτή μπορεί να περιλαμβάνουν μικροοργανισμούς.

Η συμμετοχή των αστικών αποβλήτων στην παραγωγή ενέργειας σήμερα στην Ευρώπη είναι 13%, ενώ του βιοαερίου 4% (10). Στην Αγγλία, για παράδειγμα, παράγονται 29 εκ.τόνοι δημοτικών στερεών απορριμμάτων ετησίως, από τους οποίους περίπου 2,5 εκ.τόνοι χρησιμοποιούνται για παραγωγή ενέργειας (26). Στη Δανία, η παραγωγή λυματολάσπης από επεξεργασία αστικών αποβλήτων φθάνει στους 140000 τόνους ξηρής ύλης, όμως το 65% χρησιμοποιείται για αγροτικούς σκοπούς (27).

Από τις ασιατικές χώρες, η Ινδία παράγει περίπου 24 εκ.τόνους αστικών στερεών αποβλήτων το χρόνο. Στην Κίνα, με την αλματώδη αύξηση του πληθυσμού, η παραγωγή αυξάνεται από 8 έως 10% ετησίως, ενώ το ποσοστό των αποβλήτων που αντιστοιχεί σε κάθε άτομο είναι 0,6 – 2,6 kg, ανά ημέρα.

Η συλλογή στερεών δημοτικών απορριμμάτων αποτελεί δραστηριότητα των αστικών κοινοτήτων σε όλα τα ανεπτυγμένα κράτη οπότε δεν υπάρχει αμφιβολία όσον αφορά τη φυσική τους διαθεσιμότητα, καθώς αυτά αποτελούν μια τροφοδοσία απόβλητης βιομάζας σε κεντρικές περιοχές στις χώρες αυτές. Το ερώτημα είναι πώς να χρησιμοποιήσει κανείς κατά τον καλύτερο τρόπο αυτό το υλικό, το οποίο χαρακτηρίζεται ως «αστικό ορυκτό» και όχι αστικό απόβλητο. Τα στερεά δημοτικά απορρίμματα τα οποία καταλήγουν σε χωματερές, ή η επιφανειακή επεξεργασία των στερεών δημοτικών απορριμμάτων, μπορεί να παράγει ενέργεια για θερμότητα, παραγωγή ατμού και ηλεκτρική ενέργεια για μεγάλες χρονικές περιόδους. Επιπρόσθετα, δεν υπάρχει αμφιβολία για την φυσική διαθεσιμότητα των βιο-στερεών, τα οποία συλλέγονται σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού. Όμως, στην περίπτωση αυτή η κατεργασία είναι ουσιώδης για λόγους υγιεινής και για την προστασία του κοινού. Αν δεν υφίστανται διεργασίες για την κατεργασία και σταθεροποίηση των αποβλήτων και την ταυτόχρονη ανάκτηση ενέργειας, δεν έχει ιδιαίτερο νόημα η χρήση των ανεπεξέργαστων βιο-στερεών ως τροφοδοσία απόβλητης βιομάζας (2).

2.3 Καύση και Συν-καύση Υπολειμματικής Βιομάζας

2.3.1 Βασικές αρχές - καύση

Η πλήρης καύση της βιομάζας συνίσταται στην ταχεία χημική αντίδραση μεταξύ της βιομάζας και του οξυγόνου, στην απελευθέρωση ενέργειας και τον ταυτόχρονο σχηματισμό των τελικών προϊόντων της οξείδωσης της οργανικής ύλης, δηλαδή διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η χημική ενέργεια απελευθερώνεται συνήθως ως ακτινοβολία και θερμική ενέργεια, η ποσότητα της οποίας είναι συνάρτηση της ενθαλπίας καύσης της βιομάζας. Σε μία ιδανική περίπτωση, η αντίδραση διεξάγεται μεταξύ στοιχειομετρικών ποσοτήτων της βιομάζας και του οξυγόνου, οι οποίες είναι διαθέσιμες, ούτως ώστε να πραγματοποιηθεί άριστη καύση, δηλαδή να καταναλωθούν πλήρως καθένα από τα αντιδρώντα και να παραχθούν μόνο διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Σε φυσιολογικές συνθήκες, μία τέτοιου είδους καύση δεν είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί με τα περισσότερα από τα στερεά καύσιμα, που περιέχουν άνθρακα, όπως και η βιομάζα.

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

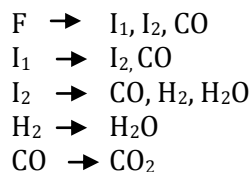
Ξήρανση-αποπτητικοποίηση

Αρχικά η αυξανόμενη θερμοκρασία οδηγεί σε ξήρανση της εισερχόμενης φρέσκιας βιομάζας. Η φυσική υγρασία, η οποία εμπεριέχεται στη βιομάζα μετατρέπεται σε υδρατμούς.

Στους 150-200 °C περίπου, η θερμική αποσύνθεση και απομάκρυνση των πτητικών από τη στερεή φάση της βιομάζας ξεκινά, στην επιφάνεια της. Τα πτητικά αποτελούνται από οργανικές πίσσες, που συμπυκνώνονται κατά τη δειγματοληψία, ελαφρά σταθερά αέρια (CO , CO_2 , H_2 κλπ.), υδρατμούς, ελαφρούς αέριους υδρογονάνθρακες (CH_4 , C_2H_4 κλπ.) και οργανικά αέρια, τα οποία βρίσκονται κατά τη δειγματοληψία στο μη-πισσώδες υγρό συμπύκνωμα (ακεταλδεΐδη, ακρολεΐνη, ακετόνη, μεθανόλη, φουράνιο, κλπ.). Αν ο χρόνος παραμονής των κύριων πτητικών στη στερεή μάζα είναι πολύ μικρός, και η θερμοκρασία δεν είναι πολύ υψηλή, τα κύρια πτητικά απελευθερώνονται κατευθείαν από την στερεή μάζα. Επίσης, απελευθερώνονται τα ελαφρά αέρια CO , CO_2 , H_2O , που σχηματίζονται απευθείας με αντίδραση των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων του καυσίμου. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία του στερεού, τα κύρια πτητικά αντιδρούν εν μέρει με τα οργανικά αέρια, και τα ελαφρά συμπυκνώσιμα αέρια, τα οποία επίσης απελευθερώνονται. Εν τούτοις, αν τα πτητικά δεσμεύονται μέσα στη στερεή μάζα για επιμήκεις χρόνους παραμονής, και η θερμοκρασία είναι χαμηλή, τα κύρια πτητικά συμπυκνώνονται σε εξανθράκωμα. Όμως, με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως και στην καύση, τα δεσμευμένα πτητικά υφίστανται αυτο-κατάλυση, η οποία οδηγεί σε αυξημένη απελευθέρωση των οργανικών και των ελαφρών συμπυκνώσιμων αερίων.

Καύση στην αέρια φάση

Τυπικά, περίπου το 80% της στερεής βιομάζας καίγεται ως πτητική ύλη, η οποία έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε πίσσα. Το γεγονός ότι η αποπτητικοποίηση γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι μια ένδειξη ότι τα υλικά αυτά θα αναφλέγονταν αυτόματα αν εκθέτονταν στις υψηλές θερμοκρασίες ενός κλιβάνου. Συνήθως, η καύση των πτητικών είναι το κυρίαρχο βήμα κατά την καύση της βιομάζας (28). Τα κύρια πτητικά, τα οποία σχηματίζονται κατά την αποπτητικοποίηση, υπόκεινται σε δευτερογενή αντίδραση στη στερεή και στην αέρια φάση για την παραγωγή ενός μεγάλου εύρους, σε μεγάλο βαθμό οξυγονωμένων, μονο-κυκλικών κυρίως ενώσεων, όπως οι φαινόλες και οι φουρφουραλδεΐδες. Ο μηχανισμός της καύσης, γενικά, εκφράζεται από τις παρακάτω εξισώσεις: (29)



Όπου το F αντιπροσωπεύει το καύσιμο αέριο, το I_1 τους ενδιάμεσους οξυγονωμένους υδρογονάνθρακες, και το I_2 τους ενδιάμεσους υδρογονάνθρακες.

Η χημική αντίδραση η οποία ελέγχει τον ρυθμό των μηχανισμών της καύσης, είναι η οξείδωση του CO προς CO_2 , η τελευταία δηλαδή αντίδραση.

Οξείδωση του εξανθρακώματος

Η οξείδωση του εξανθρακώματος είναι το τελευταίο στάδιο της καύσης της στερεής βιομάζας. Μετά την απομάκρυνση των πτητικών, το οξυγόνο διαχέεται στην επιφάνεια και μέσα στους πόρους ενός υπολειπόμενου σωματιδίου εξανθρακώματος, σε θερμοκρασίες μεταξύ 400-800°C, και αντιδρά με το εξανθράκωμα, σχηματίζοντας μονοξείδιο και πιθανόν και διοξείδιο του άνθρακα, τα οποία διαχέονται στο ελεύθερο ρεύμα. Αυτό το εύρος θερμοκρασιών επιτυγχάνεται με απορρόφηση της ενέργειας, που ακτινοβολείται από τα θερμά προϊόντα της καύσης και της επιφάνειας του θαλάμου καύσης. Έχουν παρατηρηθεί θερμοκρασίες μέχρι και 1500°C, 'όταν το εισερχόμενο φρέσκο καύσιμο είναι ξηρό, και η διεργασία καύσης ελέγχεται με προσοχή. Η χρήση προ-θερμασμένου αέρα επιτρέπει παρόμοιες θερμοκρασίες σε μερικά συστήματα, ακόμα και με βιομάζα η οποία περιέχει κάποια ποσότητα υγρασίας (4). Όμως, η καύση της βιομάζας δεν φθάνει συνήθως θερμοκρασίες φλόγας άνω των 1500°C, λόγω της χαμηλότερης ενεργειακής πυκνότητας της βιομάζας και του μηχανισμού της καύσης.

2.3.2 Βασικές αρχές - συν-καύση

Η διεργασία συν-καύσης βιομάζας με γαιάνθρακα, σε παραδοσιακούς λέβητες καύσης γαιάνθρακα, αντιπροσωπεύει ένα συνδυασμό χρήσης ανανεώσιμων και ορυκτών πηγών ενέργειας, ο οποίος παράγει το μέγιστο όφελος από τη χρήση και των δύο τύπων καυσίμων. Η διεργασία συν-καύσης μπορεί να επιφέρει θετικά αποτελέσματα, όσον αφορά το κόστος, την αποδοτικότητα και το ύψος των εκπομπών. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται βιομάζα, το σχετικό κόστος είναι χαμηλότερο και η αποδοτικότητα των μεγάλων μονάδων υψηλότερη, ενώ οι εκπομπές SO_x, NO_x, CO₂ μπορούν να μειωθούν (30) - (31). Σε πολλές χώρες, η συν-καύση είναι η πλέον οικονομική τεχνολογία για την επίτευξη μείωσης των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα και μπορεί κατά συνέπεια να προαχθεί, λόγω της μείωσης του ποσού του φόρου εκπομπών CO₂ την οποία μπορεί να επιφέρει. Επίσης η ορθή λειτουργία των εγκαταστάσεων μπορεί να οδηγήσει σε μείωση των πτητικών οργανικών ενώσεων και των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (32). Όμως, πρέπει να δοθεί προσοχή στην αύξηση του σχηματισμού εναποθέσεων στο λέβητα και ιδιαίτερα επικαθήσεων αλκαλικών μετάλλων, τα οποία μπορούν επίσης να καταστήσουν απαγορευτική τη χρήση της τέφρας σε δομικά υλικά. Λόγω των ανεπιθύμητων μεταβολών της σύνθεσης της τέφρας, η συμμετοχή της βιομάζας στην τροφοδοσία του καυσίμου περιορίζεται στο 10%. Η κύρια πρόκληση είναι η ανάπτυξη και η επίδειξη οικονομικά ελκυστικών τεχνολογιών συν-χρήσης υλικών βιομάζας. Οι τεχνολογίες αυτές θα πρέπει να είναι κατάλληλες για χρήση με προσθήκη στις υφιστάμενες μονάδες καύσης γαιάνθρακα, εύκολες στη λειτουργία και στον έλεγχο τους και να επιφέρουν τον ελάχιστο κίνδυνο για την κανονική λειτουργία της μονάδας.

Τόσο στην Ευρώπη όσο και στις ΗΠΑ, έχουν διεξαχθεί έργα επίδειξης για διάφορες προσεγγίσεις της συν-χρήσης γαιάνθρακα και βιομάζας. Όμως, υπάρχουν σχετικά λίγα έργα συν-καύσης, τα οποία βρίσκονται για μεγάλο χρονικό διάστημα σε εμπορική λειτουργία. Οι επιλογές συν-χρήσης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν όπως παρακάτω (33):

- Άμεση συν-καύση όπου η προ-επεξεργασμένη βιομάζα τροφοδοτείται στον κλίβανο του λέβητα
- Έμμεση συν-καύση, κατά την οποία τα παραγόμενο αέριο καύσιμο τροφοδοτείται στον κλίβανο του λέβητα μετά από αεριοποίηση της βιομάζας
- Παράλληλη καύση, όπου η καύση της βιομάζας διεξάγεται σε ξεχωριστό λέβητα και ο παραγόμενος ατμός χρησιμοποιείται μέσα στη μονάδα παραγωγής ισχύος.

Το τυπικό εύρος λειτουργίας είναι μεταξύ των 50 και 700MWe με λίγες μονάδες μεταξύ 5 και 50MWe.

2.3.3 Επίδραση της σύνθεσης της τροφοδοσίας

Περιεκτικότητα σε υγρασία

Η περιεκτικότητα σε υγρασία της φρέσκιας βιομάζας μπορεί να είναι εξαιρετικά υψηλή και να επηρεάζει αρνητικά τη διεργασία της καύσης. Αν ισχύει αυτό, η διεργασία της καύσης είναι δυνατό να μην μπορεί να αυτοσυντηρείται και πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένα επιπρόσθετο καύσιμο, κάτι το οποίο μπορεί να αποτρέψει την επίτευξη του στόχου της παραγωγής ενέργειας από καύση βιομάζας, είτε για εμπορική χρήση, είτε για επιτόπια χρήση από τους παραγωγούς.

Η υγρασία καθιστά αναγκαία μια υψηλή θερμοκρασία πρωτογενούς αέρα για ξήρανση στους μύλους, περιορίζει τους ρυθμούς τροφοδοσίας των συσκευών κονιοποίησης και επιδρά στην αλεσιμότητα της βιομάζας. Η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία απαιτεί επίσης μεγάλη ποσότητα πρωτογενούς αέρα και περίσσειας αέρα κατά την καύση (34) (34), μειώνει τη θερμοκρασία των αερίων της καύσης, αυξάνει τον όγκο και την ταχύτητα του απαερίου και μεταφέρει χρήσιμη θερμότητα (28), (35), (36), (37). Έτσι η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία μπορεί να οδηγήσει σε ατελή καύση, σε χαμηλή θερμική αποδοτικότητα, σε υπερβολικά υψηλές εκπομπές (CO_2 , CO κλπ.) και στο σχηματισμό προϊόντων, όπως πίσσες οι οποίες επηρεάζουν τη λειτουργία του συστήματος (38), (39).

Στην περίπτωση αυτή, ίσως είναι αναγκαία η προ-ξήρανση του καυσίμου, ή η ανάμιξή του με ξηρό καύσιμο, για την μείωση της περιεκτικότητας σε υγρασία πριν την καύση. Τα ξυλώδη καύσιμα βιομάζας, τα οποία περιέχουν υγρασία σε επίπεδα 10-20%, εν γένει προτιμώνται για τα συμβατικά συστήματα καύσης της βιομάζας. Αυτό το εύρος περιεκτικότητας σε υγρασία επιτρέπει μια σχεδόν πλήρη καύση, χωρίς το επιπρόσθετο κόστος της ξήρανσης της βιομάζας, και επιτρέπει στη θερμοκρασία να φτάσει τους 750-1000°C στο θάλαμο καύσης (7).

Περιεκτικότητα σε τέφρα

Η ανόργανη ύλη στην βιομάζα είναι πολύ σημαντική για την διεργασία της καύσης. Η ύλη αυτή, όχι μόνο συνεισφέρει σε μεγάλο βαθμό στις εκπομπές των καπνοδόχων, αλλά μειώνει και τη μεταφορά θερμότητας στον κλίβανο, τροποποιεί την ροή των αερίων και επικάθεται στις επιφάνειες του συστήματος καύσης. Οι εναποθέσεις, τέφρας στον λέβητα κατά την καύση, επηρεάζουν τόσο την καθαρή αποδοτικότητα, όσο και τη στρατηγική της λειτουργίας όλων ουσιαστικά των λεβητών. Οι εναποθέσεις αυτές μειώνουν την εναλλαγή θερμότητας είτε μέσω συναγωγής, είτε μέσω ακτινοβολίας με τις επιφάνειες εναλλαγής θερμότητας του λέβητα και οδηγούν σε δυνητικά προβλήματα στη λειτουργία και συντήρηση των λεβητών, όπως σε έμφραξη, σε φθορά των σωληνώσεων (διάβρωση και αποσάθρωση), καθώς και σε βλάβες του εξοπλισμού (40), (41).

Η έκταση των προβλημάτων, τα οποία σχετίζονται με την τέφρα, εξαρτάται από την ποσότητα και τον τρόπο σύνδεσης των ανόργανων συστατικών στη βιομάζα, τις συνθήκες καύσης (θερμοκρασία, χρόνο παραμονής, δυναμική ρευστών κλπ.) και τη γεωμετρία του συστήματος. Η σύνθεση της τέφρας επηρεάζει τη θερμοκρασία αποσκήρυνσής της, το ιξώδες και τις επικαθήσεις (10).

Τα συστήματα κλιβάνου-λέβητα για στερεά καύσιμα βιομάζας σχεδιάζονται συχνά κατά τρόπο, ώστε να διατηρούν τη θερμοκρασία της καύσης κάτω από τους 900°C, για τη μείωση των επικαθίσεων και του σχηματισμού τηγμένων συσσωματώσεων. Ο προσεκτικός σχεδιασμός του εσωτερικού τους είναι απαραίτητος, για την αποφυγή επαφής των θερμών αερίων, τα οποία μπορούν να περιέχουν σωματιδιακή ύλη με χαμηλό σημείο τήξης, με επιφάνειες υψηλής θερμοκρασίας (28), (42)

Μία προφανής προσέγγιση για τη μείωση των επικαθίσεων αλκαλικών μετάλλων, είναι η απομάκρυνσή τους από το καύσιμο, πριν τη μετατροπή του. Η έκπλυση των ανόργανων συστατικών πριν την καύση έχει αποδειχθεί ότι είναι ένας αποδοτικός, γρήγορος και οικονομικός τρόπος, για σημαντική μείωση των επικαθίσεων στην εστία, με την απομάκρυνση μεγάλων ποσοτήτων αλκαλικών μετάλλων και χλωρίου, διαφόρων ποσοτήτων θείου, φωσφόρου και συνολικής ανόργανης ύλης, καθώς και άλλων στοιχείων (43), (44).

Για την αξιολόγηση των στερεών καυσίμων, όσον αφορά τις ιδιότητές τους να δημιουργούν επικαθίσεις, χρησιμοποιείται ένας δείκτης επισκωρίσεων. Ο δείκτης αυτός αντιστοιχεί στη μάζα των αλκαλικών μετάλλων υπό μορφή οξειδίων (K_2O+Na_2O), ανά μονάδα ενέργειας στο καύσιμο. Οι χαμηλές τιμές του δείκτη αυτού στο εύρος 0 με 0,17kg/GJ, δηλώνουν μικρή πιθανότητα επισκωρίσεων, ενώ οι τιμές 0,17 με 0,34kg/GJ, υποδηλώνουν ότι το υλικό θα σχηματίσει πιθανόν επισκωρίσεις. Τιμές άνω του 0,34kg/GJ υποδηλώνουν σχεδόν βέβαιο σχηματισμό επισκωρίσεων (45).

Η προσθήκη μικρών ποσοτήτων μιας ουσίας, για αλλαγή της χημικής σύνθεσης των στοιχείων, τα οποία σχηματίζουν τέφρα, μπορεί να μετατοπίσει τις κρίσιμες θερμοκρασίες τήξης, ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός προβληματικών εναποθέσεων. Αυτό αποκαλείται χρήση «χημικών προσθέτων».

Μέγεθος σωματιδίων

Ένας άλλος παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει την καύση της βιομάζας, είναι το μέγεθος και η κατανομή των μεγεθών των σωματιδίων. Ο σχεδιασμός του κλιβάνου, συχνά προσδιορίζει το βέλτιστο εύρος των παραμέτρων αυτών. Όμως, γενικά, όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια του καυσίμου, τόσο ταχύτερα και πληρέστερα εξελίσσεται η διεργασία της καύσης. Τα μεγαλύτερα σωματίδια απαιτούν περισσότερο επιμήκεις χρόνους παραμονής στο θάλαμο καύσης, για μια δεδομένη θερμοκρασία. Σε εμπορικά συστήματα, το κεφαλαιουχικό κόστος και το κόστος λειτουργίας, το οποίο απαιτείται για τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων και την προ-ξήρανση, αντισταθμίζονται από τα πλεονεκτήματα, τα οποία τα μικρά σωματίδια προσφέρουν στην καύση, στο σχεδιασμό του κλιβάνου και στα σχετικά κόστη (2).

2.3.4 Προϋπάρχουσα Ερευνητική Δραστηριότητα σχετική με τη Θερμοκρασία Ανάφλεξης

Οι Li Xiang-guo et al. (13) μελέτησαν την καύση ελαστικών και γαιάνθρακα, υψηλής περιεκτικότητας σε τέφρα, καθώς και μείγματα αυτών με θερμοβαρυτομετρική ανάλυση. Μελετήθηκαν χαρακτηριστικά ανάφλεξης και πλήρους καύσης. Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι η καύση των ελαστικών ελέγχεται από την εκπομπή πτητικών και παρουσιάζει γραφικά περισσότερες κορυφές απ' ότι ο γαιάνθρακας. Παρατηρήθηκε ότι η συν-καύση του γαιάνθρακα με τα ελαστικά βελτιώνει το χαρακτήρα καύσης του.

Οι C.L.Sun et al. (46) μελέτησαν την καύση αποβλήτων από τη χαρτοβιομηχανία σε κανονική μορφή και σε μορφή πολτού και την συν-καύση τους με γαιάνθρακα σε τροποποιημένο θερμοβαρυτομετρικό κλίβανο. Μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων, όπως η κοκκομετρία, ο ρυθμός θέρμανσης του υλικού και η περιεκτικότητα του αερίου σε οξυγόνο. Η θερμοκρασία ανάφλεξης μειώθηκε με αύξηση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο και της κοκκομετρίας, ενώ αυξήθηκε με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης.

Οι Marisamy et al. (47) μελέτησαν την επίδραση επεξεργασμένων αστικών αποβλήτων στα χαρακτηριστικά συν-καύσης τους με διάφορα είδη γαιάνθρακα (Ινδικό, Ινδονησιακό, Αυστραλιανό), σε διάφορες περιεκτικότητες, με θερμοβαρυτομετρική ανάλυση και συμπέραναν ότι η ανάμιξη των αστικών αποβλήτων με γαιάνθρακα σε

κάθε περίπτωση βελτιώνει τα χαρακτηριστικά καύσης του. Έγινε μελέτη διαφόρων χαρακτηριστικών καύσης, όπως ανάφλεξης και πλήρους καύσης, καθώς και απελευθέρωσης πτητικών. Ακόμα, εξήχθη το συμπέρασμα ότι τα χαρακτηριστικά συν-καύσης δημοτικών αποβλήτων με γαιάνθρακα δεν μπορούσαν να προβλεφτούν πλήρως από τις αναλύσεις αυτές, αφού η ποιότητα του γαιάνθρακα είχε καθοριστικό ρόλο στην συν-καύση τους.

Οι S.G. Sahu et al. (48) μελέτησαν με θερμοβαρυτομετρική ανάλυση την καύση ινδικού γαιάνθρακα, πριονιδιού και φλοιού ρυζιού καθώς και την συν-καύση τους με τον γαιάνθρακα. Υπολογίστηκαν η ενέργεια αντίδρασης και ο δείκτης καύσης, δίνοντας στοιχεία για τα χαρακτηριστικά της καύσης. Βελτίωση της αντιδραστικότητας σημειώθηκε στα μίγματα. Η θερμοκρασία ανάφλεξης του γαιάνθρακα βρέθηκε στους 359°C και της βιομάζας στους 240-360°C.

Ο Maiti et al. (49) ασχολήθηκαν με φλοιό ρυζιού για να διερευνήσουν τα χαρακτηριστικά καύσης του και την καταλληλότητά του ως καύσιμο, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η θερμοκρασία ανάφλεξης είναι 375° C. Χρησιμοποιήθηκε θερμοβαρυτομετρική ανάλυση για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων καύσης του ρυζιού. Διερευνήθηκε η χρήση συνδετικών για πελλετοποίηση της βιομάζας και τεχνικές για την βελτίωση του χρόνου καύσης των πελλετών. Εκτέλεσαν πειράματα καύσης και πυρόλυσης.

Οι Thomas et al. (50) μελέτησαν άχυρο σιταριού, ξύλο λεύκης και ευκαλύπτου, με θερμοβαρυτομετρική ανάλυση και οδηγήθηκαν στο αποτέλεσμα ότι το σημείο ανάφλεξής τους είναι 220, 235 και 285 °C αντίστοιχα.

Οι Marisamy et al. (51) με θερμοβαρυτομετρική ανάλυση, διερεύνησαν την συν-καύση ξύλου και αστικών αποβλήτων με γαιάνθρακα. Παρατηρήθηκε ότι η αντιδραστικότητα του γαιάνθρακα βελτιώθηκε με την μίξη του με το ξύλο, ενώ επίσης η ανάμιξη του γαιάνθρακα με αστικά απόβλητα μείωσε το σημείο ανάφλεξής του. Παρόλα αυτά, η ανάμιξη του γαιάνθρακα με αστικά απόβλητα θεωρήθηκε ότι παρήγαγε υλικό με καλύτερα χαρακτηριστικά ανάφλεξης απ' ό,τι το μίγμα με το ξύλο.

Ακόμα οι Marisamy et al. (52) διερεύνησαν τα χαρακτηριστικά καύσης μειγμάτων αστικών αποβλήτων και Ινδονησιακού γαιάνθρακα με Ινδικό γαιάνθρακα υψηλής περιεκτικότητας σε τέφρα με θερμοβαρυτομετρική ανάλυση. Η μελέτη είχε ως σκοπό να εξεταστεί η αντικατάσταση του Ινδονησιακού γαιάνθρακα, που χρησιμοποιείται σήμερα μαζί με Ινδικό για παραγωγή ενέργειας, με αστικά απόβλητα. Παρατηρήθηκε ότι η θερμοκρασία ανάφλεξης μειώθηκε με αύξηση των πτητικών. Τα αστικά απόβλητα και ο Ινδονησιακός γαιάνθρακας σε μίξη με τον Ινδικό γαιάνθρακα έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά καύσης άρα τα αστικά απόβλητα θα μπορούσαν να τον αντικαταστήσουν. Ακόμα τα αποτελέσματα έδειξαν να υπάρχει περιθώριο αύξησης του ποσοστού των αστικών αποβλήτων στα μίγματα με γαιάνθρακα αφού τα δύο συστατικά αντιδρούν σαν ενιαίο καύσιμο.

Ακολουθεί πίνακας που παρουσιάζει συνοπτικά τα παραπάνω αποτελέσματα.

Πίνακας 2.1 – Συνοπτικός πίνακας σημείου ανάφλεξης βιβλιογραφικών αποτελεσμάτων

Βιβλιογραφική αναφορά	Χρονολογία	Δείγμα	Ti(°C)
58	2006	φλοιός ρυζιού (ΦΡ)	375
59	2003	άχυρο σιταριού (ΑΣ)	220
		ξύλο λεύκης(ΞΛ)	235
		ξύλο ευκαλύπτου(ΞΕ)	285
60	2010	Ινδικός γαιάνθρακας (ΙΓ)	298
		δημοτικά απόβλητα (ΔΑ)	269
		ξύλο (Ξ)	330
		μείγμα ΙΓ-ΔΑ	252-290
		μείγμα ΙΓ-Ξ	382-395
61	2010	Ινδικός γαιάνθρακας (ΙΓ)	400
		δημοτικά απόβλητα (ΔΑ)	270
		Ινδονησιακός γαιάνθρακας (ΙΝΓ)	370
10	2006	ελαστικά(Ε)	458
		γαιάνθρακας(Γ)	350
		μείγμα Ε-Γ	378-450
55	2000	γαιάνθρακας(Γ)	250-575
		πολτός(Π)	227
		χαρτί(Χ)	203
56	2010	Ινδικός γαιάνθρακας (ΙΓ)	398
		δημοτικά απόβλητα (ΔΑ)	269
		μείγμα ΙΓ-ΔΑ	320-391
		Αυστραλιανός γαιάνθρακας (ΑΓ)	416
		μείγμα ΑΓ-ΔΑ	411-418
		Ινδονησιακός γαιάνθρακας (ΙΝΓ)	366
		μείγμα ΙΝΓ-ΔΑ	306-376
57	2010	γαιάνθρακας(Γ)	359
		πριονίδι (ΠΡ)	243-330
		μείγμα Γ-ΠΡ	293-341
		φλοιός ρυζιού (ΦΡ)	252-356
		μείγμα Γ-ΦΡ	318-360

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Μεθοδολογία

Σκοπός των πειραμάτων είναι να ερευνηθούν τα χαρακτηριστικά καύσης διαφόρων τύπων βιομάζας, καθώς και το σημείο ανάφλεξης τους. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι διάφοροι τύποι βιομάζας παρουσιάζουν αρκετό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, λόγω των κλιματικών και περιβαλλοντικών επιπτώσεων της καύσης συμβατικών καυσίμων, καθώς και λόγω της ραγδαίας μείωσης των αποθεμάτων αυτών.

Εκτελέστηκαν 3 είδη πειραμάτων:

- Καύσης
- Πυρόλυσης
- Διαφορική θερμική ανάλυσης (DTA)

Ακόμα πραγματοποιήθηκαν πειράματα καύσης μιγμάτων λιγνίτη με ξηρή βιομάζα σε τρεις διαφορετικές περιεκτικότητες (10, 20, 30% κ.β).

Για την συν-καύση επιλέχτηκαν τρία δείγματα βιομάζας:

- Άγρια αγκινάρα
- Πευκοβελόνες και
- Απορρίμματα

Τα δείγματα βιομάζας που χρησιμοποιήθηκαν στην συν-καύση επιλέχθηκαν με βασικό κριτήριο την αφθονία τους στον ελληνικό χώρο.

Η άγρια αγκινάρα, όπως και τα πεύκα, φύουν με ευκολία στην Ελλάδα και έτσι έχουμε ικανές ποσότητες αυτών των υλικών για χρήση τους ως βιομάζα. Ακόμα τα απορρίμματα αποτελούν παγκόσμιο πρόβλημα στις σημερινές κοινωνίες και η χρήση τους σε αυτόν τον τομέα είναι μια πολύ καλή λύση για την αξιοποίησή τους.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε παραμετρική μελέτη για να διερευνηθεί η επίδραση της κοκκομετρίας, καθώς και της υγρασίας των υλικών στα χαρακτηριστικά της καύσης.

Από τα δεδομένα που προέκυψαν από την καύση και πυρόλυση των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε προσεγγιστική ανάλυση για τον προσδιορισμό της υγρασίας, των πτητικών, της τέφρας και του μονίμου άνθρακα που περιείχαν τα δείγματα. Ακόμα πραγματοποιήθηκε και στοιχειακή ανάλυση καθώς και ο προσδιορισμός της θερμογόνου δύναμης των δειγμάτων.

Τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν για την επαλήθευση των αποτελεσμάτων της θερμικής ανάλυσης.

Για κάθε μεμονωμένο δείγμα και για όλα τα μείγματα, προσδιορίστηκαν οι θερμοκρασίες ανάφλεξης και πλήρους καύσης, ο μέγιστος και μέσος ρυθμός καύσης τους, η θερμοκρασία έναρξης της πυρόλυσης και οι αντίστοιχοι χρόνοι. Για τον υπολογισμό του σημείου ανάφλεξης χρησιμοποιήθηκαν δυο μέθοδοι, οι οποίες παρουσιάζονται αναλυτικά στην Παράγραφο 4.2.

Ακόμη, υπολογίστηκαν οι δείκτες καύσης και ανάφλεξης για την αξιολόγηση των υλικών.

3.2 Προέλευση και Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων

3.2.1 Προέλευση και προετοιμασία των δειγμάτων

Τα δείγματα που ελήφθησαν ήταν τα εξής:

- Αγριοαγγινάρα: ΚΑΠΕ (Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας)
- Πευκοβελόνες: τοπικά δάση Χανίων, περιοχή Ακρωτηρίου
- Πυρηνόξηλο: Ινστιτούτο Υποτροπικών Φυτών και Ελαίας Χανίων
- Κλαδιά ελιάς: Ινστιτούτο Υποτροπικών Φυτών και Ελαίας Χανίων
- Κουκούτσια ροδάκινου: Νάουσα – Αφοί Σπανού Α.Ε
- Στελέχη βαμβακιού: Στερεά Ελλάδα, Θεσσαλία
- Απορρίμματα: ΔΕΔΙΣΑ
- Λυματολάσπη: Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων
- Λιγνίτης: ΑΗΣ Καρδιάς

Τα απορρίμματα παραλήφθηκαν από το εργοστάσιο της ΔΕΔΙΣΑ, όπου και συγκεντρώθηκαν, στο στάδιο μετά τη χειροδιαλογή και τους μαγνήτες μετάλλων και πριν την κομποστοποίηση. Τα δείγματα δεν προήλθαν από τα απορρίμματα μόνο μιας μέρας, για να είναι όσο το δυνατόν αντιπροσωπευτικότερα. Αρχικά, τα οργανικά απορρίμματα καθαρίστηκαν από μικρο-υπολείμματα γυαλιού, πλαστικού και μετάλλου που υπήρχαν στη μάζα τους και δεν είχαν κατακρατηθεί από προηγούμενα στάδια της διαδικασίας διαλογής. Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε η μέθοδος της τεταρτόμησης για τη λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος.

Όσο για τα δείγματα λυματολάσπης, προήλθαν από τη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων. Πρόκειται για αχώνευτη λυματολάσπη, μετά το στάδιο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, η οποία έχει υποστεί επίσης πάχυνση και ξήρανση. Η αχώνευτη λυματολάσπη έχει μεγαλύτερο οργανικό φορτίο σε σχέση με τη χωνεμένη, το οποίο είναι απαραίτητο στα πειράματά μας, γι' αυτό και προτιμήθηκε.

Επειδή οι ποσότητες που συλλέχθηκαν ήταν μεγάλες και στο θερμοζυγό τοποθετείται πολύ μικρής μάζας δείγμα, για τη λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ο διαχωριστής Jones (riffler) και η μέθοδος της τεταρτόμησης.

➤ Συσκευή θραύσης

Για τη θραύση του πυρηνόξυλου, των κουκουτσιών ροδάκινου και του λιγνίτη χρησιμοποιήθηκε ένας θραυστήρας σιαγόνων, πρωτογενούς θραύσης, της εταιρείας FRITSCH, τύπου Pulverisette 1. Το μέγιστο μέγεθος τροφοδοσίας αυτού του θραυστήρα είναι 100mm, ενώ το τελικό μέγεθος τεμαχιδίων που λαμβάνεται κυμαίνεται από 15mm έως 2mm.

Το εσωτερικό του είναι κατασκευασμένο από σκληρό κράμα, μαγγανιούχου χάλυβα, και αποτελείται από μια ακίνητη επιφάνεια, σχεδόν κατακόρυφη, απέναντι στην οποία βρίσκεται μια δεύτερη, κινητή επιφάνεια υπό γωνία. Η κίνηση της δεύτερης επιφάνειας συνθλίβει τα σώματα που βρίσκονται μεταξύ των δύο επιφανειών, οι οποίες δρουν ως ένα είδος σιαγόνων.

Όσο αφορά τη θέση στήριξης της κινητής σιαγόνας, η συσκευή κατατάσσεται στην κατηγορία Dodge απλού βραχίονα, αφού έχει σταθερό άνοιγμα τροφοδοσίας και μεταβλητό άνοιγμα εξόδου του υλικού. Το άνοιγμα στο πάνω μέρος των σιαγόνων καθορίζει το μέγεθος των τεμαχίων της τροφοδοσίας, ενώ το άνοιγμα στο κάτω μέρος καθορίζει το μέγεθος του προϊόντος, το οποίο δεν είναι σταθερό.

Ένα σώμα εισερχόμενο στο σπαστήρα συλλαμβάνεται από τις σιαγόνες σε κάποιο σημείο και συνθλίβεται. Τα τεμάχια της θραύσης ελευθερώνονται με το άνοιγμα της σιαγόνας και πέφτουν προς τα κάτω, μέχρι να ξανασυλληφθούν από τις σιαγόνες που κλείνουν ξανά κ.λ.π, έως ότου εξέλθουν από τον σπαστήρα.

➤ Μαχαιρόμυλος

Η άγρια αγκινάρα, οι πευκοβελόνες, τα κλαδιά ελιάς, τα στελέχη βαμβακιού καθώς και τα απορρίμματα τεμαχίστηκαν με τη βοήθεια μαχαιρόμυλου τύπου Pulverisette 15, της εταιρείας FRITSCH.

➤ Σφαιρόμυλος

Η λειοτρίβηση του πυρινόξυλου, της λυματολάσπης, των κουκουτσιών ροδακίνου και του λιγνίτη έγινε με τη βοήθεια του σφαιρόμυλου τύπου SEPOR INC.Ο σφαιρόμυλος αποτελείται από μεταλλικό κύλινδρο ο οποίος τοποθετείται πάνω σε ένα ζευγάρι περιστρεφόμενων κυλίνδρων, με τη βοήθεια των οποίων περιστρέφεται σε προκαθορισμένη ταχύτητα. Η ταχύτητα περιστροφής του κυλίνδρου μπορεί να φτάσει έως 100RPM. Για τη λειοτρίβηση των δειγμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας, η ταχύτητα περιστροφής ήταν 60RPM για 20 min.

Για τη λειοτρίβηση του υλικού χρησιμοποιήθηκαν μεταλλικές σφαίρες διαφόρων μεγεθών. Η ποσότητα των μεταλλικών αυτών σφαιρών πληρούσε το 45-55% του όγκου του κυλίνδρου, ενώ η ποσότητα του υλικού κάλυπτε το 25% περίπου του όγκου του κυλίνδρου.

➤ Συσκευή κοκκομετρικής ανάλυσης

Η κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με τη βοήθεια μιας δονούμενης μηχανής κοσκίνισης RETSCH, τύπου 3D. Αποτελείται από κόσκινα της σειράς ASTM, διαμέτρου 20cm, τα οποία είναι τοποθετημένα το ένα πάνω στο άλλο, έτσι ώστε το άνοιγμα των βρόγχων να μειώνεται από πάνω προς τα κάτω. Κάτω από το κόσκινο με το μικρότερο άνοιγμα οπής υπάρχει συλλέκτης, ίδιας διαμέτρου με τα κόσκινα, στον οποίο συγκεντρώνεται το υλικό που πέρασε από το τελευταίο κόσκινο. Η συσκευή επιτρέπει λειτουργία σε διάφορες συχνότητες δόνησης (max=100round/min) και προκαθορισμένους χρόνους κοσκίνισης (max=1hr).

Τελικά, με τη βοήθεια των κοσκίνων, επιτεύχθηκε η κοκκομετρία των -250μm. Ζητούμενο είναι η όσο το δυνατόν μικρότερη κοκκομετρία δείγματος, προκειμένου να αποφευχθούν φαινόμενα διάχυσης.

Στα ακόλουθα δείγματα:

- Κουκούτσια ροδακίνου: Νάουσα – Αφοί Σπανού Α.Ε
- Λυματολάσπη: Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων

επιλέχθηκε να γίνει κοκκομετρική ανάλυση λαμβάνοντας τρεις διαφορετικές κοκκομετρίες (-250 μm, -500 μm, -1000 μm), και όχι μόνον μία, για να μελετηθεί η επίδραση της κοκκομετρίας στα χαρακτηριστικά ανάφλεξης.

3.2.2 Προσεγγιστική ανάλυση

➤ Προσδιορισμός υγρασίας

Σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM E871, αντιπροσωπευτικό δείγμα 2 g ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 0,1 mg και θερμαίνεται για 2 ώρες στους 110°C. Εν συνεχεία, διατηρείται για 30 περίπου λεπτά σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας και κατόπιν ζυγίζεται ξανά. Τοποθετείται για ακόμα μισή ώρα στο φούρνο, στην ίδια θερμοκρασία και αφού κρυώσει, ζυγίζεται ξανά. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου δύο διαδοχικές τιμές έχουν διαφορά βάρους 0,1 mg. Η υγρασία του δείγματος υπολογίζεται από τη σχέση:

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

Όπου:

W = το αρχικό βάρος του δείγματος (σε g)

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

➤ Προσδιορισμός τέφρας

Ο προσδιορισμός της τέφρας πραγματοποιήθηκε κατά τα πρότυπα ASTM D1102-84, σύμφωνα με τα οποία τα δείγματα καίγονται σε θερμοκρασία 600°C, για μία ώρα. Το δείγμα του λιγνίτη μελετήθηκε σε θερμοκρασίες 780°C κατά τα πρότυπα ASTM D3172-89. Μετά την καύση, τα δείγματα μεταφέρονται σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έως ότου να φτάσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατόπιν, ζυγίζονται στον αναλυτικό ζυγό και ο προσδιορισμός της τέφρας υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\text{Τέφρα (\%)} = \frac{F - G}{W} * 100$$

Όπου,

F = μεικτό βάρος χωνευτηρίου και τέφρας (σε g)

G = καθαρό βάρος χωνευτηρίου (σε g)

W = αρχικό βάρος δείγματος (σε g)

➤ Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών, έγιναν πειράματα βαρυτομετρικής ανάλυσης με χρήση ενός θερμοζυγού TGA-6 της PERKIN ELMER. Στον υποδοχέα του θερμοζυγού τοποθετείται δείγμα, στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται στους 110°C, όπου και διατηρείται για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα έως ότου απολέσει το δείγμα την υγρασία του. Κατόπιν, η θερμοκρασία αυξάνεται στους 850°C και παραμένει σε αυτούς τους βαθμούς για ένα συγκεκριμένο διάστημα.

Τα πτητικά υπολογίζονται από την ακόλουθη σχέση:

$$\text{Πτητικά (\%)} = \frac{W_{110} - W_{850}}{W_{110}} * 100$$

Όπου ,

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

W_{850} = το τελικό βάρος του δείγματος στους 850°C(g)

➤ Προσδιορισμός μόνιμου άνθρακα

Ο προσδιορισμός του μόνιμου άνθρακα επί ξηρού γίνεται με χρήση της ακόλουθης σχέσης:

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

3.2.3 Στοιχειακή ανάλυση

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

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του άνθρακα, του υδρογόνου, του αζώτου και του θείου έγινε με τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή Euro Vector, Elemental Analysis CHNS-O του εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος. Ποσότητα δείγματος (της τάξης των mg) τοποθετείται σε μια κάψα κασσίτερου και στη συνέχεια πέφτει σε μια στήλη χαλαζία στους 1020°C με σταθερή ροή ηλίου (He), που αποτελεί το αέριο μεταφοράς. Μερικά δευτερόλεπτα πριν την πτώση των δειγμάτων στη στήλη καύσης, το ρεύμα αέρα εμπλουτίζεται με οξυγόνο υψηλής περιεκτικότητας, ώστε να επικρατήσει ένα ισχυρό οξειδωτικό περιβάλλον που εγγυάται την πλήρη καύση ακόμα και των θερμικά ανθεκτικών ουσιών. Στη συνέχεια, το αέριο καύσης περνάει μέσα από μια καταλυτική στήλη με σκοπό την αναγωγή των NO_x και των θειϊκών ενώσεων σε N₂ και SO₂, αντίστοιχα. Τα τέσσερα συστατικά που προκύπτουν από την καύση, N₂, CO₂, H₂O και SO₂, ανιχνεύονται από ένα ανιχνευτή Θερμικής Αγωγιμότητας. Το σύνολο C, H, N, S υπολογίζεται με ακρίβεια 0,1mg. Ο λόγος μεταξύ των στοιχείων είναι περισσότερο σημαντικός, δεδομένου ότι ελαχιστοποιεί το σφάλμα του οργάνου. Το μέγεθος των δειγμάτων περιορίζεται από τη συνολική περιεκτικότητα σε άνθρακα. Ο στοιχειακός αναλυτής βελτιστοποιείται με τη χρήση 1-2mg δείγματος, σε μια συνολική περιεκτικότητα σε άνθρακα 80-200mg. Αφού ολοκληρωθούν όλες οι διαδικασίες, γίνονται διορθώσεις ως προς τη βαρυτομετρική πίεση και άλλες παρεμβολές που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαδικασία της καύσης και λαμβάνονται καταγεγραμμένα τα συνολικά ποσοστά C, H, N, S συμπεριλαμβανομένων του άνθρακα των ανθρακικών ενώσεων, του υδρογόνου της υγρασίας και της

ενυδάτωσης των πυριτικών ενώσεων. Αν το ποσοστό της υγρασίας είναι γνωστό, τα αποτελέσματα υπολογίζονται επί ξηρού.

Το ποσοστό οξυγόνου (επί ξηρού δείγματος) προσδιορίζεται από τη διαφορά των C, H, N, S συμπεριλαμβανομένου του ποσοστού τέφρας (επί ξηρού δείγματος) από το 100, όπως φαίνεται από τη σχέση:

$$O\% = 100 - [C\% - H\% - N\% - S\% - \text{Τέφρα}\%]$$

Η σχέση αυτή ισχύει με την παραδοχή ότι στο δείγμα είτε δεν περιέχονται ποσότητες άλλων στοιχείων, είτε οι ποσότητες αυτές είναι αμελητέες.

3.2.4 Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης

Ο υπολογισμός της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης (Α.Θ.Δ) πραγματοποιήθηκε στο Αυτόματο Θερμιδόμετρο LECO (Automatic Calorimeter), τύπου AC-300 του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Στο θερμιδόμετρο, η ουσία που εξετάζεται (0.5g δείγματος περίπου) τοποθετείται σε ειδικό υποδοχέα, μέσα από τον οποίο περνά λεπτό σύρμα που χρησιμοποιείται για την ανάφλεξη του δείγματος. Το σύστημα της βόμβας που περιέχει την ουσία, τοποθετείται στο νερό του θερμιδόμετρου. Η ουσία καίγεται σε περιβάλλον καθαρού οξυγόνου και σε υψηλή πίεση (440psi). Το σύστημα είναι ισοθερμικό. Προτού καεί το δείγμα, μετρίεται η θερμοκρασία του νερού που περιβάλλει τη βόμβα, ενώ η ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ του εξωτερικού περιβάλλοντος και του νερού υπολογίζεται κατά τη διάρκεια της ανάλυσης.

Η θερμοκρασία του νερού μετρίεται με ηλεκτρονικό θερμόμετρο κάθε 6 λεπτά. Η επίδραση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος υπολογίζεται και τα αποτελέσματα διορθώνονται. Επιπλέον γίνεται διόρθωση βάσει της περιεκτικότητας σε N₂, S και υγρασία του δείγματος. Τέλος, τα αποτελέσματα εκτυπώνονται.

Η μέτρηση του θερμιδόμετρου αναφέρεται στην Α.Θ.Δ 'επί ξηρού'. Ο υπολογισμός της Κατώτερης Θερμογόνου Δύναμης (Κ.Θ.Δ.) 'ως έχει' έγινε με την ακόλουθη σχέση:

$$H_{\text{κλ}} = \{ [H_{\text{οξ}} - 5.85 \cdot 9 \cdot (100 - A_d) \cdot 0.05] \cdot (100 - O_u) \} / 100 - (5.85 \cdot O_u) \text{ (kcal/kg)}$$

Όπου $H_{\text{κλ}} = \text{Κ.Θ.Δ 'ως έχει' (kcal/kg)}$

$H_{\text{οξ}} = \text{Α.Θ.Δ 'επί ξηρού' (kcal/kg)}$

$A_d = \text{Τέφρα 'επί ξηρού' (\%)}$

$O_u = \text{Ολική υγρασία 'ως έχει' (\%)}$

Στον παραπάνω τύπο, ο συντελεστής 5.85 αντιστοιχεί στη λανθάνουσα θερμότητα εξαέρωσης των υδρατμών και ο συντελεστής 9 στην αναλογία βάρους του υδρογόνου στο μόριο του νερού. Τέλος, ο συντελεστής 0.05 αντιστοιχεί στην παραδοχή ότι το υδρογόνο είναι το 5% του καυσίμου 'επί ξηρού'.

3.3 Θερμικές Αναλύσεις

3.3.1 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA)

Περιγραφή εξοπλισμού

Η βασική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων πυρόλυσης και καύσης ήταν ένας θερμοζυγός ακριβείας, τύπου TGA 6, της εταιρίας Perkin Elmer. Η συσκευή αυτή καταγράφει τη μεταβολή της μάζας του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή/και του χρόνου.

Τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται ο θερμοζυγός είναι το σύστημα θέρμανσης, το σύστημα ψύξης, το σύστημα μέτρησης σήματος και το σύστημα παροχής ισχύος.

Το σύστημα θέρμανσης αποτελείται από τη βασική κατασκευή και το σύστημα θερμοκρασιακού ελέγχου. Η βασική κατασκευή αποτελείται από ένα κυλινδρικό αλουμινένιο φούρνο, περιμετρικά του οποίου υπάρχουν περί τις 20 οπές. Γύρω από το φούρνο είναι τυλιγμένη μια επιμήκης ηλεκτρική αντίσταση. Το σύρμα, το οποίο διέρχεται μέσω των οπών, είναι τυλιγμένο με τέτοιο τρόπο ώστε να εξουδετερώνει το μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται από τα ρεύματα που το διαρρέουν. Η θερμοκρασιακή κλίμακα λειτουργίας του φούρνου είναι 0-1000°C με ακρίβεια 2°C και ο ρυθμός θέρμανσης κυμαίνεται από 0 έως 100°C/min. Το σύστημα θερμοκρασιακού ελέγχου (ή αλλιώς θερμοστοιχείο) αποτελείται από έναν αισθητήρα χρωμίου/αλουμινίου και βρίσκεται στο εσωτερικό του φούρνου, τοποθετημένο σε μία από τις οπές.

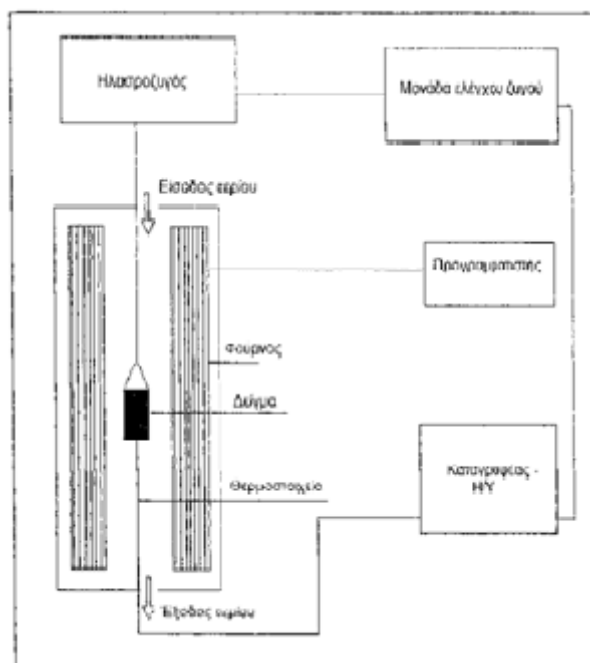
Ολόκληρη η παραπάνω διάταξη περιβάλλεται από σύστημα αυτόματης ψύξης, το οποίο αποτελείται από σωλήνα που περιελίσσεται γύρω από το φούρνο χρησιμοποιώντας νερό ως ψυκτικό μέσο. Κατά τη διαδικασία της αυτόματης ψύξης, ενεργοποιείται μια αντλία που μεταφέρει ψυχρό νερό μέσω του κυκλώματος ψύξης και ψύχει τη διάταξη.

Όλο το σύστημα είναι θερμικά μονωμένο και συνδέεται με το σύστημα μέτρησης σήματος. Το σύστημα μέτρησης σήματος αποτελείται από έναν ηλεκτρονικό μικροζυγό. Η θέση του ζυγού μπορεί να προσδιοριστεί από μια διαφορική φωτοδίοδο και διατηρείται στη μηδενική θέση από ένα ρεύμα που διέρχεται από έναν ηλεκτρομαγνήτη, άμεσα συνδεδεμένο με τη μία πλευρά του ζυγού, ο οποίος εμπεριέχει ένα πυρήνα από μαλακό σίδηρο. Αν τοποθετηθεί βάρος στο ζυγό, τότε οι μεταβολές στο ηλεκτρικό ρεύμα αντανakλούν μεταβολές στο βάρος που δέχεται ο ζυγός. Αυτές οι μεταβολές ανιχνεύονται από ένα υπερευαίσθητο γαλβανόμετρο. Η θέση μηδενισμού του ζυγού προσδιορίζεται από την τοποθέτηση ενός αντίβαρου στην αντίθετη πλευρά του άξονα του ζυγού. Το σήμα που προκύπτει από την καταμέτρηση υφίσταται ενίσχυση και επεξεργασία και καταλήγει σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου και καταγράφεται. Ο

υπολογιστής χρησιμοποιείται τόσο για τον έλεγχο λειτουργίας όσο και για τη διαχείριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τη βοήθεια λογισμικού (Pyris, της Perkin Elmer).

Τα αέρια που εισέρχονται στο θερμοζυγό μπορεί να είναι αέρας, άζωτο, ευγενές αέριο (ήλιο, αργό) ή άλλα αέρια, ανάλογα με το είδος της αντίδρασης που θέλουμε να λάβει χώρα. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και μείγματα αερίων. Για την απομάκρυνση των απαερίων που παράγονται κατά την αντίδραση, χρησιμοποιείται μια ακόμα δίοδος αερίου αζώτου. Η θέρμανση του δείγματος γίνεται με συνδυασμό ακτινοβολίας και βεβιασμένης κυκλοφορίας (μέσω του φέροντος αερίου που διασχίζει τον χώρο).

Ολόκληρο το σύστημα που περιγράφηκε, παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 3.1.



ΕΙΚΟΝΑ 3.1: Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής του θερμοζυγού

Πειραματική διαδικασία

Προκειμένου να λάβουν χώρα τα πειράματα της θερμοβαρυτικής ανάλυσης, λήφθηκαν αντιπροσωπευτικά δείγματα κοκκομετρίας $-250\mu\text{m}$. Τα δείγματα αυτά υπέστησαν πυρόλυση και στη συνέχεια καύση σε συνθήκες που περιγράφονται παρακάτω.

Για την εκτέλεση των πειραμάτων της πυρόλυσης και της καύσης με χρήση του θερμοζυγού πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες φάσεις:

- Τοποθέτηση της άδειας κεραμικής κάψας μέσα στο φούρνο και μηδενισμός του ηλεκτρονικού μικροζυγού
- Τοποθέτηση μιας ποσότητας (25mg περίπου) στην κάψα και ζύγιση του δείγματος

- Προγραμματισμός της μονάδας ελέγχου του θερμοζυγού με τις κατάλληλες παραμέτρους του πειράματος, που περιλαμβάνουν την αρχική θερμοκρασία, το ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας, την τελική θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής στη θερμοκρασία αντίδρασης
Εισαγωγή αερίου αζώτου ή αέρα, με ροή 30 mL/min και έναρξη της διαδικασίας θέρμανσης του δείγματος που περιελάμβανε τα εξής στάδια:
- Θέρμανση από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 110 °C με ρυθμό 10°C/min
- Παραμονή του δείγματος στους 110 °C για 15 λεπτά
- Θέρμανση από τους 110°C μέχρι τους 300°C με ρυθμό 3°C/min
- Θέρμανση από τους 300°C μέχρι τους 850°C με ρυθμό 10°C/min
- Παραμονή του δείγματος στους 850°C για 5 λεπτά
- Ψύξη του δείγματος και επαναφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

3.3.2 Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA)

Όταν ένα υλικό υπόκειται σε αλλαγή της φυσικής του κατάστασης ή όταν αντιδρά χημικά, απορροφάται ή εκλύεται θερμότητα και αυτό αντιστοιχεί σε ενδόθερμες ή εξώθερμες αλλαγές αντίστοιχα. Αυτές οι αλλαγές, στο θερμικό περιεχόμενο ενός υλικού κατά τη θέρμανση ή ψύξη με ελεγχόμενη ταχύτητα, μπορούν να μελετηθούν με την τεχνική DTA. Κατά την τεχνική DTA μελετάται η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και ενός αδρανούς υλικού αναφοράς, το οποίο συνήθως είναι Al_2O_3 . Το δείγμα, καθώς και το υλικό αναφοράς, θερμαίνονται από την ίδια πηγή θερμότητας.

Περιγραφή εξοπλισμού

Τα βασικά μέρη της συσκευής DTA είναι:

- Δύο θερμοζεύγη, από τα οποία το ένα έρχεται σε επαφή με το δείγμα και το άλλο με ένα θερμικά αδρανές υλικό. Τα θερμοζεύγη βρίσκονται σε ένα κύκλωμα γέφυρας με ένα γαλβανόμετρο, που αποτελεί όργανο μηδενισμού. Η επαφή του θερμοζεύγους μπορεί να γίνει απ' ευθείας με το δείγμα, όπως χρησιμοποιείται στην κλασσική συσκευή DTA ή έξω από αυτό. Το δείγμα και το υλικό αναφοράς θερμαίνονται από την ίδια πηγή θερμότητας.
- Ο φούρνος με τους αισθητήρες θερμοκρασίας
- Ο υπολογιστής
- Το καταγραφικό σύστημα, το οποίο καταγράφει τις αποκλίσεις του γαλβανόμετρου, που είναι ανάλογες της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και του αδρανούς υλικού σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Καμπύλη DTA

Οι θερμοανλυτικές καμπύλες DTA περιέχουν όλες τις μεταβολές της ενθαλπίας που λαμβάνουν χώρα κατά την θέρμανση του δείγματος, είτε αυτές συνοδεύονται από μεταβολές στο βάρος, είτε όχι. Κάθε φυσική μεταβολή του δείγματος ή αντίδραση θερμικής διάσπασής του αποτελούν χαρακτηριστικές κορυφές (ενδόθερμες ή εξώθερμες) στην καμπύλη. Έτσι λοιπόν, κάτω από κατάλληλες συνθήκες, μπορούμε να προσδιορίσουμε τη θερμοκρασία που λαμβάνει χώρα κάθε μεταβολή, καθώς και τη θερμότητα και την ταχύτητα των αντιδράσεων θερμικής διάσπασης.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

4.1 Χαρακτηρισμός Αρχικών Δειγμάτων

Προσεγγιστική ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση συνίσταται στον προσδιορισμό της υγρασίας, των πτητικών συστατικών, της τέφρας και του μόνιμου άνθρακα, σε κάθε δείγμα.

Πίνακας 4.1 - Προσεγγιστική ανάλυση αρχικών δειγμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	Υγρασία	Πτητικά	Τέφρα	Μόνιμος άνθρακας
<i>Αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα</i>				
Κουκούτσια ροδάκινου(ΚΡ)	8,5	74,6	2,2	23,3
Πυρηνόξυλο(ΠΞ)	6,8	70,1	6,5	23,4
<i>Ενεργειακή καλλιέργεια</i>				
Άγρια αγγινάρα(ΑΑ)	8,3	72,6	8,2	17,2
<i>Δασικά υπολείμματα</i>				
Πευκοβελόνες(ΠΒ)	7,9	71,5	9,3	19,2
<i>Αγροτικά υπολείμματα</i>				
Κλαδιά ελιάς(ΚΕ)	7,7	77,9	0,8	21,3
Στελέχη βαμβακιού(ΣΒ)	9,8	72,0	8,0	20,0
<i>Αστικά απόβλητα</i>				
Απορρίμματα(ΑΠ)	5,0*	55,5	39,5	5,0
Λυματολάσπη(ΛΛ)	7,0*	57,6	32,8	9,7
Λιγνίτης Καρδιάς (ΛΚ)	15,3	53,1	12,6	34,3

*τιμές για αεροξηραθέντα δείγματα

Πίνακας 4.2- Προσεγγιστική ανάλυση μιγμάτων Λιγνίτη Καρδιάς - Άγριας αγκινάρας (% επί ξηρού)

Δείγμα	Υγρασία	Πτητικά	Τέφρα	Μόνιμος άνθρακας
Λιγνίτης Καρδιάς (ΛΚ)	15,3	53,3	12,6	34,3
Άγρια αγκινάρα(ΑΑ)	8,3	72,6	10,2	17,2
ΛΚ/ΑΑ 90:10	14,6	55,2	12,6	29,7
ΛΚ/ΑΑ 80:20	13,9	57,2	12,4	28,3
ΛΚ/ΑΑ 70:30	13,2	59,1	12,1	26,9

Πίνακας 4.3 - Προσεγγιστική ανάλυση μιγμάτων Λιγνίτη Καρδιάς - Πευκοβελόνων (% επί ξηρού)

Δείγμα	Υγρασία	Πτητικά	Τέφρα	Μόνιμος άνθρακας
Λιγνίτης Καρδιάς (ΛΚ)	15,3	53,3	12,6	34,3
Πευκοβελόνες(ΠΒ)	7,9	71,5	9,3	19,2
ΛΚ/ΠΒ 90:10	14,6	56,6	12,5	28,4
ΛΚ/ΠΒ 80:20	13,8	58,5	12,0	27,2
ΛΚ/ΠΒ 70:30	13,1	59,0	11,5	27,3

Πίνακας 4.4 - Προσεγγιστική ανάλυση μιγμάτων Λιγνίτη Καρδιάς - Απορρίμμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	Υγρασία	Πτητικά	Τέφρα	Μόνιμος άνθρακας
Λιγνίτης Καρδιάς (ΛΚ)	15,3	53,3	12,6	34,3
Απορρίμματα(ΑΠ)	5,0	55,5	39,5	5,0
ΛΚ/ΑΠ 90:10	14,3	53,5	18,0	28,5
ΛΚ/ΑΠ 80:20	13,2	53,7	20,4	25,9
ΛΚ/ΑΠ 70:30	12,2	54,0	22,8	23,2

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζεται η προσεγγιστική ανάλυση των αρχικών δειγμάτων. Παρατηρούμε ότι από τα είδη βιομάζας τα αγροτοβιομηχανικά, τα δασικά, τα αγροτικά υπολείμματα και η ενεργειακή καλλιέργεια παρουσιάζουν ποσοστά πτητικών που κυμαίνονται από 70-78% και χαμηλό ποσοστό τέφρας που κυμαίνεται από 0,8 έως 8,2%. Έτσι αυτά τα υλικά μπορούν να θεωρηθούν βιομάζα καλής ποιότητας.

Αντίθετα, τα αστικά απόβλητα έχουν ποσοστά πτητικών 55,5% και 57,6%, παρόμοια δηλαδή με του λιγνίτη που παρουσιάζει περιεκτικότητα σε πτητικά 53,1% καθώς και υψηλά ποσοστά τέφρας (απορρίμματα 39,5 % και λυματολάσπη 32,8 %).

Ακόμα, τα υλικά της βιομάζας χαρακτηρίζονται από χαμηλότερα ποσοστά υγρασίας, που κυμαίνονται από 5-9,8%, σε σχέση με τον λιγνίτη που έχει περιεκτικότητα 15,3%. Επίσης, ο λιγνίτης παρουσιάζει μεγάλο ποσοστό μόνιμου άνθρακα (38%) σε σχέση με τη βιομάζα (5-23,4%)

Στους Πίνακες 4.2,4.3,4.4 παρουσιάζεται η προσεγγιστική ανάλυση των μιγμάτων βιομάζας -λιγνίτη. Όπως είναι εμφανές, τα ποσοστά σε πτητικά, μόνιμο άνθρακα και, σε γενικά όρια, και η υγρασία, στα παραπάνω μίγματα, βρίσκονται στα όρια που καθορίζονται από τις τιμές των μεμονωμένων δειγμάτων.

Στοιχειακή ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων συνίσταται στον προσδιορισμό των χημικών στοιχείων του υδρογόνου, του άνθρακα, του αζώτου, του θείου και του οξυγόνου.

Πίνακας 4.5 – Στοιχειακή ανάλυση αρχικών δειγμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	C	H	N	S	O	Q(kCal/kg)	Τέφρα
<i>Αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα</i>							
Κουκούτσια							
ροδάκινου(KP)	53,8	6,9	2,1	0,6	34,5	5244,2	2,2
Πυρηνόξυλο(ΠΞ)	51,2	6,1	0,8	0,1	35,3	4881,6	6,5
<i>Ενεργειακή καλλιέργεια</i>							
Άγρια αγγινάρα(AA)	41,3	6,1	0,8	0,1	41,6	5141,3	8,2
<i>Δασικά υπολείμματα</i>							
Πευκοβελόνες(ΠΒ)	49,7	6,6	2,7	0,6	31,0	4797,4	9,3
<i>Αγροτικά υπολείμματα</i>							
Κλαδιά ελιάς(ΚΕ)	48,5	5,3	0,7	0,0	44,7	4563,1	0,8
Στελέχη βαμβακιού(ΣΒ)	47,0	6,0	1,8	0,2	37,0	4363,3	8,0
<i>Δημοτικά απόβλητα</i>							
Απορρίμματα(ΑΠ)	31,9	3,6	1,5	0,1	23,5	2842,7	39,5
Λυματολάσπη(ΛΛ)	35,0	6,1	4,5	1,9	19,7	3554,5	32,8
Λιγνίτης Καρδιάς (ΛΚ)	38,5	3,2	1,1	0,7	43,9	3783,5	12,6

Στον παραπάνω Πίνακα 4.5 παρουσιάζεται η στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων. Τα στοιχεία C,N και S είναι πολύ σημαντικά. Στο πυρηνόξυλο, την άγρια αγκινάρα, τα κλαδιά ελιάς, τα στελέχη βαμβακιού, τα απορρίμματα και τον λιγνίτη, παρατηρούνται χαμηλές περιεκτικότητες σε N και S που υποδηλώνει και χαμηλές εκπομπές καυσαερίων κατά την καύση τους, για την παραγωγή ενέργειας. Αντίθετα, τα κουκούτσια ροδάκινου, οι πευκοβελόνες και η λυματολάσπη, έχουν υψηλότερα ποσοστά N και η λυματολάσπη υψηλό επίσης ποσοστό S, γεγονός που θα πρέπει να διερευνηθεί, σε περίπτωση χρήσης τους ως καύσιμο, αφού οι εκπομπές καυσαερίων θα είναι αυξημένες. Ακόμα παρατηρούμε ότι η περιεκτικότητα σε άνθρακα κυμαίνεται σε στενά όρια για τις περισσότερες κατηγορίες βιομάζας, το άζωτο είναι λιγότερο στη βιομάζα από ότι στον λιγνίτη και το θείο βρίσκεται σε μικρά ποσοστά σε αυτές.

Η θερμογόνο δύναμη (Q) είναι ένας πολύ σημαντικός δείκτης, που δίνει μία άμεση εικόνα για το κατά πόσο ένα υλικό είναι καλό για παραγωγή ενέργειας.

Τα αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα παρουσιάζουν υψηλή θερμογόνο δύναμη. Αυτό οφείλεται στο αυξημένο ποσοστό άνθρακα στα συγκεκριμένα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα, το πυρηνόξυλο έχει μικρότερη Q από τα κουκούτσια ροδάκινου λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας σε τέφρα. Η ενεργειακή καλλιέργεια έχει ελαφρά μειωμένη θερμογόνο δύναμη, σε σχέση με τα αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα, λόγω της μείωσης του ποσοστού του άνθρακα και της αυξημένης τέφρας. Τα δασικά υπολείμματα έχουν μικρότερη Q, λόγω υψηλών ποσοστών τέφρας και μειωμένου ποσοστού άνθρακα. Τα αγροτικά υπολείμματα έχουν παρόμοιες τιμές που αντιστοιχούν στη θερμογόνο δύναμη. Εν τούτοις, τα στελέχη βαμβακιού, έχουν λίγο μικρότερη θερμογόνο δύναμη σε σχέση με τα κλαδιά ελιάς, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε τέφρα. Τα δημοτικά απόβλητα, με υψηλά ποσοστά τέφρας και αντίστοιχα χαμηλά ποσοστά άνθρακα, εμφανίζουν χαμηλή θερμογόνο δύναμη. Τέλος, ο λιγνίτης παρουσιάζει ενδιάμεση θερμογόνο δύναμη, που οφείλεται στο χαμηλό ποσοστό άνθρακα σε σχέση με τα περισσότερα δείγματα.

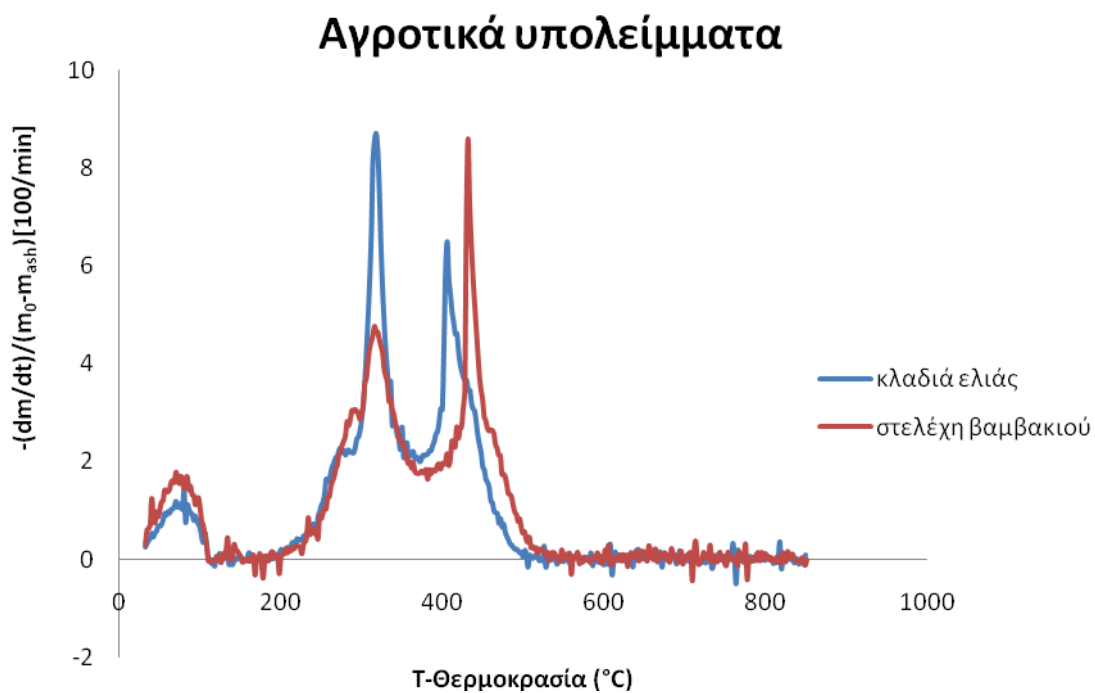
4.2 Χαρακτηριστικά Καύσης των Μεμονωμένων Δειγμάτων μέσω Θερμικής Ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης, για την καύση και την πυρόλυση, παρουσιάζονται σε διαγράμματα ρυθμού απώλειας μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας (καμπύλη DTG). Η καμπύλη αυτή χρησιμοποιείται για την σύγκριση της συμπεριφοράς των διαφόρων δειγμάτων επειδή είναι πιο ευαίσθητη στις μεταβολές της μάζας, από την καμπύλη απώλειας μάζας (TG).

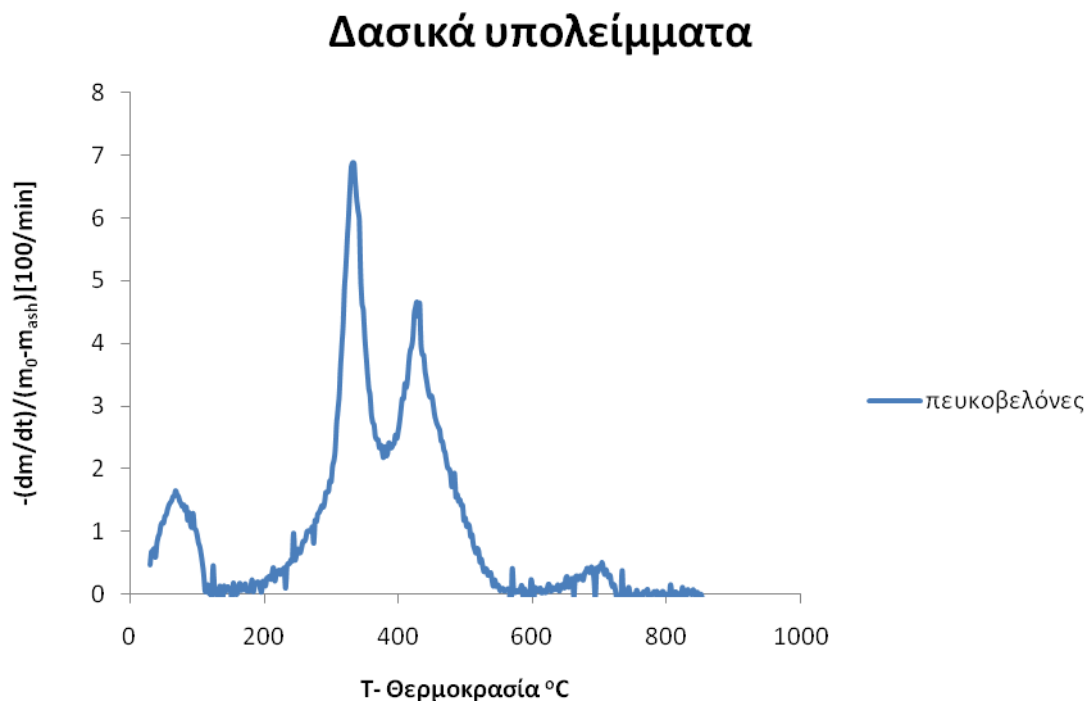
Καύση

Στο Διάγραμμα 4.1, απεικονίζεται η καύση των αγροτικών υπολειμμάτων. Αρχικά παρατηρείται μία αιχμή πριν τους 100°C που αντιστοιχεί στην απομάκρυνση της υγρασίας, ενώ η κύρια αντίδραση ξεκινά μετά τους 200°C με αποκορύφωμα στους 300-500°C όπου παρατηρούνται δύο αιχμές που συνοδεύονται από μία επίπεδη 'ουρά'. Τα υλικά που παρουσιάζουν πάνω από μία κορυφές θεωρούνται περισσότερο ετερογενή. Λιγότερο εμφανής παρουσιάζεται ο ώμος αριστερά. Στα δασικά υπολείμματα (Διάγραμμα 4.2) η αντίδραση ξεκινά στους 200°C και ολοκληρώνεται στους 600°C. Και εδώ παρατηρούνται δύο αιχμές και επίπεδη ουρά, στην οποία όμως εμφανίζεται μία μικρή αιχμή. Η κορυφή αυτή είναι πιθανό να οφείλεται σε διάσπαση μέρους των ανόργανων ουσιών και ειδικότερα των ανθρακικών ορυκτών (53). Στο Διάγραμμα 4.3 φαίνεται η καύση των αγροτοβιομηχανικών υπολειμμάτων. Η αντίδραση ξεκινά στους 200°C. Φαίνεται έντονα η απώλεια της υγρασίας και ο ώμος αριστερά, ο οποίος αποδίδεται στη διάσπαση της ημικυτταρίνης (62), ενώ και σε αυτό το δείγμα διακρίνονται δύο κορυφές και επίπεδη ουρά. Τα δημοτικά απόβλητα (4.4)

παρουσιάζουν τρεις αιχμές. Η αντίδραση ξεκινά στους 200°C και ολοκληρώνεται στους 600°C. Έντονη είναι η αιχμή στις υψηλές θερμοκρασίες, που πιθανόν οφείλεται στη διάσπαση των ανθρακικών αλάτων, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, κυρίως στα απορρίμματα. Στο Διάγραμμα 4.5, η καύση της ενεργειακής καλλιέργειας ξεκινά στους 200°C και τελειώνει στους 500°C με εμφανείς τρεις κορυφές, καθώς και την κορυφή σε χαμηλές θερμοκρασίες που οφείλεται στην απώλεια της υγρασίας του δείγματος. Στο Διάγραμμα 4.6 παρουσιάζεται το προφίλ καύσης του λιγνίτη. Αρχικά παρουσιάζεται μία έντονη ακμή στους 100 °C που οφείλεται στην απομάκρυνση της περιεχόμενης στο δείγμα υγρασίας. Η αντίδραση ξεκινά στους 200°C και ολοκληρώνεται στους 600°C ακολουθούμενη από μία σχεδόν επίπεδη ουρά. Το δείγμα του λιγνίτη φαίνεται να είναι λιγότερο αντιδραστικό επειδή η μεγάλη του ακμή βρίσκεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με τα δείγματα βιομάζας και με αρκετά μικρότερο ύψος. Το ύψος των αιχμών είναι ανάλογο της αντιδραστικότητας, ενώ η θερμοκρασία που αναλογεί στο ύψος της κορυφής είναι αντιστρόφως ανάλογη της αντιδραστικότητας. Έτσι, τα αγροτικά υπολείμματα είναι τα πιο αντιδραστικά υλικά, ακολουθούμενα από τη ενεργειακή καλλιέργεια, η οποία παρουσιάζει μεγάλο ύψος κορυφής αλλά σε μεγάλη θερμοκρασία. Στη συνέχεια, πιο αντιδραστικά θεωρούνται τα δασικά υπολείμματα, τα αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα και τέλος τα δημοτικά απόβλητα.

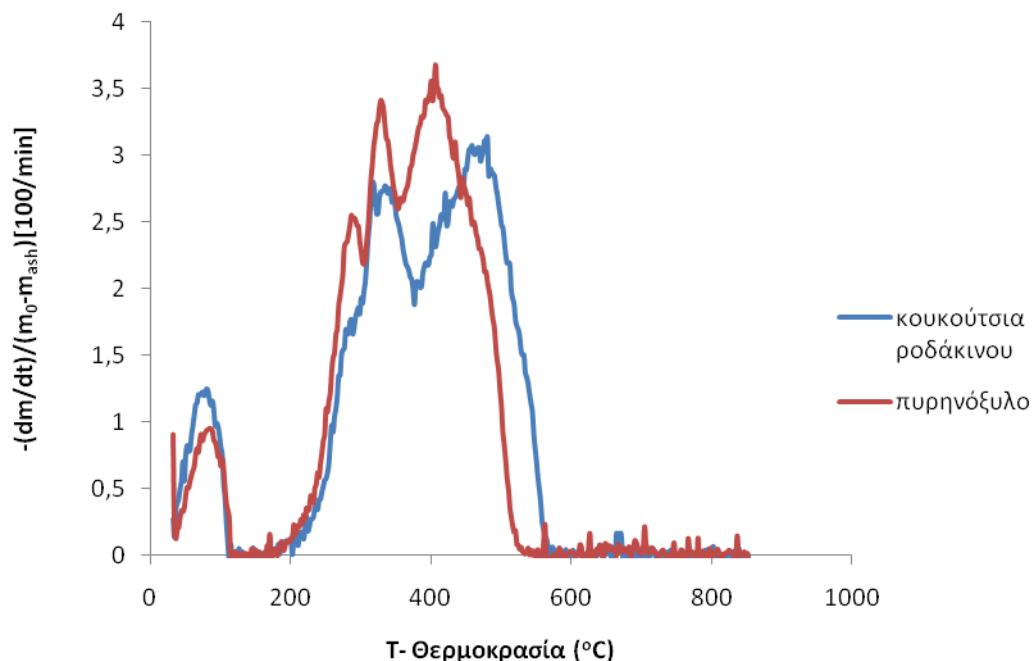


Διάγραμμα 4.1 – DTG καύσης αγροτικών υπολειμμάτων



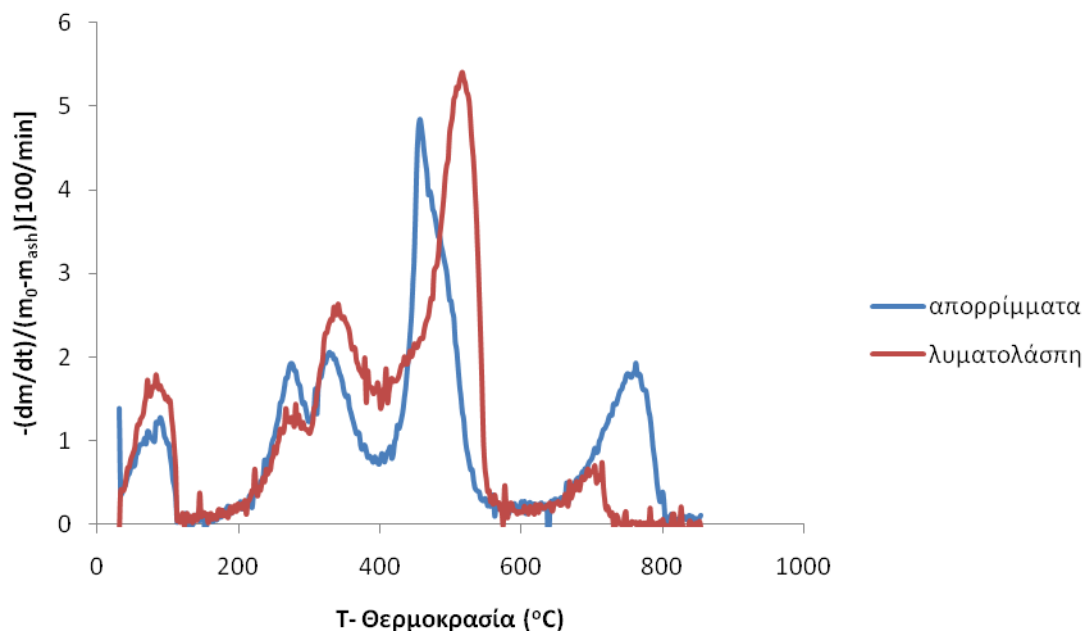
Διάγραμμα 4.2 – DTG καύσης δασικών υπολειμμάτων

Αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα



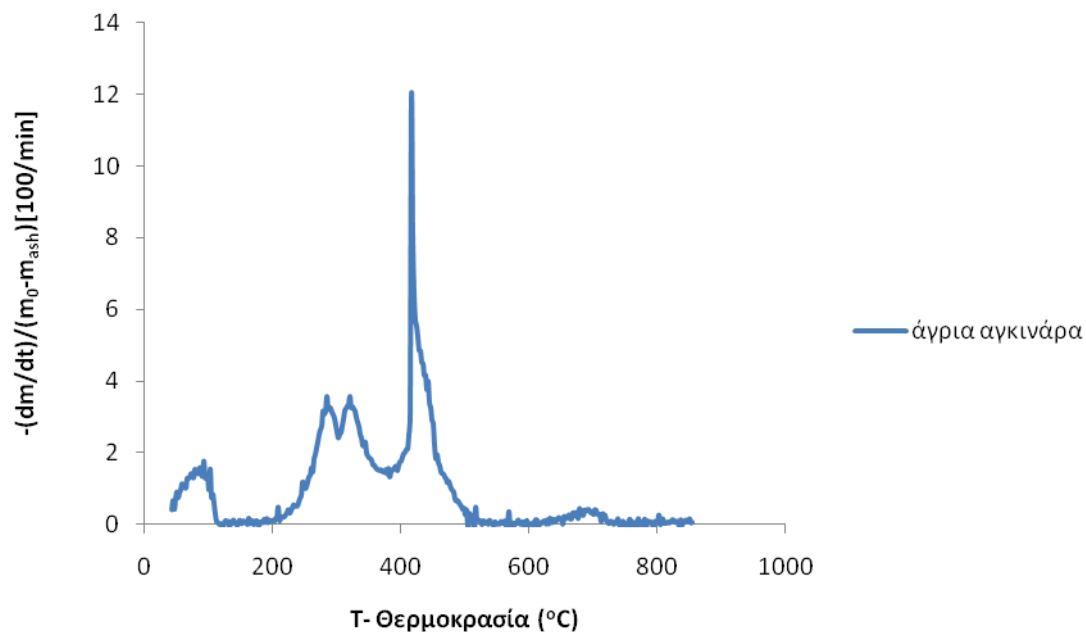
Διάγραμμα 4.3 – DTG καύσης αγροτοβιομηχανικών υπολειμμάτων

Δημοτικά απόβλητα



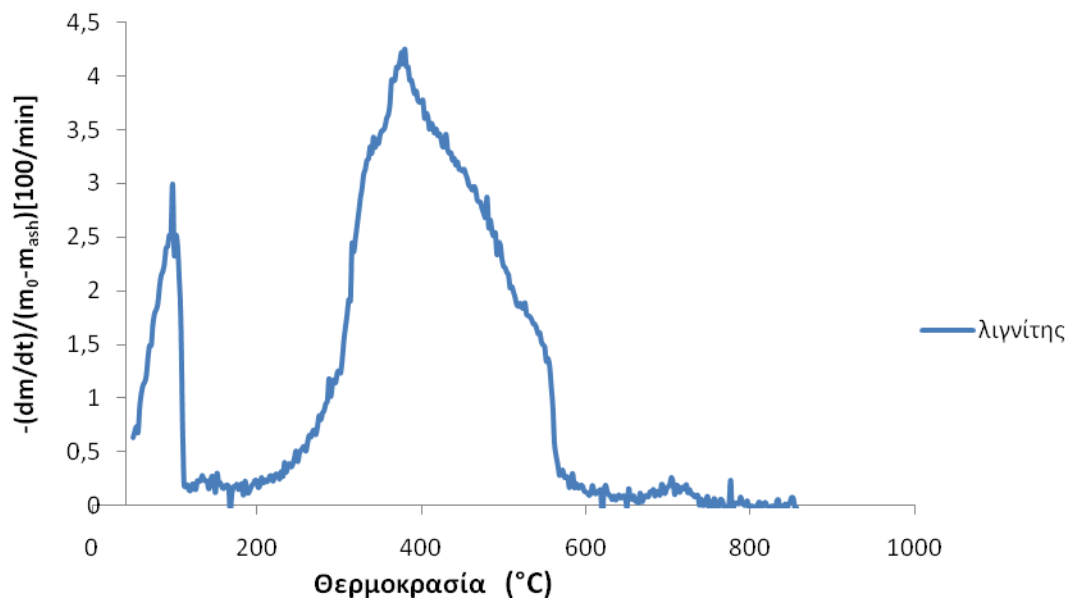
Διάγραμμα 4.4 – DTG καύσης δημοτικών αποβλήτων

Ενεργειακή καλλιέργεια



Διάγραμμα 4.5 – DTG καύσης ενεργειακών καλλιεργειών

Λιγνίτης



Διάγραμμα 4.6 – DTG καύσης λιγνίτη

Κατά την καύση των υπο μελέτη δειγμάτων, υπολογίστηκαν ο μέγιστος ρυθμός καύσης (R_{max}) και ο αντίστοιχος χρόνος (t_{max}), ο μέσος ρυθμός καύσης (R_{av}), η θερμοκρασία (T_f) και ο χρόνος πλήρους καύσης (t_f) των δειγμάτων. Τα χαρακτηριστικά καύσης συνοψίζονται στον Πίνακα 4.6.

Όπως φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί, η άγρια αγκινάρα (ενεργειακή καλλιέργεια) παρουσιάζει τον μεγαλύτερο ρυθμό καύσης και τα αγροτικά υπολείμματα (κλαδιά ελιάς και στελέχη βαμβακιού) παρουσιάζουν ίδιο ρυθμό καύσης και υψηλότερο από τα υπόλοιπα είδη βιομάζας. Ο λιγνίτης, σε σύγκριση με τα άλλα δείγματα, παρουσιάζει αρκετά χαμηλό ρυθμό καύσης. Ακόμα φαίνεται ότι τα περισσότερα είδη βιομάζας, με εξαίρεση τη λυματολάσπη, καίγονται πλήρως σε ένα εύρος θερμοκρασιών που κυμαίνεται από 517-590°C σε αντίθεση με τον λιγνίτη, του οποίου η πλήρης καύση απαιτεί μεγαλύτερες θερμοκρασίες (739°C). Η λυματολάσπη παρουσιάζει αρκετά υψηλή θερμοκρασία πλήρους καύσης, η οποία φαίνεται να συμβαίνει αργότερα (114min), συγκριτικά με τα άλλα είδη βιομάζας.

Πίνακας 4.6 – Δεδομένα καύσης αρχικών δειγμάτων

Δείγμα	Τέφρα (επί ξηρού%)	R_{max} ($10^2/min$)	t_{max} (min)	R_{av} ($10^2/min$)	T_f (°C)	t_f (min)
Κουκούτσια ροδάκινου(ΚΠ)	2,2	3,2	77,8	1,5	575	87,3
Άγρια αγκινάρα(ΑΑ)	8,2	11,0	74,4	1,9	525	82,7
Πευκοβελόνες(ΠΒ)	9,3	6,8	74,2	1,9	569	97,8
Πυρηνόξυλο(ΠΞ)	6,6	3,7	82,1	1,5	540	96,0
Κλαδιά ελιάς(ΚΕ)	0,8	8,8	74,9	2,2	517	94,7
Στελέχη βαμβακιού(ΣΒ)	8,0	8,8	79,7	1,6	560	92,4
Απορρίμματα(ΑΠ)	39,5	4,8	88,1	1,2	590	101,6
Λυματολάσπη(ΛΛ)	32,8	5,4	93,1	1,4	732	114,0
Λιγνίτης Καρδιάς(ΛΚ)	12,6	4,2	77,3	1,8	739	106,8

Όπου:

T_f = θερμοκρασία πλήρους καύσης,

t_f = χρόνος που αντιστοιχεί στην πλήρη καύση,

R_{av} =μέσος ρυθμός καύσης,

R_{max} =μέγιστος ρυθμός καύσης,

t_{max} = χρόνος που αντιστοιχεί στο μέγιστο ρυθμό καύσης.

Υπολογισμός σημείου ανάφλεξης από καμπύλες καύσης

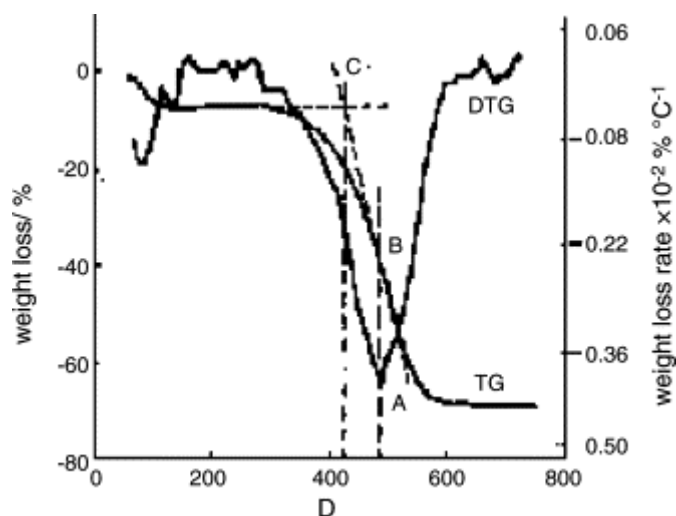
Το σημείο ανάφλεξης είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος, η οποία έχει άμεση σχέση με την αντιδραστικότητα του δείγματος.

Για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης ακολουθήθηκαν δύο διαφορετικές τεχνικές προσδιορισμού για την επαλήθευση των αποτελεσμάτων. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η πρώτη μέθοδος.

➤ Προσδιορισμός Σημείου Ανάφλεξης με την μέθοδο των εφαπτομένων

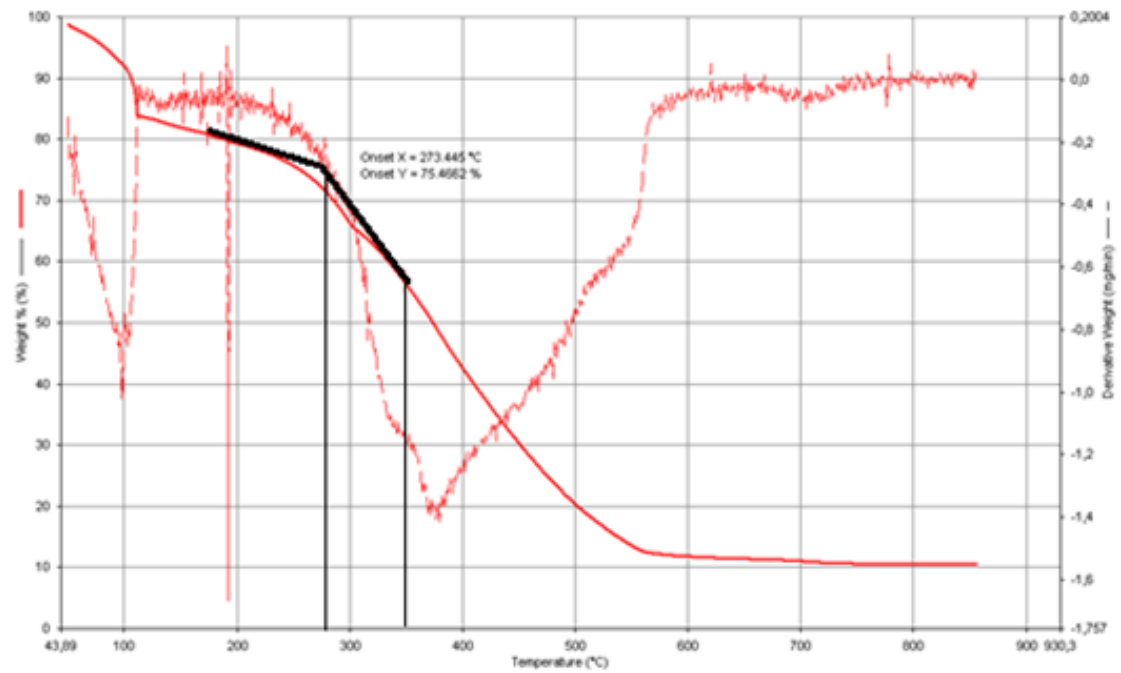
Η θερμοκρασία του σημείου ανάφλεξης προσδιορίστηκε από το διάγραμμα Μάζας - Θερμοκρασίας με καμπύλες TG και DTG του κάθε υλικού, με τη διαδικασία που παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.1, ως εξής:

- Φέρεται ευθεία κάθετη η οποία να περνά από το την πρώτη κορυφή της καμπύλης DTG, που να συναντά και την καμπύλη TG (σημείο B στην Εικόνα 4.1)
- Από το σημείο B φέρεται εφαπτομένη στην καμπύλη TG
- Φέρεται ευθεία οριζόντια που να περνά από το αρχικό επίπεδο της καμπύλης TG και προεκτείνεται μέχρι να συναντήσει την εφαπτομένη (σημείο C στην Εικόνα 4.1)
- Από το σημείο C, όπου τέμνονται η οριζόντια ευθεία και η εφαπτομένη της καμπύλης TG, φέρεται κάθετη
- Το σημείο όπου η κάθετη αυτή συναντά τον άξονα x (άξονας θερμοκρασιών) συμβολίζεται στην Εικόνα 4.1 με D και δίνει τη θερμοκρασία ανάφλεξης.

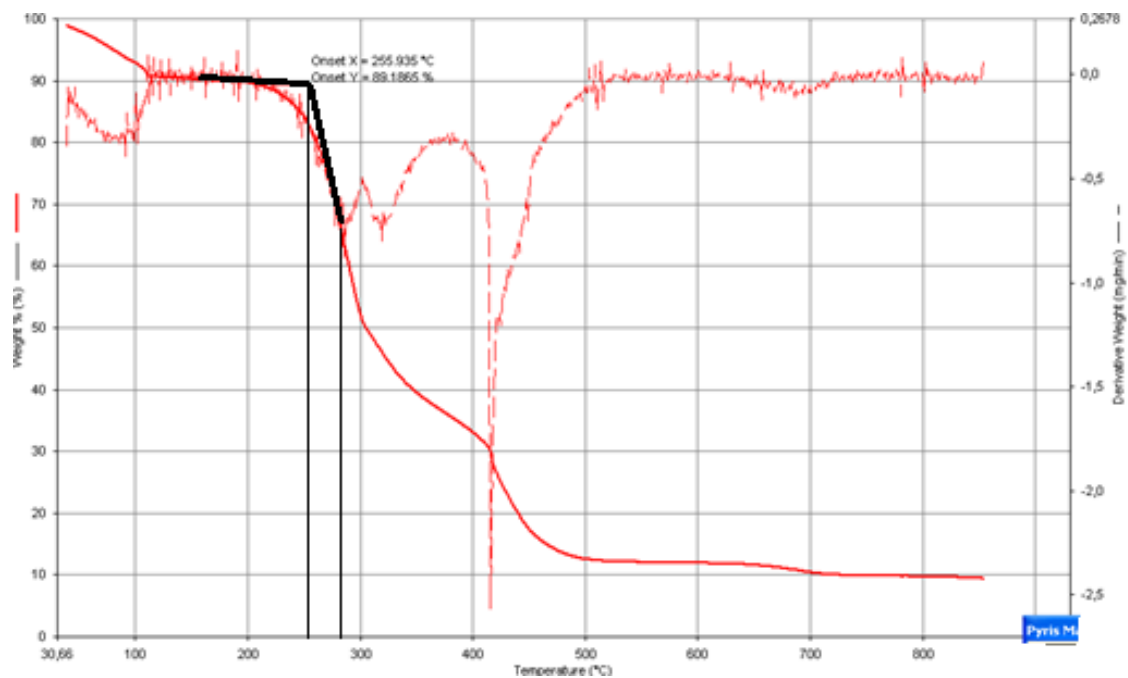


ΕΙΚΟΝΑ 4.1: Προσδιορισμός σημείου ανάφλεξης

Στις Εικόνες 4.2 και 4.3 απεικονίζονται δύο παραδείγματα του πως προσδιορίστηκε το σημείο ανάφλεξης στο εργαστήριο σε δείγμα βιομάζας και στο λιγνίτη.



ΕΙΚΟΝΑ 4.2: Παράδειγμα προσδιορισμού σημείου ανάφλεξης στο λιγνίτη



ΕΙΚΟΝΑ 4.3: Παράδειγμα προσδιορισμού σημείου ανάφλεξης σε βιομάζα

Στα πειράματα επιλέχθηκε ο δείκτης καύσης, S, για την αξιολόγηση της καύσης (54) καθώς και ο δείκτης ανάφλεξης, D, για την αξιολόγηση της ανάφλεξης των υλικών (13). Ο υπολογισμός των δεικτών καύσης και ανάφλεξης έγινε με τους εξής τύπους:

$$S = \frac{R_{max} \cdot R_{av}}{T_i^2 \cdot T_f}$$

$$D = \frac{R_{max}}{t_{max} \cdot t_i}$$

Όπου:

T_i = θερμοκρασία ανάφλεξης,

t_i = χρόνος που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία ανάφλεξης,

T_f = θερμοκρασία πλήρους καύσης,

R_{av} =μέσος ρυθμός καύσης,

R_{max} =μέγιστος ρυθμός καύσης,

t_{max} = χρόνος που αντιστοιχεί στο μέγιστο ρυθμό καύσης.

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 4.7 οι θερμοκρασίες ανάφλεξης των δειγμάτων βιομάζας είναι χαμηλότερες από τη θερμοκρασία ανάφλεξης του λιγνίτη. Αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί από το μεγαλύτερο ποσοστό πτητικών των δειγμάτων βιομάζας, όπως και από τον υψηλότερο λόγο υδρογόνου προς άνθρακα, που παρουσιάζεται σε αυτά, σε σχέση με τον λιγνίτη, όπως είναι εμφανές στον Πίνακα 4.5. Το πυρηνόξυλο, τα απορρίμματα και η λυματολάσπη παρουσιάζουν τη χαμηλότερη θερμοκρασία ανάφλεξης, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας τους σε πτητικά. Οι δείκτες καύσης και ανάφλεξης βρίσκονται σε συμφωνία μεταξύ τους.

Πίνακας 4.7 – Δείκτες καύσης και ανάφλεξης αρχικών δειγμάτων

Δείγμα	$S \cdot 10^{11}$	$D \cdot 10^5$	T_i (°C)	t_i (min)
Κουκούτσια				
ροδάκινου(KP)	1,3	1,1	251	39.0
Άγρια αγκινάρα(AA)	6,1	2,7	256	55.4
Πευκοβελόνες(ΠΒ)	3,1	1,5	270	60.8
Πυρηνόξυλο(ΠΞ)	1,8	0,8	228	54.7
Κλαδιά ελιάς(ΚΕ)	6,1	2,1	249	55.8
Στελέχη				
βαμβακιού(ΣΒ)	3,7	2,1	260	52.9
Απορρίμματα(ΑΠ)	2,0	1,2	220	46.3
Λυματολάσπη(ΛΛ)	1,9	1,2	236	50.5
Λιγνίτης Καρδιάς (ΛΚ)	1,3	1,0	273	54,1

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.7 τα αγροτικά υπολείμματα (στελέχη βαμβακιού κ κλαδιά ελιάς) παρουσιάζουν θερμοκρασίες ανάφλεξης 260 °C και 249 °C αντίστοιχα. Σε σύγκριση με αγροτικά υπολείμματα που μελετήθηκαν από άλλους ερευνητές (50), (57) τα συγκεκριμένα δείγματα, που μελετήθηκαν κατά τη διάρκεια αυτής της εργασίας, παρουσιάζουν θερμοκρασία ανάφλεξης ανάλογη με αυτή της βιβλιογραφίας. Ο λιγνίτης παρουσιάζει αρκετά χαμηλή θερμοκρασία ανάφλεξης σε σύγκριση με τις μελέτες των Sahu et al. (57), Marisamy et al. (60),(56). Τα δημοτικά απόβλητα (λυματολάσπη και

απορρίμματα) τα οποία αναφλέγονται σε θερμοκρασίες 236°C και 220 °C, αντίστοιχα, παρουσιάζουν πρόωρη ανάφλεξη σε σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα των MArisamy et al. (60),(61) και (56), που παρουσιάζουν θερμοκρασία ανάφλεξης κοντά στους 270°C.

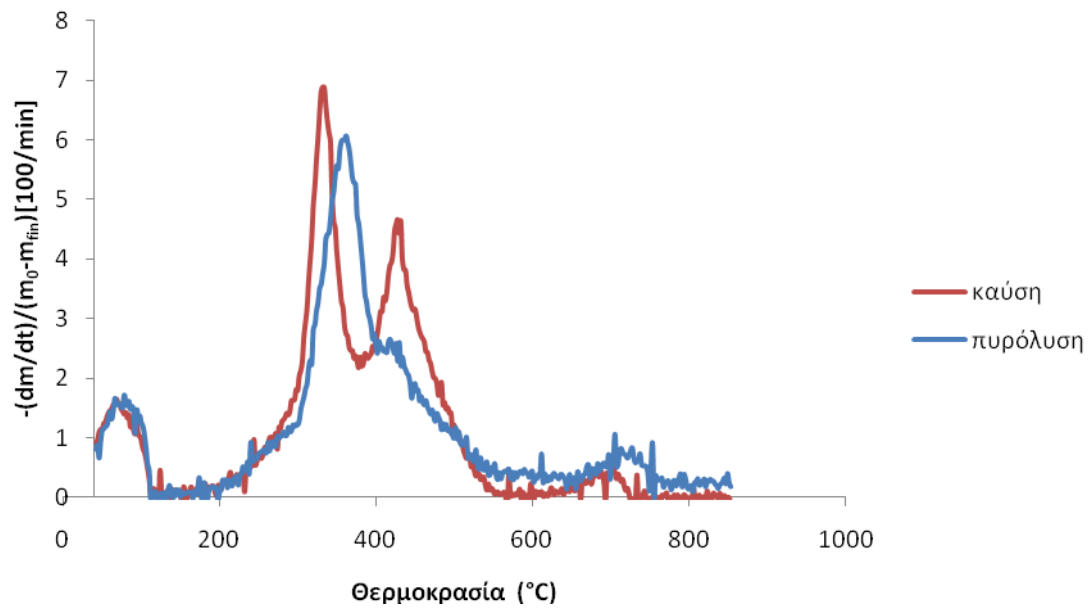
Υπολογισμός σημείου ανάφλεξης από σύγκριση καμπυλών καύσης και πυρόλυσης

Τα προφίλ DTG πυρόλυσης των δειγμάτων βιομάζας φαίνονται στα Διαγράμματα 4.8 - 4.12.

Στο Διάγραμμα 4.8 παρατηρείται η αιχμή πριν τους 100°C όπως και στο DTG της καύσης των αγροτικών υπολειμμάτων. Στο θερμοκρασιακό εύρος των 200-400°C συντελείται η κύρια αποπτητικοποίηση. Στο αριστερό μέρος της καμπύλης φαίνεται ένας ελαφρά σχηματισμένος 'ώμος' που οφείλεται στη διάσπαση της ημικυτταρίνης, ενώ η κύρια αιχμή είναι η διάσπαση της κυτταρίνης. Η επίπεδη 'ουρά' απεικονίζει τη διάσπαση της λιγνίνης, η οποία αποσυντίθεται αργά σε μία ευρεία περιοχή υψηλών θερμοκρασιών. Τα δασικά υπολείμματα (Διάγραμμα 4.9) αποπτητικοποιούνται στις θερμοκρασίες 300-500°C δίνοντας μία έντονη κορυφή στους 400°C ακολουθούμενη από 'ουρά' η οποία, όπως και στο διάγραμμα της καύσης, έχει μία μικρή ακμή. Στο Διάγραμμα 4.10 αποτυπώνεται η πυρόλυση των αγροτοβιομηχανικών υπολειμμάτων. Η αντίδραση ξεκινά στους 200°C και ολοκληρώνεται στους 500°C. Η έντονη ακμή ακολουθείται από επίπεδη 'ουρά'. Τα δημοτικά απόβλητα (Διάγραμμα 4.11) δίνουν δύο ακμές στοιχείο που υποδηλώνει ετερογένεια στο υλικό και 'ουρά' με κορυφή, πιθανόν οφειλόμενη στη διάσπαση των ανθρακικών ορυκτών (62). Στο Διάγραμμα 4.12 η αποπτητικοποίηση λαμβάνει χώρα μεταξύ 300-400°C δίνοντας έντονη κορυφή. Διακριτός είναι ο 'ώμος' στα αριστερά που οφείλεται στην ημικυτταρίνη. Στο Διάγραμμα 4.13 παρουσιάζεται το προφίλ πυρόλυσης του δείγματος λιγνίτη. Αρχικά μία έντονη αιχμή οφείλεται στην έκλυση της υγρασίας από το δείγμα. Ο λιγνίτης φαίνεται να είναι αρκετά λιγότερο αντιδραστικός σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα επειδή δεν παρουσιάζει έντονη ακμή.

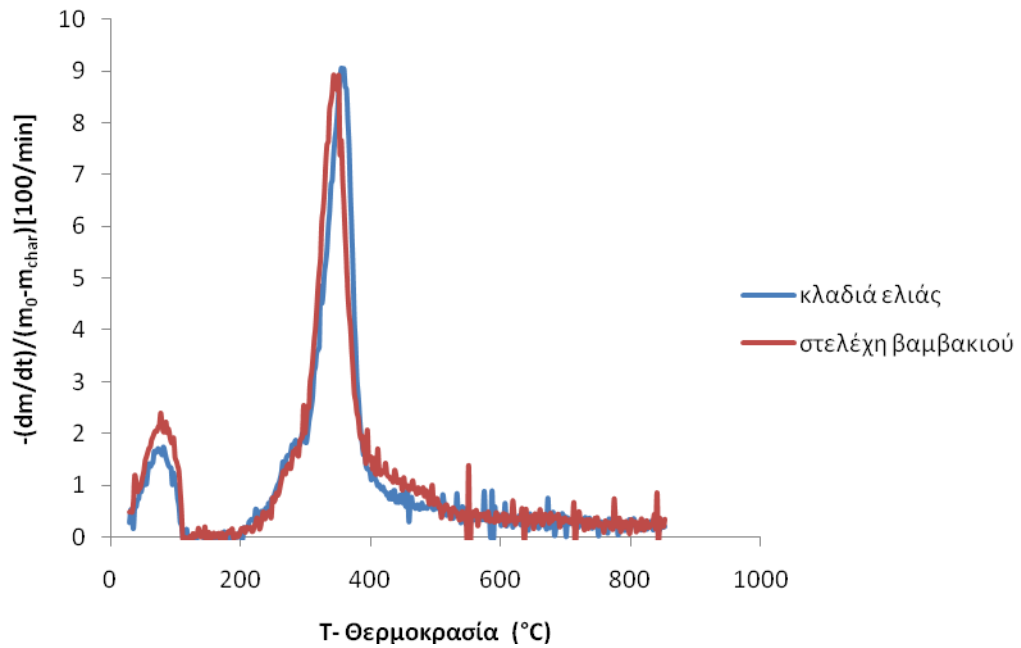
Στο παρακάτω Διάγραμμα 4.7 παραθέτονται ενδεικτικά οι καμπύλες καύσης και πυρόλυσης για το δείγμα δασικών υπολειμμάτων. Παρατηρείται ότι οι διαδικασίες της καύσης και της πυρόλυσης ξεκινούν στους 200 °C και ολοκληρώνονται στους 600 °C, ενώ ακολουθεί και ένας 'ώμος' στην καμπύλη της πυρόλυσης ο οποίος στην περίπτωση της καύσης είναι σχηματισμένη ακμή και ο οποίος οφείλεται πιθανότατα στη διάσπαση της ημικυτταρίνης. Επίπεδη ουρά με μία μικρή διαταραχή παρουσιάζεται και στις δύο διαδικασίες και οφείλεται στη διάσπαση των ανθρακικών ορυκτών (53).

Καύση-Πυρόλυση πευκοβελόνων



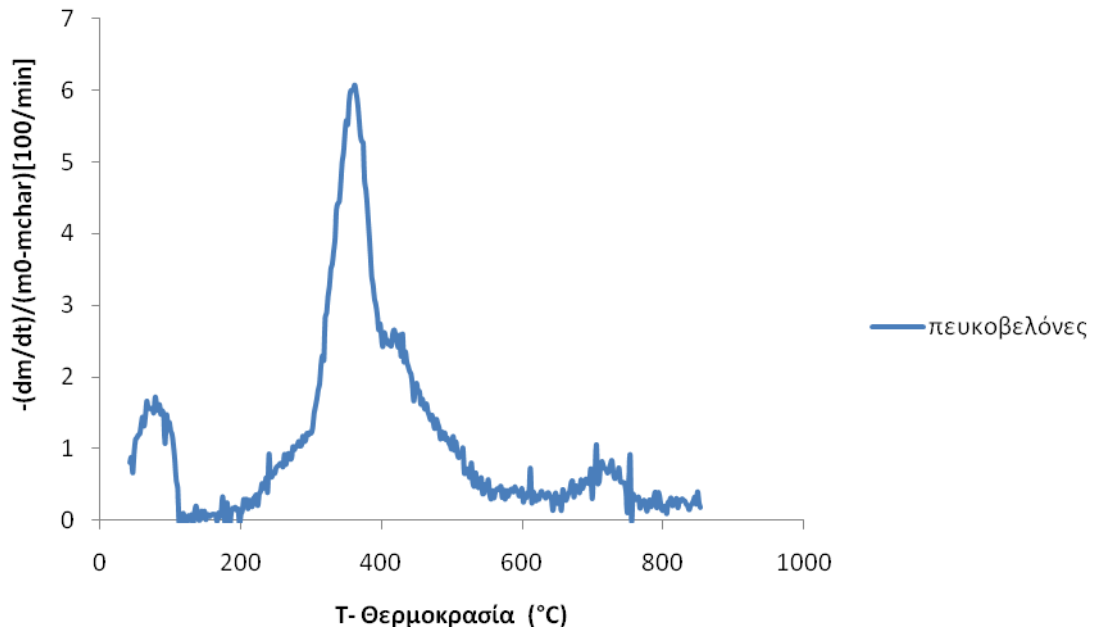
Διάγραμμα 4.7– DTG πυρόλυσης και καύσης πευκοβελόνων

Αγροτικά υπολείμματα



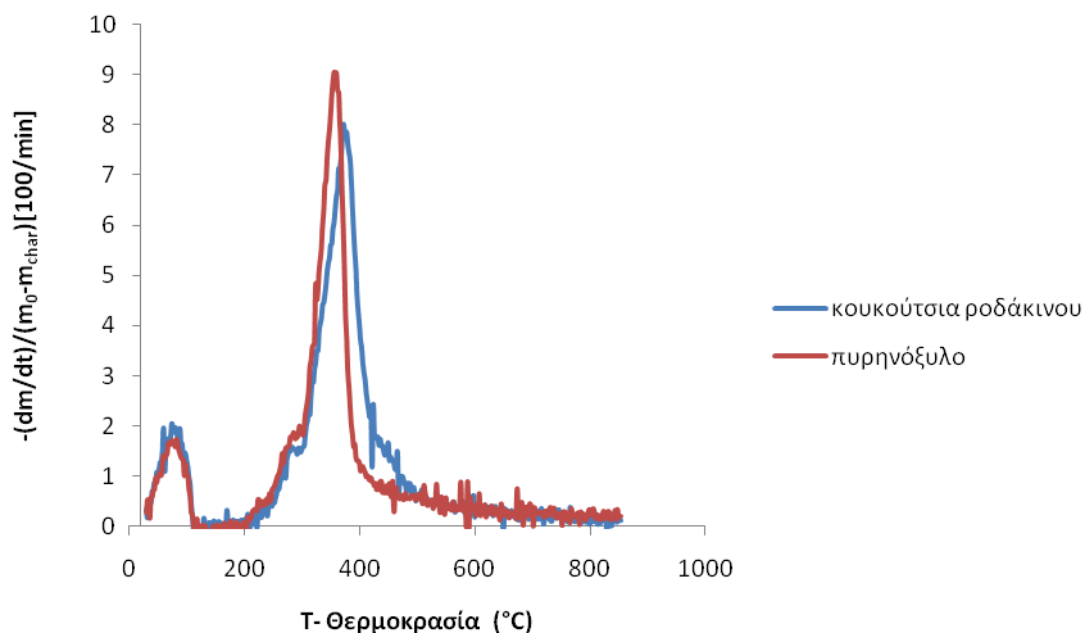
Διάγραμμα 4.8 – DTG πυρόλυσης αγροτικών υπολειμμάτων

Δασικά υπολείμματα



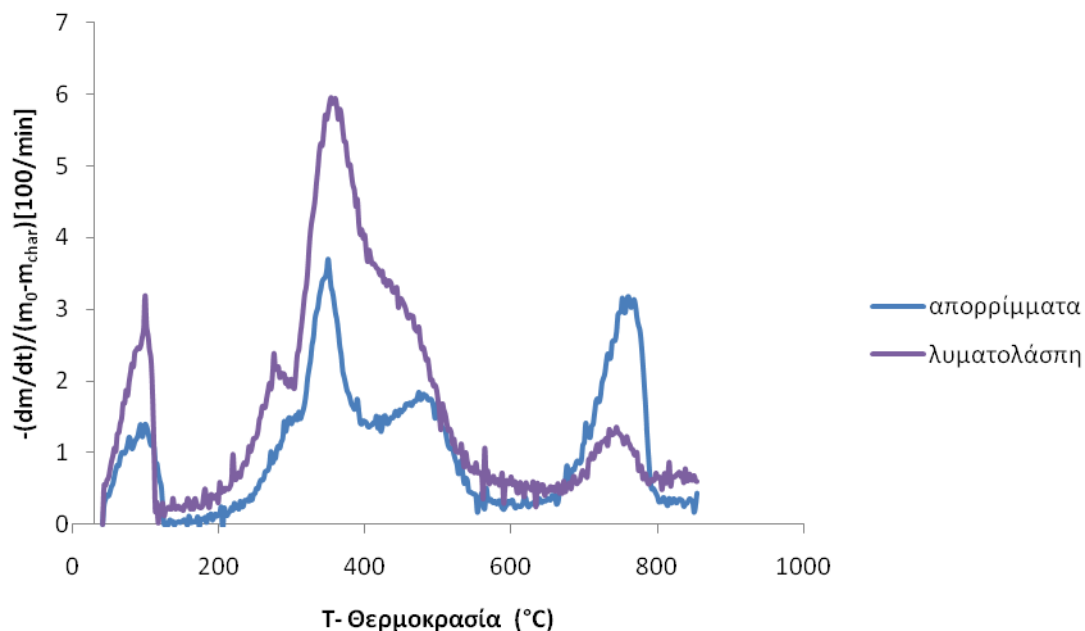
Διάγραμμα 4.9 – DTG πυρόλυσης δασικών υπολειμμάτων

Αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα



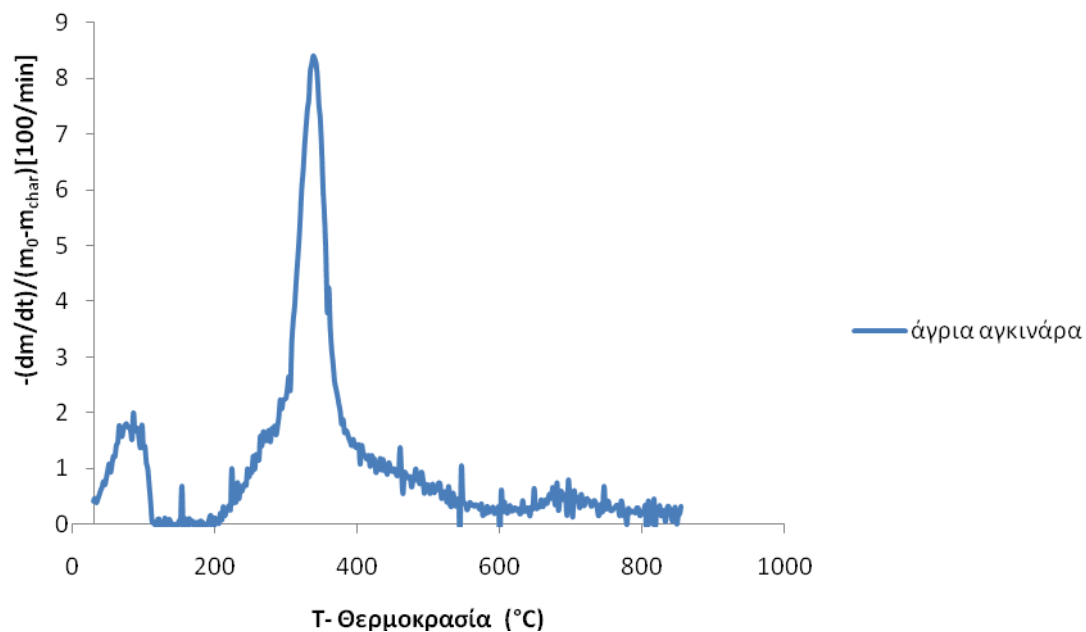
Διάγραμμα 4.10 – DTG πυρόλυσης αγροτοβιομηχανικών υπολειμμάτων

Δημοτικά απόβλητα



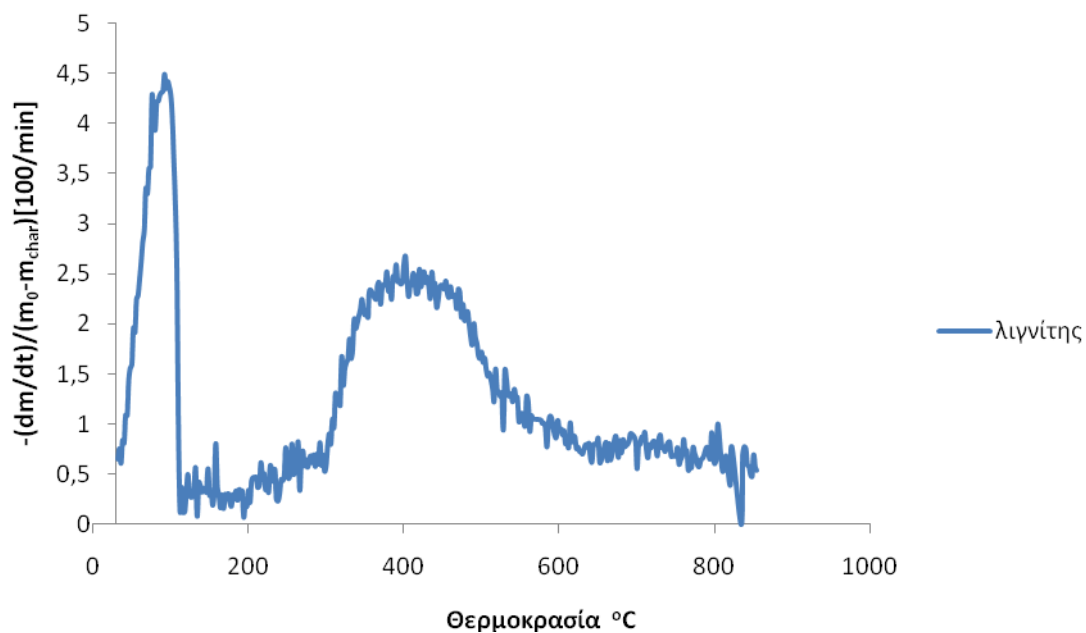
Διάγραμμα 4.11 – DTG πυρόλυσης δημοτικών αποβλήτων

Ενεργειακή καλλιέργεια



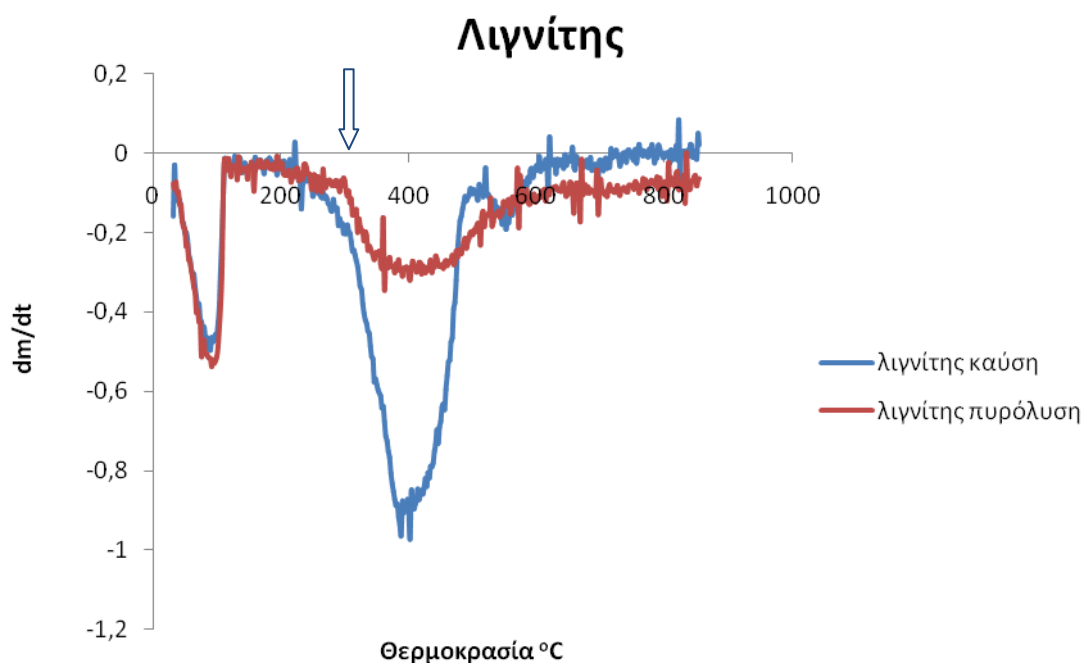
Διάγραμμα 4.12– DTG πυρόλυσης ενεργειακών καλλιεργειών

Λιγνίτης

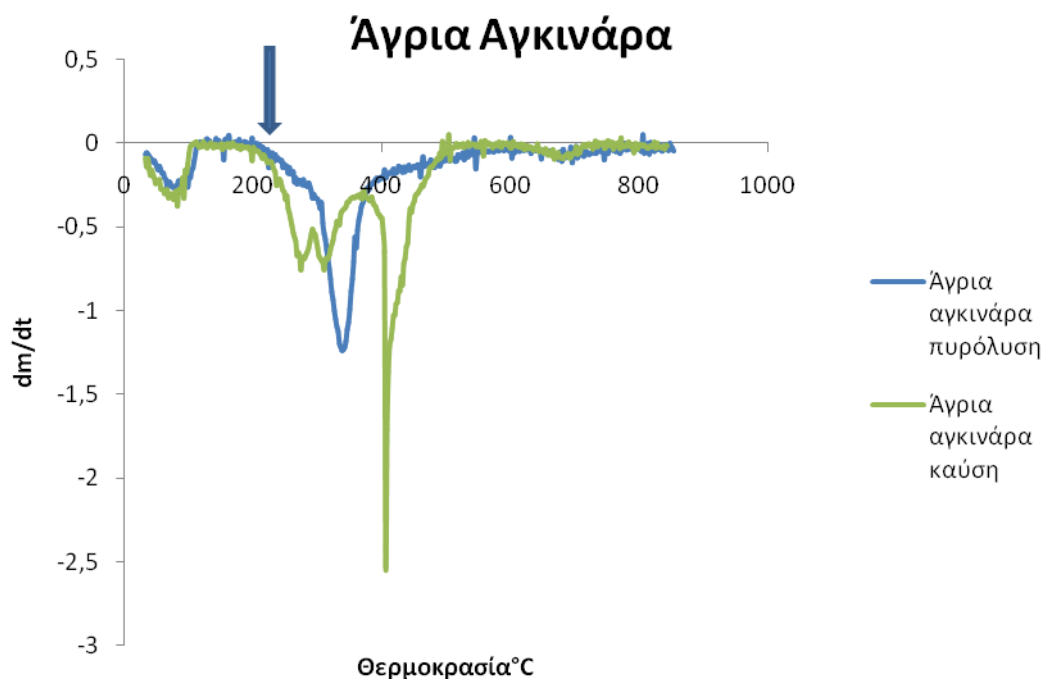


Διάγραμμα 4.13 – DTG πυρόλυσης λιγνίτη

Η θερμοκρασία του σημείου ανάφλεξης προσδιορίστηκε από τα διαγράμματα DTG και αντιστοιχεί στη θερμοκρασία όπου οι καμπύλες καύσης και πυρόλυσης αρχίζουν να έχουν διαφορετική κλίση, όπως φαίνεται και στα Διαγράμματα 4.14 και 4.15.



Διάγραμμα 4.14 – Παράδειγμα προσδιορισμού σημείου ανάφλεξης σε λιγνίτη



Διάγραμμα 4.15 – Παράδειγμα προσδιορισμού σημείου ανάφλεξης σε βιομάζα

Η μέθοδος προσδιορισμού του σημείου ανάφλεξης από το διάγραμμα ρυθμού απώλειας μάζας (DTG)-θερμοκρασίας, της πυρόλυσης και καύσης κάθε υλικού θεωρήθηκε λιγότερο ακριβής από τη μέθοδο των εφαπτομένων και για αυτό τον λόγο τα τελικά αποτελέσματα προέρχονται από τη μέθοδο των εφαπτομένων. Παρ' όλα αυτά, η θερμοκρασία ανάφλεξης του κάθε δείγματος υπολογίστηκε με τις δύο μεθόδους που προαναφέρθηκαν για λόγους σύγκρισης. Ακόμη, από την πυρόλυση των δειγμάτων προσδιορίστηκαν και άλλα στοιχεία για την καλύτερη μελέτη και κατανόηση των ιδιοτήτων των δειγμάτων.

Στον Πίνακα 4.8 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες ανάφλεξης, όπως αυτές υπολογίστηκαν και από τις δύο προαναφερθείσες μεθόδους για λόγους σύγκρισης.

Πίνακας 4.8 – Θερμοκρασίες ανάφλεξης αρχικών δειγμάτων με τις δυο διαφορετικές μεθόδους

Δείγμα	T _i με μέθοδο εφαπτομένων (°C)	T _i με μέθοδο πυρόλυσης (°C)	Διαφορά (%)
Κουκ. Ροδάκινου(KP)	251	248	-1,2
Άγρια αγκινάρα(AA)	256	242	-5,5
Πευκοβερόνες(ΠΒ)	270	275	+1,9
Πυρηνόξυλο(ΠΞ)	248	231	-6,9
Κλαδιά ελιάς(ΚΕ)	249	245	-1,6
Στελ. Βαμβακιού(ΣΒ)	258	251	-2,7
Απορρίμματα(ΑΠ)	220	223	+1,4
Λυματολάσπη(ΛΛ)	236	200	-15,3
Λιγνίτης Καρδιάς(ΛΚ)	273	274	+0,4

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.8 οι θερμοκρασίες ανάφλεξης, όπως υπολογίστηκαν από τις δύο διαφορετικές μεθόδους, ομοιάζουν αρκετά με εξαίρεση το δείγμα της λυματολάσπης το οποίο παρουσιάζει μία διαφορά 36°C. Η μέθοδος προσδιορισμού της θερμοκρασίας ανάφλεξης από τα διαγράμματα της πυρόλυσης είναι λιγότερο ακριβής μέθοδος οπότε υπ' όψιν μας λαμβάνουμε το αποτέλεσμα της μεθόδου εφαπτομένων.

Στον Πίνακα 4.9 παραθέτονται τα δεδομένα πυρόλυσης των αρχικών δειγμάτων, όπου το T_P αντιστοιχεί στη θερμοκρασία έναρξης της πυρόλυσης.

Πίνακας 4.9 – Δεδομένα πυρόλυσης αρχικών δειγμάτων

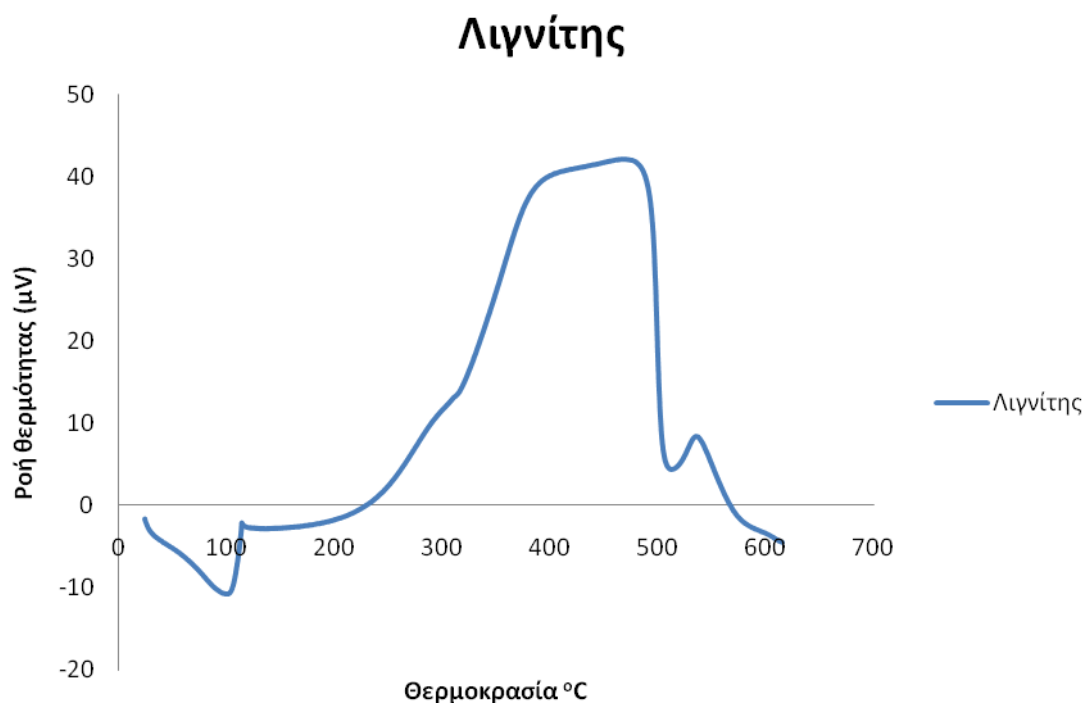
Δείγμα	Υγρασία (%)	Πτητικά (επί ξηρού%)	T_P (°C)
Κουκ. Ροδάκινου(KP)	8,5	74,6	201
Άγρια αγκινάρα(AA)	8,3	72,6	197
Πευκοβελόνες(ΠΒ)	7,9	71,5	198
Πυρηνόξυλο(ΠΞ)	6,8	70,1	195
Κλαδιά ελιάς(ΚΕ)	7,7	77,9	197
Στελ. Βαμβακιού(ΣΒ)	9,8	72,0	170
Απορρίμματα(ΑΠ)	5,0	55,5	178
Λυματολάσπη(ΛΛ)	7,0	57,6	199
Λιγνίτης Καρδιάς(ΛΚ)	15,3	53,1	186

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.9 πιο γρήγορα πυρολύονται οι πευκοβελόνες και αμέσως μετά τα αγροτικά υπολείμματα και τα δημοτικά απόβλητα. Τα αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα όπως και η ενεργειακή καλλιέργεια πυρολύονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι θερμοκρασίες πυρόλυσης κυμαίνονται ανάμεσα στους 178°C και 210°C. Η θερμοκρασία ανάφλεξης του λιγνίτη προσδιορίστηκε στους 186°C.

Διαφορική Θερμική Ανάλυση (Differential Thermal Analysis-DTA)

Τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης μπορούν να επαληθευτούν και με σύγκριση των DTG διαγραμμάτων με αυτά της θερμικής ανάλυσης (διαγράμματα DTA). Τα δείγματα που επιλέχθηκαν είναι ο λιγνίτης, η άγρια αγκινάρα, οι πευκοβελόνες, η λυματολάσπη και τα απορρίμματα και τα μείγματα αγκινάρας και απορριμμάτων με λιγνίτη, σε αναλογία 30:70.

Αρχικά, εξετάζοντας τη λυματολάσπη, και στα δύο διαγράμματα, φαίνεται ότι η αντίδραση ξεκινά μετά τους 200 °C και παρουσιάζονται δύο μικρές αιχμές κοντά στους 300°C και μία μεγάλη κορυφή στου 400- 500 °C. Στα διαγράμματα DTA οι αιχμές που βρίσκονται στο θετικό άξονα συμβολίζουν εξώθερμες αντιδράσεις, άρα στους 400-500°C βλέπουμε έντονη προσφορά θερμότητας. Στην άγρια αγκινάρα παρουσιάζονται οι παραπάνω κορυφές με έντονη ροή θερμότητας στους 400-500°C. Στα απορρίμματα αρχικά συναντάμε δύο μικρές αιχμές, όπου στο διάγραμμα DTA απεικονίζονται ελαφρά μειωμένες σε σχέση με το διάγραμμα DTG. Τέλος, στο διάγραμμα DTG εμφανίζονται δύο μεγάλες κορυφές, μία στους 300-400°C και η άλλη στους 400-500°C, που στο διάγραμμα DTA φαίνονται αρκετά μικρότερες, οφειλόμενες σε εξώθερμες αντιδράσεις σχετικά χαμηλής έντασης.

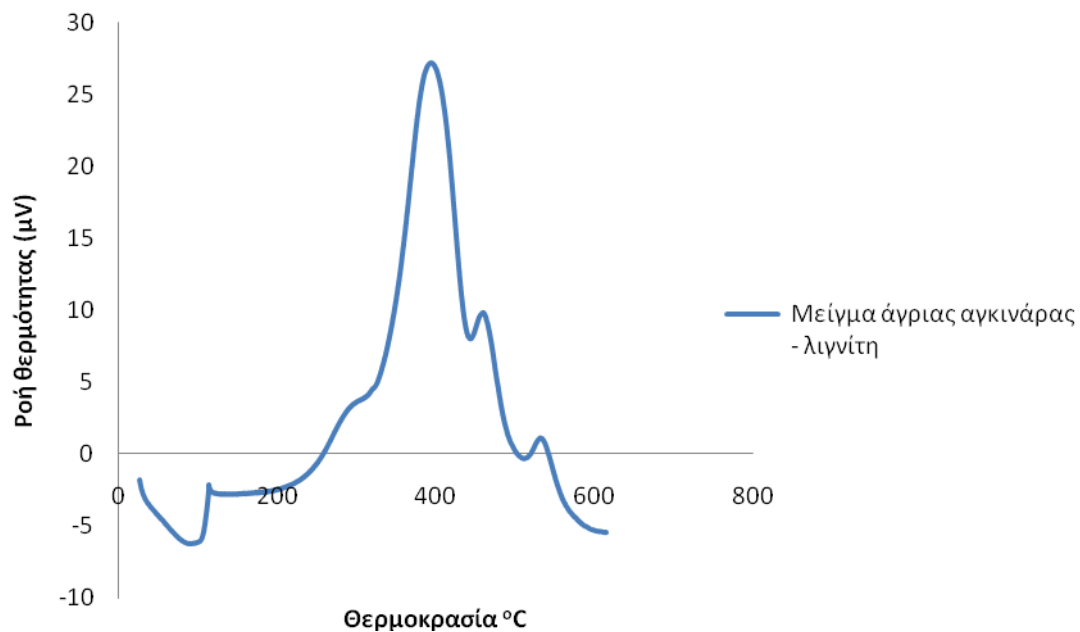


Διάγραμμα 4.16 – DTA λιγνίτη



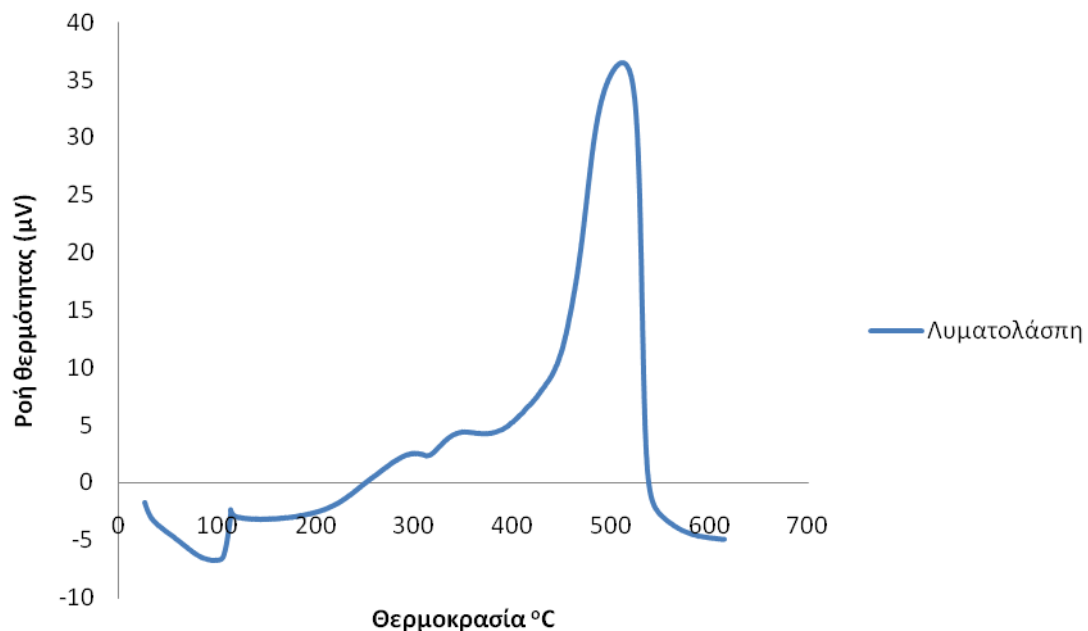
Διάγραμμα 4.17 – DTA άγριας αγκινάρας

Μείγμα λιγνίτη-άγριας αγκινάρας (30%)

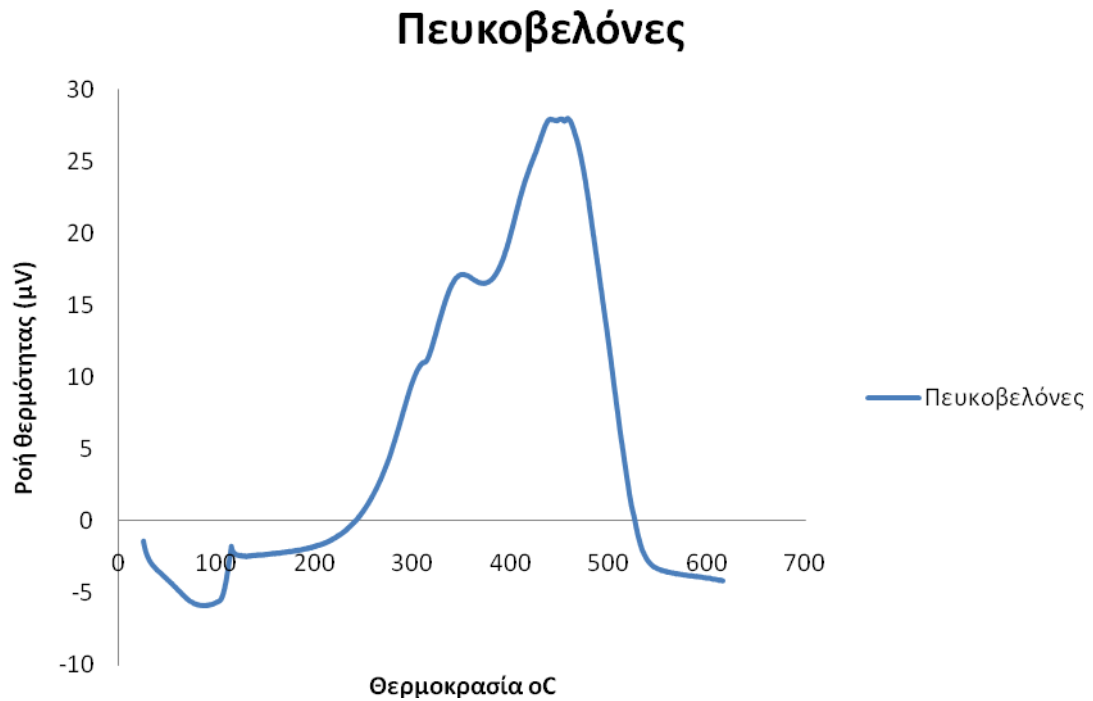


Διάγραμμα 4.18 – DTA μείγματος άγριας αγκινάρας – λιγνίτη

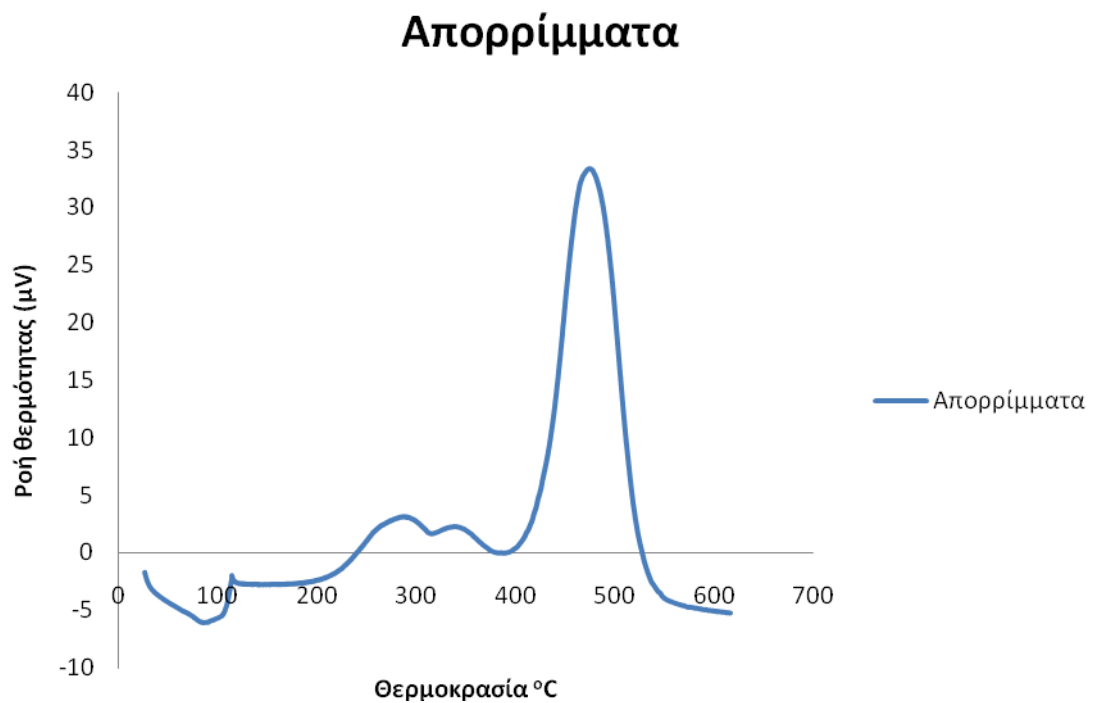
Λυματολάσπη



Διάγραμμα 4.19 – DTA λυματολάσπη

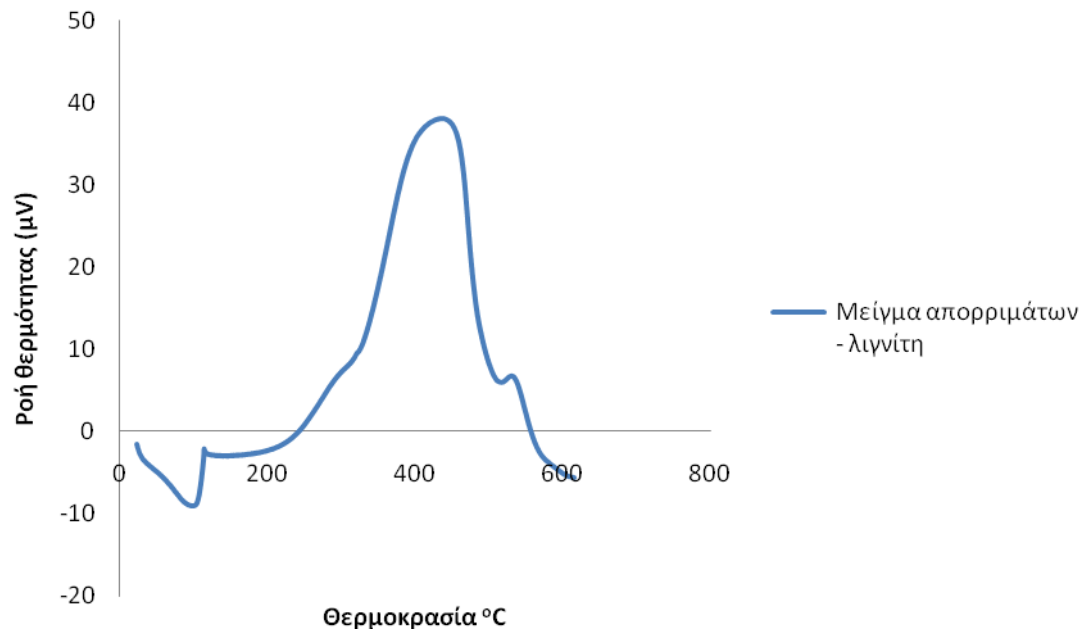


Διάγραμμα 4.20 – DTA πευκοβελόνες



Διάγραμμα 4.21 – DTA απορρίμματα

Μείγμα λιγνίτη-απορριμάτων (30%)



Διάγραμμα 4.22 – DTA μείγματος απορριμμάτων - λιγνίτη

4.3 Χαρακτηριστικά Καύσης και Πυρόλυσης των Μιγμάτων Βιομάζας - Λιγνίτη μέσω Θερμικής Ανάλυσης

Καύση

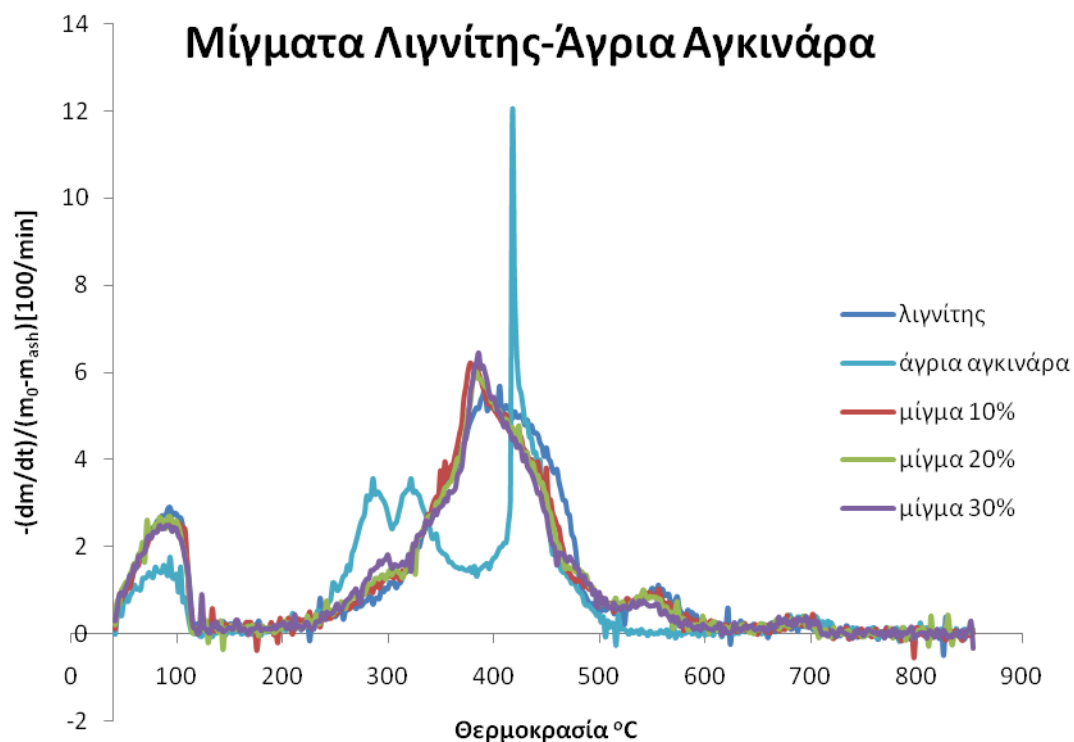
Στα Διαγράμματα 4.23-4.25 φαίνονται τα προφίλ DTG καύσης των μιγμάτων βιομάζας με λιγνίτη. Εκτελέστηκαν πειράματα με τρία διαφορετικά ποσοστά βιομάζας (10,20,30%) σε λιγνίτη, για να διερευνηθεί η επίδραση τους στην καύση του υλικού.

Πιο αναλυτικά, στο Διάγραμμα 4.23 φαίνεται η καύση του μίγματος άγριας αγκινάρας-λιγνίτη. Τα τρία μίγματα δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ τους και το προφίλ τους ομοιάζει με αυτό του λιγνίτη. Η αντίδραση ξεκινά στους 200°C και ολοκληρώνεται στους 500°C. Οι καμπύλες στην περιοχή του μέγιστου φαίνονται μετατοπισμένες αριστερά, σε σχέση με τον λιγνίτη επειδή, η θερμική διάσπαση της άγριας αγκινάρας ξεκινά σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

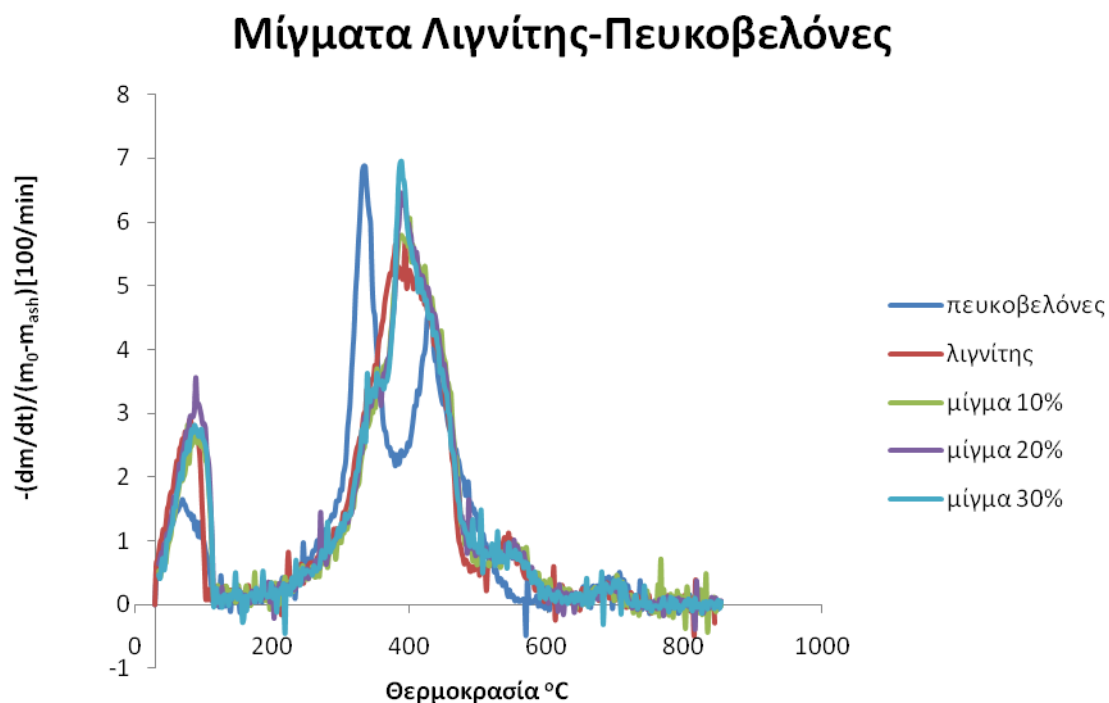
Στο Διάγραμμα 4.24, στα μίγματα πευκοβελόνων-λιγνίτη, φαίνεται ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό σε βιομάζα τόσο οι καμπύλες τείνουν να ομοιάζουν με το προφίλ της βιομάζας. Ακόμα παρατηρείται ότι με αύξηση του ποσοστού της βιομάζας αυξάνεται η αντιδραστικότητα του μίγματος. Έτσι, το μίγμα με 30% βιομάζα έχει την υψηλότερη κορυφή, ακολουθεί το μίγμα με 20% πευκοβελόνες και τέλος το μίγμα με 10% πευκοβελόνες. Παρ' όλα αυτά, όλα τα μίγματα είναι περισσότερο αντιδραστικά από τον λιγνίτη.

Τα μίγματα απορριμμάτων-λιγνίτη φαίνονται στο Διάγραμμα 4.25. Δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφορές στην αντιδραστικότητα των υλικών με την προσθήκη της βιομάζας. Η αντίδραση ξεκινά στους 200°C και ολοκληρώνεται στους 600°C. Οι κορυφές των μιγμάτων ταυτίζονται με αυτές του λιγνίτη.

Στους Πίνακες 4.10-4.12 που ακολουθούν παραθέτονται τα δεδομένα της καύσης των μιγμάτων λιγνίτη με άγρια αγκινάρα, πευκοβελόνα και απορρίμματα. Από τη μίξη του λιγνίτη με την άγρια αγκινάρα και τις πευκοβελόνες φαίνεται ότι τα χαρακτηριστικά καύσης των μιγμάτων είμαι βελτιωμένα, σε σχέση με αυτά του λιγνίτη επειδή, όπως παρατηρείται και στους πίνακες, η θερμοκρασία πλήρους καύσης για τα μείγματα, αν και βρίσκεται αρκετά κοντά σε αυτή του λιγνίτη, είναι μειωμένη. Παρ' όλα αυτά δεν παρατηρείται απόλυτα γραμμική σχέση ανάμεσα στη μεταβολή των παραμέτρων και στο ποσοστό βιομάζας στα μείγματα.

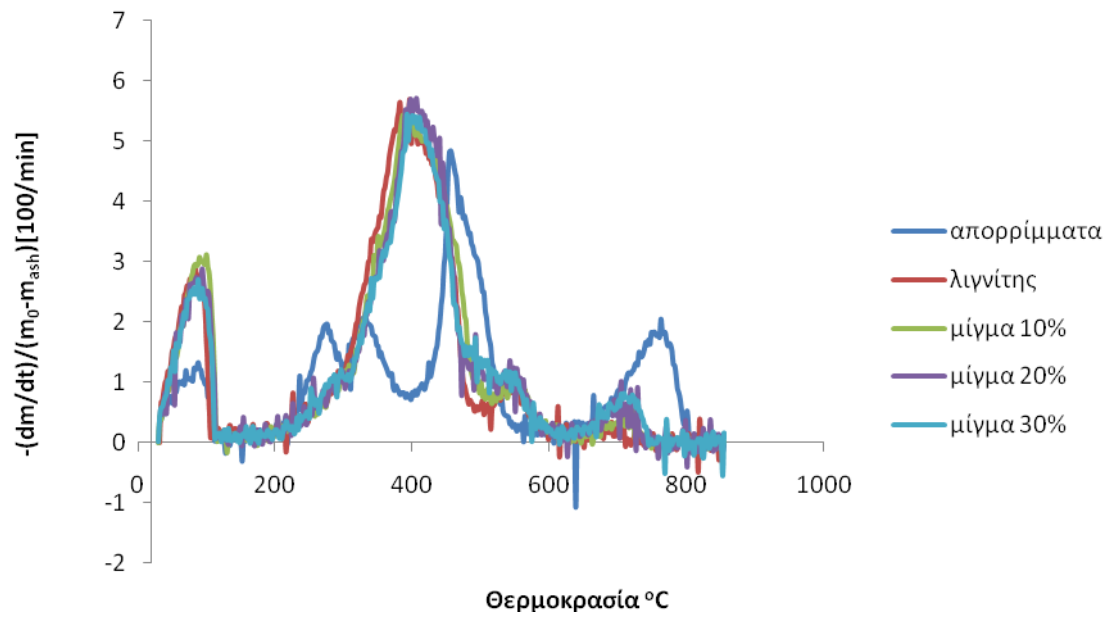


Διάγραμμα 4.23 – Σύγκριση DTG καύσης μιγμάτων λιγνίτη - άγριας αγκινάρας



Διάγραμμα 4.24 – Σύγκριση DTG καύσης μιγμάτων λιγνίτη - πευκοβελόνες

Μίγματα Λιγνίτης-Απορρίμματα



Διάγραμμα 4.25 – Σύγκριση DTG καύσης μιγμάτων λιγνίτη- απορρίμματα

Πίνακας 4.10 – Δεδομένα καύσης μιγμάτων Λιγνίτη Καρδιάς - Άγριας αγκινάρας

Δείγμα	Τέφρα (επί ξηρού%)	R _{max} (10 ² /min)	t _{max} (min)	R _{av} (10 ² /min)	T _f (°C)	t _f (min)
Λιγνίτης Καρδιάς(ΛΚ)	12,6	4,2	77,3	1,8	739	106,8
Άγρια αγκινάρα(ΑΑ)	8,2	11,0	74,4	1,9	525	82,6
ΛΚ/ΑΑ 90:10	12,6	6,0	73,5	1,8	709	99,3
ΛΚ/ΑΑ 80:20	12,4	6,0	81,3	1,8	707	97,9
ΛΚ/ΑΑ 70:30	12,1	6,3	73,8	1,8	709	100,1

Πίνακας 4.11– Δεδομένα καύσης μιγμάτων Λιγνίτη Καρδιάς – Πευκοβελόνων

Δείγμα	Τέφρα (επί ξηρού%)	R _{max} (10 ² /min)	t _{max} (min)	R _{av} (10 ² /min)	T _f (°C)	t _f (min)
Λιγνίτης Καρδιάς(ΛΚ)	12,6	4,2	77,3	1,8	739	106,8
Πευκοβελόνες(ΠΒ)	9,3	6,8	74,2	1,9	569	97,8
ΛΚ/ΠΒ 90:10	12,5	5,9	75,4	1,8	730	106,2
ΛΚ/ΠΒ 80:20	12,0	6,5	74,4	1,8	726	106,1
ΛΚ/ΠΒ 70:30	11,5	6,9	73,8	1,8	723	104,0

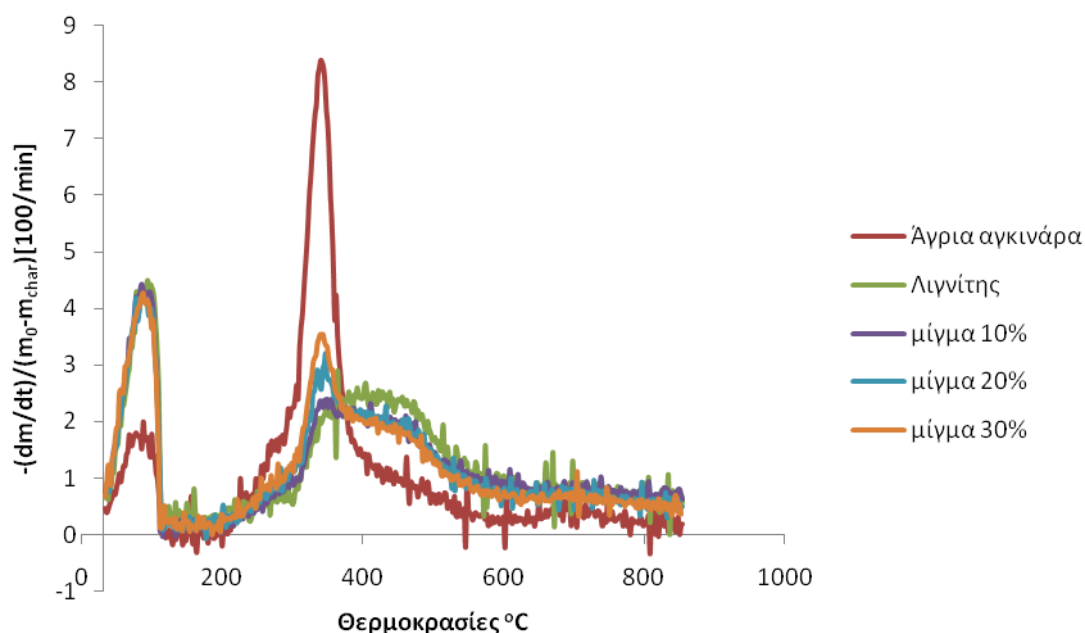
Πίνακας 4.12 – Δεδομένα καύσης μιγμάτων Λιγνίτη Καρδιάς – Απορριμμάτων

Δείγμα	Τέφρα (επί ξηρού%)	R _{max} (10 ² /min)	t _{max} (min)	R _{av} (10 ² /min)	T _f (°C)	t _f (min)
Λιγνίτης Καρδιάς(ΛΚ)	12,6	4,2	77,3	1,8	739	106,8
Απορρίμματα(ΑΠ)	39,5	4,9	88,1	1,2	590	101,6
ΛΚ/ΑΠ 90:10	18,0	5,5	57,1	1,2	625	111,1
ΛΚ/ΑΠ 80:20	20,4	5,8	57,5	1,3	612	103,4
ΛΚ/ΑΠ 70:30	22,8	5,6	58,1	1,2	610	100,5

Πυρόλυση

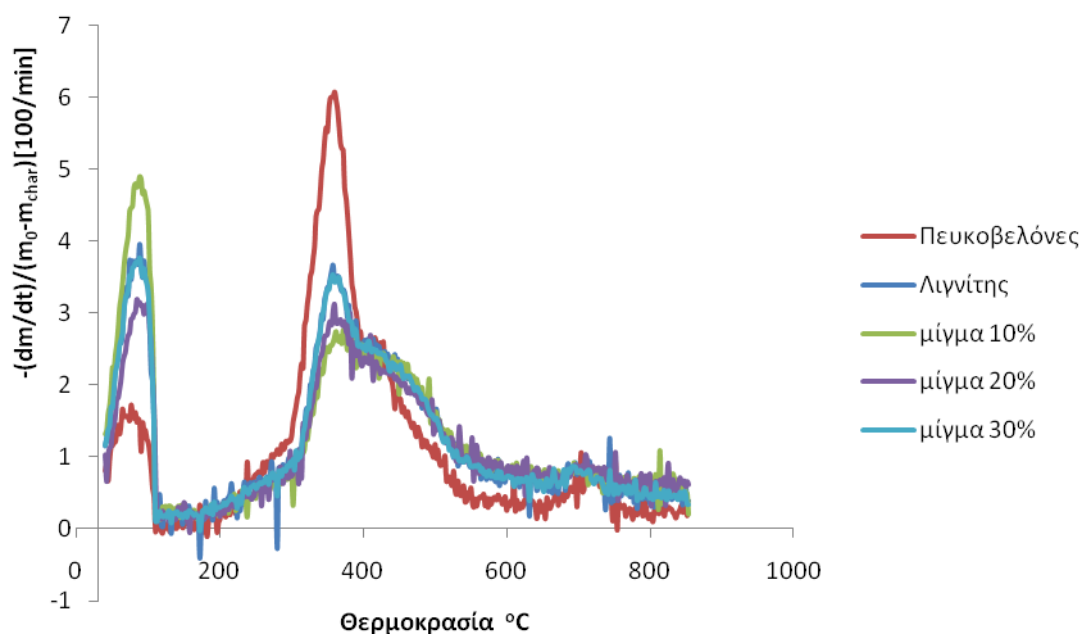
Τα DTG της πυρόλυσης επαληθεύουν τα DTG καύσης και τα αποτελέσματα που εξήχθησαν παραπάνω.

Μίγματα Λιγνίτης - Άγρια αγκινάρα



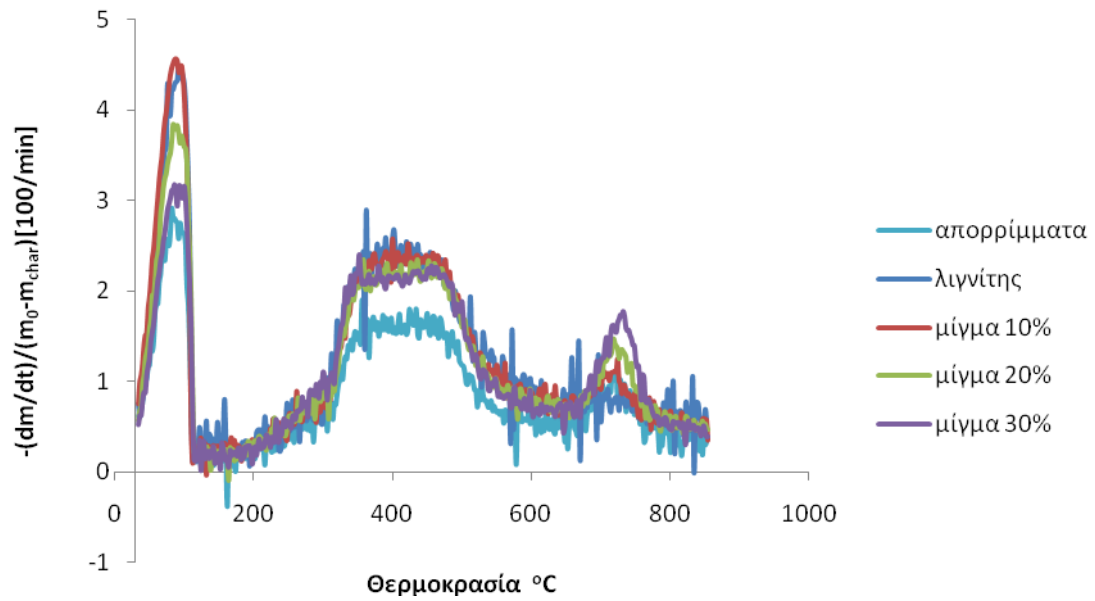
Διάγραμμα 4.26 – Σύγκριση DTG πυρόλυσης μιγμάτων λιγνίτη- άγριας Αγκινάρας

Μίγματα Λιγνίτης - Πευκοβελόνες



Διάγραμμα 4.27 – Σύγκριση DTG πυρόλυσης μιγμάτων λιγνίτη- πευκοβελόνες

Μίγματα Λιγνίτης - Απορρίμματα



Διάγραμμα 4.28 – Σύγκριση DTG πυρόλυσης μιγμάτων λιγνίτη- απορρίμματα

Πίνακας 4.13 – Δεδομένα πυρόλυσης μιγμάτων Λιγνίτη Καρδιάς - Άγριας αγκινάρας (% επί ξηρού)

Δείγμα	Υγρασία	Πτητικά	T _p (°C)
Λιγνίτης	15,3	53,3	186
Άγρια αγκινάρα	8,3	72,6	197
ΛΚ/ΑΑ 90:10	15,7	55,2	187
ΛΚ/ΑΑ 80:20	14,1	57,2	190
ΛΚ/ΑΑ 70:30	15,3	59,1	195

Πίνακας 4.14– Δεδομένα πυρόλυσης μιγμάτων Λιγνίτη Καρδιάς - Πευκοβελόνων (% επί ξηρού)

Δείγμα	Υγρασία	Πτητικά	T _p (°C)
Λιγνίτης	15,3	53,3	186
Πευκοβελόνες	7,9	71,5	196
ΛΚ/ΠΒ 90:10	16,6	56,6	188
ΛΚ/ΠΒ 80:20	12,4	58,5	192
ΛΚ/ΠΒ 70:30	14,9	59,0	194

Πίνακας 4.15 – Δεδομένα πυρόλυσης μιγμάτων Λιγνίτη Καρδιάς - Απορριμμάτων (% επί ξηρού)

Δείγμα	Υγρασία	Πτητικά	T _p (°C)
Λιγνίτης	15,3	53,3	186
Απορρίμματα	5,0	55,5	178
ΛΚ/ΑΠ 90:10	15,7	53,5	182
ΛΚ/ΑΠ 80:20	12,9	53,7	180
ΛΚ/ΑΠ 70:30	11,5	54,0	179

Στους Πίνακες 4.16-4.18 παρουσιάζονται οι δείκτες ανάφλεξης και καύσης και οι θερμοκρασίες ανάφλεξης των μιγμάτων. Στα μίγματα λιγνίτη με απορρίμματα παρατηρείται ότι οι θερμοκρασίες ανάφλεξης τους βρίσκονται στα όρια που ορίζουν τα δύο αρχικά δείγματα. Ο χρόνος κατά τον οποίο η ανάφλεξη λαμβάνει χώρα φαίνεται να μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού βιομάζας στο μείγμα. Οι θερμοκρασίες ανάφλεξης ομοιάζουν με αυτή του λιγνίτη. Ο Πίνακας 4.17 αναφέρεται στα μείγματα λιγνίτη με άγρια αγκινάρα τα οποία παρατηρείται ότι αναφλέγονται ξεχωριστά διατηρώντας τη θερμοκρασία ανάφλεξής τους. Στον Πίνακα 4.18 παρουσιάζονται τα δεδομένα για τα μείγματα λιγνίτη με πευκοβελόνες. Η διαφορά στη θερμοκρασία ανάφλεξης του λιγνίτη και της βιομάζας είναι πολύ μικρή (273°C και 270°C αντίστοιχα) και τα μείγματα κυμαίνονται σε αυτές τις τιμές.

Με την ανάμειξη του λιγνίτη με τα δείγματα βιομάζας παρατηρείται ότι οι ιδιότητες καύσης του λιγνίτη βελτιώνονται, με έντονη βελτίωση στην περίπτωση της άγριας αγκινάρας.

**Πίνακας 4.16 - Δείκτες καύσης και ανάφλεξης μιγμάτων Λιγνίτη Καρδιάς
- Απορρίμμάτων**

Δείγμα	S*10 ¹¹	D*10 ⁵	T _i (°C)	t _i (min)
Λιγνίτης Καρδιάς(ΛΚ)	1,3	1,0	273	54,1
Απορρίμματα(ΑΠ)	2,2	1,2	220	46,3
ΛΚ/ΑΠ 90:10	1,2	1,5	270	38,3
ΛΚ/ΑΠ 80:20	1,4	1,5	272	38,5
ΛΚ/ΑΠ 70:30	1,3	1,5	265	36,4

**Πίνακας 4.17 - Δείκτες καύσης και ανάφλεξης μιγμάτων Λιγνίτη Καρδιάς
- Άγριας αγκινάρας**

Δείγμα	S*10 ¹¹	D*10 ⁵	T _i (°C)	t _i (min)
Λιγνίτης Καρδιάς(ΛΚ)	1,3	1,0	273	54,1
Άγρια αγκινάρα(ΑΑ)	6,1	2,7	255	48,3
ΛΚ/ΑΑ 90:10	2,3	1,6	258	52,4
ΛΚ/ΑΑ 80:20	2,4	1,6	256	46,9
ΛΚ/ΑΑ 70:30	2,5	1,6	258	53,5

**Πίνακας 4.18 - Δείκτες καύσης και ανάφλεξης μιγμάτων Λιγνίτη Καρδιάς
- Πευκοβελόνων**

Δείγμα	S*10 ¹¹	D*10 ⁵	T _i (°C)	t _i (min)
Λιγνίτης Καρδιάς(ΛΚ)	1,3	1,0	273	54,1
Πευκοβελόνες(ΠΒ)	3,1	1,5	270	60,8
ΛΚ/ΠΒ 90:10	2,0	1,5	272	53,1
ΛΚ/ΠΒ 80:20	2,3	1,6	271	54,0
ΛΚ/ΠΒ 70:30	2,4	1,8	271	51,2

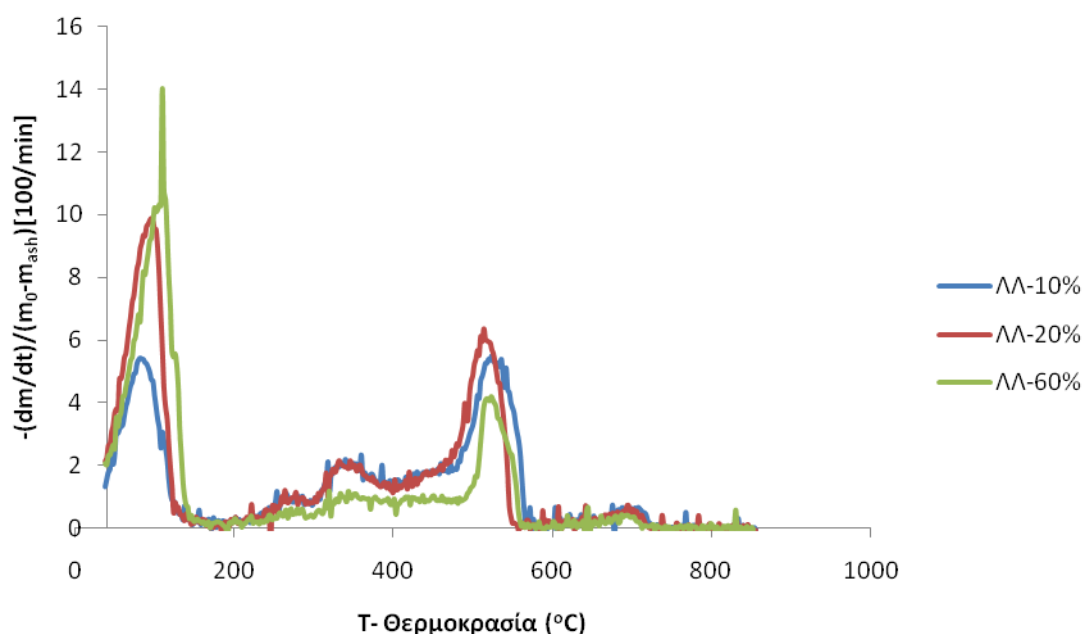
Μελέτες που έχουν γίνει στην συν-καύση βιομάζας με λιγνίτη παρουσιάζουν αποτελέσματα παρόμοια με τα παραπάνω, δηλαδή γενικά τα μείγματα ακολουθούν την συμπεριφορά των αρχικών δειγμάτων κατά την καύση. Οι Marisamy et al. (60) μελέτησαν την ανάφλεξη αστικών αποβλήτων με λιγνίτη και τα τελικά αποτελέσματα (252-290°C) ομοιάζουν με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας (265-272°C).

4.4 Επίδραση της Περιεκτικότητας της Βιομάζας σε Υγρασία στα Χαρακτηριστικά Καύσης

Για να προσδιοριστεί η επίδραση του ποσοστού της υγρασίας του υλικού στην καύση του, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε τρεις διαφορετικές υγρασίες με δείγμα τη λυματολάσπη. Το Διάγραμμα 4.29 απεικονίζει την καύση των τριών υλικών.

Όπως είναι λογικό, η αιχμή κοντά στους 100°C, που οφείλεται στην απώλεια της υγρασίας, είναι μεγαλύτερη για το υλικό με 60% υγρασία, στη συνέχεια για το υλικό με 20% και μικρότερη είναι η κορυφή του υλικού με τη λιγότερη υγρασία. Λιγότερο αντιδραστικό εμφανίζεται το υλικό με ποσοστό 60% υγρασία, όπως φαίνεται από την κορυφή στους 500°C. Η λυματολάσπη με περιεκτικότητα 10% και αυτή με περιεκτικότητα 20% υγρασία, δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές μεταξύ τους, όσον αφορά την αντιδραστικότητα τους.

Λυματολάσπη 10-20-60% υγρασία



Διάγραμμα 4.29 – DTG καύσης λυματολάσπης 10-20-30% υγρασία

Στον Πίνακα 4.19 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα δεδομένα για καύση δειγμάτων λυματολάσπης για τρία ποσοστά υγρασίας. Παρατηρούνται μικρές μεταβολές στις θερμοκρασίες πλήρους καύσης, στην περίπτωση όπου η λυματολάσπη περιείχε 20% και 60% υγρασία σε σχέση με το εντελώς ξηρανθέν αρχικό δείγμα που καίγεται πλήρως στη θερμοκρασία των 736°C.

Στον Πίνακα 4.20 παραθέτονται οι δείκτες καύσης (S) και ανάφλεξης (D), η θερμοκρασία ανάφλεξης και ο χρόνος που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία ανάφλεξης. Με αύξηση της υγρασίας παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας ανάφλεξης.

Πίνακας 4.19 – Δεδομένα καύσης λυματολάσπης για ποσοστά υγρασίας 10%,20% και 60%

Δείγμα	R_{max} ($10^2/min$)	t_{max} (min)	R_{av} ($10^2/min$)	T_f (°C)	t_f (min)
ΛΛ (10%)	4,1	94,8	1,3	736	118,3
ΛΛ (20%)	4,4	93	1,3	726	115,0
ΛΛ (60%)	2,7	94,9	0,8	727	115,2

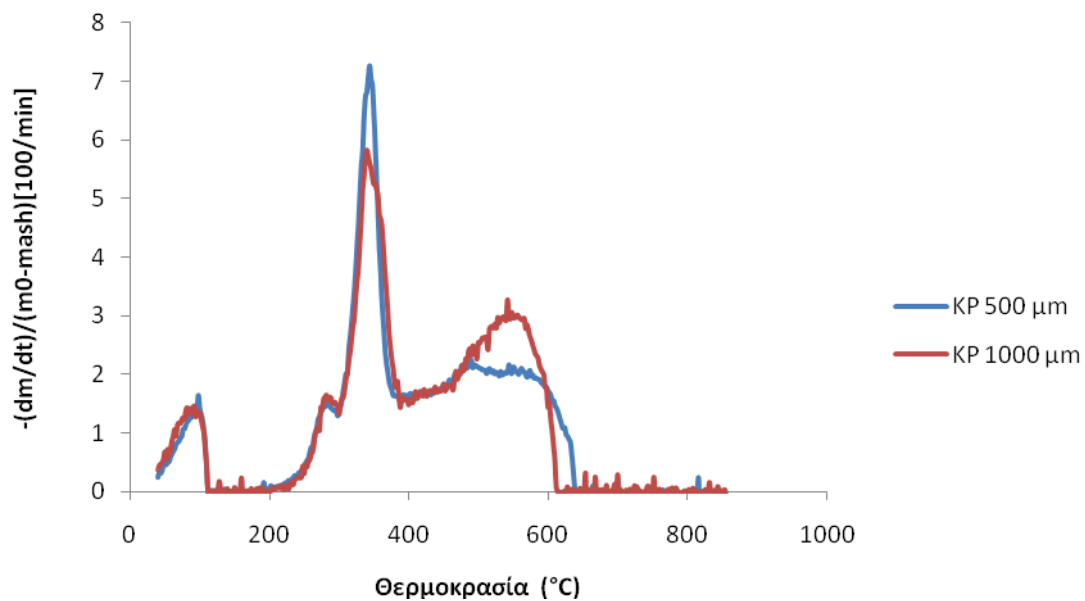
Πίνακας 4.20– Δείκτες καύσης και ανάφλεξης λυματολάσπης για ποσοστά υγρασίας 10%,20% και 60%

Δείγμα	$S \cdot 10^{11}$	$D \cdot 10^5$	T_i (°C)	t_i (min)
ΛΛ (10%)	1,3	0,8	238	52,1
ΛΛ (20%)	1,4	0,9	238	52,6
ΛΛ (60%)	0,5	0,5	240	52,7

4.5 Επίδραση του Μεγέθους των Σωματιδίων της Βιομάζας στα Χαρακτηριστικά Καύσης

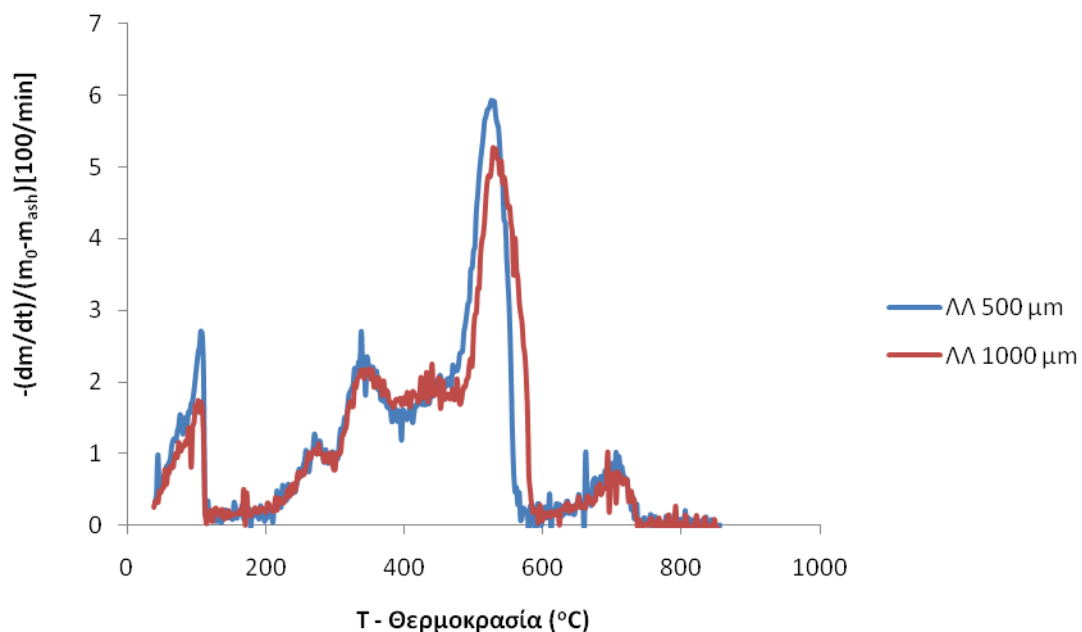
Προκειμένου να αναδειχθεί η επίδραση της κοκκομετρίας του υλικού στην καύση του, πραγματοποιήθηκαν πειράματα καύσης, με δείγματα βιομάζας, σε δύο κοκκομετρίες (500-1000 μm). Τα προφίλ DTG, των κουκουτσιών ροδάκινου και της λυματολάσπης, για κοκκομετρίες 500 και 1000 μm φαίνονται στα Διαγράμματα 4.30 και 4.31. Όπως φαίνεται τα υλικά με την κοκκομετρία των 500 μm είναι λίγο πιο αντιδραστικά και στις δύο περιπτώσεις. Παρόλα αυτά το μέγεθος των σωματιδίων, γραφικά, δεν έδειξε να επηρεάζει σημαντικά τη συμπεριφορά των υλικών.

Κουκούτσια ροδάκινου 500-1000μm



Διάγραμμα 4.30 – DTG καύσης κουκουτσιών ροδάκινου 500-1000μm

Λυματολάσπη 500-1000 μm



Διάγραμμα 4.31 – DTG καύσης λυματολάσπης 500-1000μm

Στον Πίνακα 4.21 παραθέτονται τα δεδομένα καύσης των δειγμάτων λυματολάσπης και κουκουτσιών ροδάκινου σε δύο διαφορετικές κοκκομετρίες. Ο χρόνος πλήρους καύσης παρατηρείται ότι αυξάνεται με αύξηση της κοκκομετρίας και στα δύο υλικά. Ακόμη, με αύξηση της κοκκομετρίας παρατηρείται μείωση στον ρυθμό καύσης στην περίπτωση του ροδάκινου αλλά και της λυματολάσπης. Το δείγμα της λυματολάσπης φαίνεται να αναφλέγεται πλήρως σε υψηλότερες θερμοκρασίες όσο αυξάνεται η κοκκομετρία.

Στον Πίνακα 4.22 παραθέτονται οι δείκτες καύσης (S) και ανάφλεξης (D), η θερμοκρασία ανάφλεξης (T_i) και ο χρόνος που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία ανάφλεξης (t_i). Παρατηρείται ότι με την αύξηση του μεγέθους των τεμαχιδίων αυξάνεται και η θερμοκρασία ανάφλεξης των δειγμάτων.

Πίνακας 4.21 – Δεδομένα καύσης Λυματολάσπης και Κουκουτσιών ροδάκινου για κοκκομετρίες -500 μ m και -1000 μ m

Δείγμα	R_{max} ($10^2/min$)	t_{max} (min)	R_{av} ($10^2/min$)	T_f ($^{\circ}C$)	t_f (min)
KP(500 μ m)	7,3	90,0	1,6	611	104,2
KP(1000 μ m)	5,8	91,8	1,7	633	128,1
ΛΛ (500 μ m)	6,0	85.2	1,9	737	130,3
ΛΛ (1000 μ m)	5,3	85.8	1,8	739	132.2

Πίνακας 4.22 – Δείκτες καύσης Λυματολάσπης και Κουκουτσιών ροδάκινου για κοκκομετρίες -500 μ m και -1000 μ m

Δείγμα	$S \cdot 10^{11}$	$D \cdot 10^5$	T_i ($^{\circ}C$)	t_i (min)
KP(500 μ m)	2.8	1.7	254	47.9
KP(1000 μ m)	2.4	1.3	258	49.3
ΛΛ (500 μ m)	2,7	1,2	237	54,2
ΛΛ (1000 μ m)	2,2	1,1	241	60,3

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη μελέτη της διαδικασίας καύσης, παρατηρείται ότι η καύση ενός δείγματος είναι άμεσα εξαρτώμενη από τα πτητικά που περιέχονται σε αυτό. Τα δείγματα βιομάζας, με περιεκτικότητα σε πτητικά από 55-78%, έχουν θερμοκρασία ανάφλεξης από 220°C έως 270°C, ενώ ο λιγνίτης με περιεκτικότητα σε πτητικά 53% έχει θερμοκρασία ανάφλεξης 273°C.

Η συν-καύση λιγνίτη με άγρια αγκινάρα έδειξε ότι κατά την ανάμιξη, τα δείγματα αναφλέγονται ανεξάρτητα, διατηρώντας τη θερμοκρασία ανάφλεξής τους. Οι ιδιότητες καύσης και ανάφλεξης του λιγνίτη φαίνεται να βελτιώνονται έντονα με την πρόσμιξη της βιομάζας χωρίς όμως να παρατηρείται γραμμική σχέση με την αύξηση του ποσοστού βιομάζας στο μίγμα. Ο ρυθμός απώλειας μάζας φαίνεται αυξημένος σε σχέση με αυτόν του λιγνίτη.

Η συν-καύση λιγνίτη με πευκοβελόνες έδειξε φαινόμενα, λίγο έως πολύ, προσθετικής συμπεριφοράς. Τα χαρακτηριστικά καύσης των μιγμάτων είναι βελτιωμένα σε σχέση με αυτά του λιγνίτη. Η θερμοκρασία πλήρους καύσης και ανάφλεξης για τα μίγματα είναι μειωμένη σε σχέση με αυτή του λιγνίτη. Ακόμη, η διαφορά στη θερμοκρασία ανάφλεξης του λιγνίτη και της βιομάζας είναι πολύ μικρή (273°C και 270°C, αντίστοιχα) και οι αντίστοιχες θερμοκρασίες των μιγμάτων κυμαίνονται σε αυτές τις τιμές. Ο ρυθμός καύσης αυξάνεται με προσθήκη της βιομάζας, τείνοντας προς τον ρυθμό καύσης των πευκοβελόνων.

Στα μίγματα απορριμμάτων-λιγνίτη οι θερμοκρασίες ανάφλεξης τους βρίσκονται στα όρια που ορίζουν τα δύο αρχικά δείγματα. Ο χρόνος κατά τον οποίο η ανάφλεξη λαμβάνει χώρα φαίνεται να μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού βιομάζας στο μίγμα ενώ οι θερμοκρασίες ανάφλεξης ομοιάζουν με αυτή του λιγνίτη. Ο ρυθμός απώλειας μάζας παρατηρείται ότι αυξάνεται με την προσθήκη των απορριμμάτων στον λιγνίτη, σε σχέση με τα αρχικά υλικά.

Μελετώντας τα δείγματα που περιέχουν διαφορετικά ποσοστά υγρασίας συμπεραίνεται ότι λιγότερο αντιδραστικό εμφανίζεται το υλικό με ποσοστό 60% υγρασία. Με αύξηση της υγρασίας γενικά παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας ανάφλεξης και πλήρους καύσης.

Το μέγεθος των σωματιδίων δεν έδειξε να επηρεάζει σημαντικά τη συμπεριφορά των υλικών. Με αύξηση της κοκκομετρίας παρατηρείται κάποια μείωση στον ρυθμό καύσης και αύξηση του χρόνου πλήρους καύσης στην περίπτωση του ροδάκινου, αλλά και της λυματολάσπης. Με την αύξηση του μεγέθους των τεμαχιδίων παρατηρείται μικρή αύξηση της θερμοκρασίας ανάφλεξης των δειγμάτων.

Η ομοιότητα στα χαρακτηριστικά της ανάφλεξης μεταξύ του λιγνίτη και των πευκοβελόνων δείχνει ότι η αντικατάσταση του λιγνίτη με πευκοβελόνες θα οδηγήσει όχι μόνο σε περιβαλλοντικό, αλλά και σε πιθανό μελλοντικό οικονομικό όφελος.

Βιβλιογραφία

1. Administration, U.S Energy Information. International Energy Outlook . 2010.
2. Δ. Βάμβουκα, Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον. 2009.
3. Commission, European. Commission of 7.12.2005non Biomass action plan Com 394. 2005.
4. D.L Klass, Biomass for renewable energy, fuels and chemicals, Academic Press (1988), p. 191.
5. Council.www.worldenergy.org, World Energy.
6. James L. Easterly, Margo Burnham ,Overview of biomass and waste fuel resources for power production, Biomass and Bioenergy 10, p. 79-92. 1996.
7. Donald L. Klass Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals. 1998.
8. Monique Hoogwijk, André Faaij, Richard van den Broek, Göran Berndes, Dolf Gielen, Wim Turkenburg , Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy, Biomass and Bioenergy, 25, (2003), p. 119-133.
9. C. I. Marrison, E. D. Larson, A preliminary analysis of the biomass energy production potential in Africa in 2025 considering projected land needs for food production, Biomass and Bioenergy,10, (1996), p. 337-351.
10. CRES. An overview of the Greek energy market. 2002.
11. M.Hoogwijk, A.Faaij,R.van den Broek, G.Berndes, D.Gielen and W.Turkenburg,Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy,Biomass and Bioenergy 25 (2003),p.119.
12. E.Smeets and A.Faaij, Bioenergy potentials from forestry in 2050,Climate Change 81(3-4) (2007),p.353.
13. Li Xiang-guo, Ma Bao-guo, Xu Li, Hu Zhen-wu, Wang Xin-gang, Thermogravimetric analysis of co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres, Thermochimica Acta, 441 (2006),p.79-83.
14. C.Panoutsou, Energy potential of agricultural residues in EU. In: H.K.OPETZ ET AL., Editors, Biomass for energy and industry, proceedings of the 10th European conference, Wurzburg (1998),p.113.
15. J.B.H. Nielsen, P.Oleskowicz-Popiel and T.Al Seadi,Energy crop potentials for bioenergy in EU-27,Proceedings of the 15thEuropean Biomass Conference and Exhibition, Berlin (2007),p.94.
16. Division, UN/ECE-FAO. Temperate and boreal forest resource assessment 2000. Database maintained by the timber section of UN/ECE Trade and 2001.
17. ECE/FAO.European timber trends and prospects:into the 21st century.Timber committee of the UN Economic Commission for Europe and the European Forestry Commission.ECE/TIM/SP/11, Geneva and 1996.
18. K. Ericson and L.J. Nilsson, Assessment of the potential biomass supply in Europe using a resource-focused approach, Biomass and Bioenergy 30(1) (2006),p.1.
19. Μ.Ν. Τσατήρης, Ενέργεια και Περιβάλλον, Γ.Δαρδάνος (2002).
20. www.fao.org, FAO.FAOSTAT database 2002.
21. Helsinki, EKONO OY. Power and heat plants. 1988.
22. D.Thran and M.Kaltschmitt, Biomass for a sustainable energy provision system-state of technology, potentials and environmental aspects. In: A. Sayigh, Editor, Workshop proceedings of world renewable energy congress, Cologne (2002).

23. M.Parikka, Global biomass fuel resources, Biomass and Bioenergy 27 (2004),p.613.
24. M.Hoogwijk, A.Faaij,R.van den Broek, G.Berndes, D.Gielen and W.Turkenburg,Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy,Biomass and Bioenergy 25 (2003),p.119.
25. H.Yamamoto, K.Yamaij and J.Fujino,Evaluation of bioenergy resources with a global land use and energy model formulated with SD technique, Applied Energy 63 (1999),p.101.
26. Biomass task force report to government, www.defra.gov.uk, 2005.
27. J.Jensen and S.E. Jepsen, The production, use and quality of sewage sludge in Denmark, Waste Management 25 (3) (2005), p.239.
28. J. Werther, M. Saenger, E.U. Hartge, T.Ogada and Z.Siagi. Combustion of agricultural residues, Progress in Energy and Combustion Science 26 (2000), p. 1.
29. D.J.Hautman. F.L.Dryer, K.P.Shug and I.A.Glassman, A multiple-step overall kinetic mechanism for the oxidation of hydrocarbons, Combustion science and technology 25 (1981) p.219.
30. European Bioenergy Networks. Biomass co-firing-an efficient way to reduce greenhouse gas emissions <http://eubionet.vtt.fi>, 2003.
31. G.Di Nola, G.Protopapas, W. De Joup and H.Spliethoff, In -flame measurements of HCN and NH₃ in pulverized biomass co-firing: influence of primary stoichiometry on NO_x emission abatement, Proceedings of the 14th European Biomass Conference, Paris (2005)p,.
32. A.B.Ross, J.M.Jones, S.Chaiklangmuang, M.Pourkashanian, A.Williams, K.Kubica, J.T.Andersson, M.Kerst, P.Danihelka and K.D.Bartle, Measurements and prediction of the emission of pollutants from the combustion of coal and biomass in a fixed bed furnace, Fuel.
33. S. van Loo and J.Koppejan, Handbook of biomass combustion and co-firing, IEA, Bioenergy, Twente university Press, Enschede (2002), p.169.
34. A.Verski, T.P.Liu and A.Ots, Influence of biomass fuel moisture to the operation parameters of small scale boiler with stoker burner, Proceedings of the 10th European conference on biomass for energy and industry, Wurzburg (1998), p.1370.
35. Δ.Βαμβουκά, Αντιρυπογόνοις χρήσις γαιανθράκων, Εκδόσεις Ίλων (2002), σ. 171.
36. E.Frer, M.Aho,J.Silvennoinen and R.V. Nurminen, Fluidized bed combustion of refused-derived fuel in presence of protective coal ash, Fuel Processing Technology 87(1) (2005),p.33.
37. A.Demirbas, Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues, Progress in Energy and Combustion Science 31(2)(2005),p.171.
38. S.van Loo and J.Koppejan, Handbook of biomass combustion and co-firing,IEA Bioenergy, Twente Univ. Press, Enschede (2002),p.23.
39. B.Staiger, S.Unterberger,R.Berger and K.R.G. Hein,Influence of biomass fuel characteristics on the combustion in grate firing systems, Proceedings of the 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla (2000),p.801.

40. S.A. Benson, Inorganic transformations and ash deposition during combustion, Engineering Foundation, N.Y. (1992).
41. Q.T. Tran, B. Steenari, K. Issa and O. Lindqvist, Capture of potassium and cadmium by kaolin in oxidizing and reducing atmospheres, Energy and Fuels 18 (2004), p.1870.
42. A. Demirbas, Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues, Progress in Energy and Combustion Science 31(2)(2005), p.171.
43. M. Ohman and A. Nordin, The role of Kaolin in prevention of bed agglomeration during fluidized bed combustion of biomass fuels, Energy and Fuels 14 (2000), p.618.
44. T.R. Miles, T.R. Jr Miles, L.L. Baxter, B.M. Jenkins and L.L. Oden, Alkali slagging problems with biomass fuels, Proceedings of the 1st Biomass Conference of the Americas on Energy, Environment, Agriculture and Industry, Golden (1993), p.406.
45. Council. www.worldenergy.org, World Energy.
46. C.L. Sun, J.A. Kozinski, Ignition behaviour of pulp and paper combustible wastes, Fuel 79 (2000), p. 1587-1593.
47. Marisamy Muthuraman, Tomoaki Namioka, Kunio Yoshikawa, Characteristics of co-combustion and kinetic study on hydrothermally treated municipal solid waste with different rank coals: A thermogravimetric analysis, Applied Energy 87 (2010), p. 141-148.
48. S.G. Sahu, P. Sarkar, N. Chakraborty, A.K. Adak, Thermogravimetric assessment of combustion characteristics of blends of coal with different biomass chars, Fuel Processing Technology 91 (2010), p. 369-378.
49. S. Maiti, S. Dey, S. Purakayastha and B. Ghosh, Physical and thermochemical characterization of rice husk char as a potential biomass energy source, Bioresource Technology, 97(2006), p.2065-2070.
50. Thomas Grotkjær, Kim Dam-Johansen, Anker D. Jensen, Peter Glarborg, An experimental study of biomass ignition, Fuel 82 (2003), p. 825-833.
51. Marisamy Muthuraman, Tomoaki Namioka, Kunio Yoshikawa, A comparison of co-combustion characteristics of coal with wood and hydrothermally treated municipal solid waste, Bioresource Technology 101 (2010), p. 2477-2482.
52. Marisamy Muthuraman, Tomoaki Namioka, Kunio Yoshikawa, A comparative study on co-combustion performance of municipal solid waste and Indonesian coal with high ash Indian coal: A thermogravimetric analysis, Fuel Processing Technology 91 (2010), p. 550-558.
53. D. Vamvouka, E. Kakavas, E. Kastanaki, D. Grammelis, Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite, Fuel 82 (2003) p.1949-1960.
54. S.Y. Luo, B. Xiao, Z.Q. Hu, S.M. Liu, Y.W. Guan, Experimental study on oxygen-enriched combustion of biomass micro fuel, Energy, 34 (2009), p.1880-1884.
55. J.B.H. Nielsen, P. Oleskowicz-Popiel and T. Al Seadi, Energy crop potentials for bioenergy in EU-27, Proceedings of the 15th European Biomass Conference and Exhibition, Berlin (2007), p.94.
56. UN/ECE-FAO. Temperate and boreal forest resource assessment 2000. Database maintained by the timber section of UN/ECE Trade Division; 2001.

57. A.Grainger, Estimating areas of degraded tropical lands requiring replenishment of forest cover, *The International Tree Crops Journal* 5 (1988),p.31.
58. R.A.Houghton The future role of tropical forests in affecting the CO₂ concentration of the atmosphere, *Ambio* 19(4) (1990),p.204.
59. D.O.Hall, F.Rosilla Calle, R.H. Williams and J.Woods, Biomass for energy: supply prospects. In: T.J. Johansson, H.Kelly and A.K.N. Reddy ,Editors, *Renewable energy sources for fuels and electricity*, Island Press, Washington (1993),p.1160.
60. H.Yamamoto and K.Yamaji, An evaluation of biomass energy potential with a global energy and land use model.In: A.V. Bridgwater and D.G.B. Boocock, Editors, *Developments in thermochemical biomass conversion*, Blackie Academic & Professional (1997), p.1599.
61. R.H.Williams. Variants of a low CO₂ -emitting energy supply system for the world. *Energy supply mitigation options. IPCC Second Assessment Report Working Group Ila. Reichland and Pacific Northwest and Laboratories*, 1995.
62. T.B. Johanson, H.Kelly, A.K.N. Reddy and R.H. Williams, *Renewable fuels and electricity for a growing world economy-defining and achieving the potential in renewable energy sources for fuels and electricity*, Island Press, Washington (1993),p.1.
63. M.B. Folgueras, R.M Dvaz and J. Xiberta, Sulphur reduction during co-combustion of coal and sewage sludge, *Fuel* 83 (2000), p. 1315.
64. Y.Surmen and A.Demiras, Cofiring of biomass and lignite blends: resource facilities, technological and environmental issues, *Energy Sources* 25 (2003), p . 175.
65. G.Skordas, P. Grmmelis, E. Kakaras and G.P Sakellaropoulos, Evaluation of the environmental impact of waste wood co-utilization for energy production , *Energy*29(12-15)(2004) p. 2181.
66. D.W. Bapat, S.V Kulkarn and V.P Bhandarkar,Design and operationg experience on fluid bed boiler burning biomass fuels with high alkali ash,*Fluidized Bed Combustion* 1 (1997),p.165.
67. L.L. Baxter, T.Gale,S.Sinquefield and G.Sclippa, Influence of ash deposit chemistry and structure on physical and transport properties. In: A.V. Bridgwater and D.G.B. Boocock, Editors, *Development in thermochemical biomass conversion* ,Blackie Academic and.
68. B.M.Jenkins, L.L. Baxter,T.R.Jr Miles and T.R. Miles,Combustion properties of biomass,*Fuel Processing Technology* 54(1-3)(1998),p.17.
69. D.C. Dayton, B.M. Jenkins,S.Q. Turn,R.R. Bakker,R.B. Williams,D.B.Ondry and L.M.Hill,Release of inorganic constituents from leached biomass during thermal conversion,*Energy and Fuels* 13 (1999),p.860.
70. M.Zevenhoven-Onderwater, R.Backman,B.J. Skrifvars, M.Hupa,T.Liliendahl, C.Rosen, K.Sjostrom,K.Engvall and A.Hallgren, The ash chemistry in fluidized bed gasification of biomass fuels. Part II. Ash behavior prediction versus bench scale agglomeration tests.
71. A.L. Robinson, H.Junker and L.L. Baxter, Pilot-scale investigation of the influence of coal-biomass co-firing on ash deposition, *Energy and Fuels* 16 (2002), p.343.
72. Δ.Βάμβουκα και Δ. Ζωγράφος, Μελέτη της επίδρασης της ανόργανης ύλης στην καύση αγροτικών υπολειμμάτων από καλλιέργειες της Κρήτης σε συνθήκες

ρευστοποιημένης κλίνης, Πρακτικά 4ου Πανελλήνιου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Πάτρα (2003),σ.605.

73. D.Vamvuka and D.Zografos, Predicting the behavior of ash from agricultural wastes during combustion, Fuel 83 (14-15) (2004),p.605.

74. S.Arvelakis, P.Vourliotis,E.Kakaras and E.G. Koukios,Effect of leaching on the ash behavior of wheat straw and olive residue during fluidized bed combustion, Biomass and Bioenergy 20 (2001),p.459.

75. K.O. Davidsson, J.G. Korsgren,J.B.C. Pettersson and U.Jaglid,The effects of fuel washing techniques on alkali release from biomass,Fuel 81 (2002),p.137.

77. Donald L. Klass Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals (1998).

78. K. Ericson and L.J. Nilsson, Assessment of the potential biomass supply in Europe using a resource-focused approach, Biomass and Bioenergy 30(1) (2006),p.1.

79. ET.Bioenergy.WP1 Summary and report,2006.