

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Χρήση Πρόσθετων Υλικών για την Αύξηση του Σημείου Τήξης Τεφρών Παραχθέντων Κατά την Συν-καύση Λιγνίτη με Ξυλώδη Βιομάζα

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Δελή Μαρία

<u>Εξεταστική επιτροπή</u>

Βάμβουκα Δέσποινα, Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Πεντάρη Δέσποινα, Επίκουρος Καθηγήτρια

Δρ. Στρατάκης Αντώνιος, ΕΔΙΠ

Χανιά, Ιούλιος 2020

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας, μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά βιομαζικών υλικών (άγρια αγκινάρα, άχυρο σίτου, πυρήνες ροδάκινου) κατά την συν-καύση τους με λιγνίτη Μαυροπηγής. Οι χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των μιγμάτων του λιγνίτη και της βιομάζας προσδιορίστηκαν με θερμοβαρυτομετρική ανάλυση. Επίσης, διερευνήθηκε η μείωση της ευτηκτότητας της τέφρας με χρήση "πρόσθετων", βωξίτη και κλινόχλωρου, μετρώντας τις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες αρχικής παραμόρφωσης, μαλάκυνσης, ημισφαιρίου και ροής.

Κατά την συν-καύση του λιγνίτη και της βιομάζας, ο ρυθμός καύσης αυξήθηκε, ενώ η θερμοκρασία καύσης των μιγμάτων μειώθηκε σε σχέση με αυτή του λιγνίτη. Η θερμοχημική αντιδραστικότητα των μιγμάτων ακολούθησε τη σειρά: λιγνίτης Μαυροπηγής/άχυρο σίτου> λιγνίτης Μαυροπηγής/πυρήνες ροδάκινου> λιγνίτης Μαυροπηγής/αγκινάρα. Με τη χρήση "πρόσθετων", η αντιδραστικότητα μειώθηκε σε σχέση με τα αρχικά υλικά. Το θερμοκρασιακό εύρος τήξης της βιομάζας κυμάνθηκε από 1010 °C έως 1500°C. Στα μίγματα λιγνίτη και βιομαζικών υλικών, η θερμοκρασία ροής της τέφρας αυξήθηκε έως 40°C, σε σύγκριση με την τέφρα του λιγνίτη. Με τη χρήση "πρόσθετων", η θερμοκρασία παραμόρφωσης της τέφρας των αρχικών δειγμάτων βιομάζας αυξήθηκε έως και 250°C περίπου και η θερμοκρασία ροής έως και 400°C περίπου. Στα μίγματα με τον λιγνίτη, ο βωξίτης και το κλινόχλωρο αύξησαν την θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης και ροής της τέφρας έως και 200°C.

Περιεχόμενα

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	4
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	5
2.1 Επίδραση της Ανόργανης Ύλης κατά την Καύση των Γαιανθράκων	5
2.1.1 Φαινόμενα επικαθίσεων και επισκωριάσεων στους κλιβάνους καύσης	5
2.1.2 Τεχνικές μείωσης εναποθέσεων στους κλιβάνους καύσης	8
2.2 Συν-καύση Γαιανθράκων και Βιομάζας	. 10
2.2.1 Απόδοση μονάδων καύσης και περιβαλλοντικά οφέλη	. 12
2.2.2 Επίδραση ανόργανης ύλης στη λειτουργία των μονάδων καύσης	. 18
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	. 21
3.1 Δείγματα και Πρόσθετα Υλικά	. 21
3.1.1 Συλλογή και προεπεξεργασία δειγμάτων	. 21
3.1.2 Χαρακτηρισμός δειγμάτων και πρόσθετων υλικών	. 21
3.2 Μεθοδολογία Εκτέλεσης των Πειραμάτων	. 23
3.3 Θερμική Ανάλυση Δειγμάτων Παρουσία Πρόσθετων Υλικών	. 24
3.3.1 Περιγραφή εξοπλισμού	. 24
3.3.2 Παράμετροι λειτουργίας και πειραματική διαδικασία	. 25
3.4 Αναλύσεις Ευτηκτότητας των Τεφρών Παρουσία των Πρόσθετων Υλικών	. 26
3.5 Ορυκτολογικές Αναλύσεις των Τεφρών	. 27
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ	. 29
4.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων Βιομάζας και Λιγνίτη	. 29
4.2 Θερμική Συμπεριφορά κατά την Καύση των Δειγμάτων Παρουσία των Πρόσθετ	των
Υλικών	. 32
4.2.1 Μεμονωμένα δείνιματα	32
4.2.2 Μίνματα λιννίτη/βιομάζας	. 35
4.3 Επίδραση των Πρόσθετων Υλικών στην Ευτηκτότητα των Τεφρών	. 38
4 3 1 Μεμονωμένα δείνματα	38
4.3.2 Μίγματα λιγνίτη/βιομάζας	. 43
5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	46
	0

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην εποχή μας, η διεργασία της συν-καύσης βιομάζας με γαιάνθρακα έχει διαδοθεί ευρέως στις βιομηχανικές χώρες. Ο συνδυασμός των δυο αυτών τύπων καυσίμων έχει επιφέρει πολλά οφέλη στην παγκόσμια αγορά. Δίνει τη δυνατότητα για αντικατάσταση μέρους των συμβατικών ενεργειακών πόρων, απαιτώντας εγκαταστάσεις χαμηλού κόστους ή ακόμα και χρησιμοποιώντας τις ήδη υπάρχουσες τεχνολογίες. Επιπλέον, η χρήση της βιομάζας επιφέρει πολλά περιβαλλοντικά οφέλη, όπως μείωση των εκπομπών SO_x, NO_x και των αερίων του θερμοκηπίου.

Παρόλαυτα, ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που προκύπτουν από τη θερμική αξιοποίηση της βιομάζας είναι οι έντονες εναποθέσεις που προκαλεί στα συστήματα καύσης, εξαιτίας της ανόργανης ύλης που περιέχει. Οι εναποθέσεις αυτές μπορούν να οδηγήσουν σε απενεργοποίηση των μονάδων αυξάνοντας το λειτουργικό κόστος. Τα περισσότερα από αυτά τα προβλήματα έχουν να κάνουν με το χαμηλό σημείο ροής της τέφρας της βιομάζας, εξαιτίας της ύπαρξης μεγάλων ποσοστών αλκαλίων όπως κάλιο και νάτριο, τα οποία θεωρούνται τα πιο προβληματικά στοιχεία.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν να μελετηθεί η θερμική συμπεριφορά διάφορων δειγμάτων βιομάζας (άγρια αγκινάρα, άχυρο σίτου και πυρήνες ροδάκινου) κατά την συν-καύση με λιγνίτη, καθώς επίσης να μελετηθεί η ευτηκτότητα της τέφρας με χρήση πρόσθετων βωξίτη και κλινόχλωρου, στα πλαίσια της αξιοποίησής τους για παραγωγή ενέργειας.

Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυτική ανάλυση με τη χρήση θερμοζυγού (thermogravimetry - TGA). Μέσω αυτής της ανάλυσης προσδιορίστηκαν οι χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των δειγμάτων βιομάζας, του λιγνίτη, αλλά και των μιγμάτων τους.

Για την μελέτη της συμπεριφοράς των τεφρών κατά την διαδικασία της συν-καύσης, πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές αναλύσεις των τεφρών των δειγμάτων βιομάζας και των μιγμάτων με τον λιγνίτη χρησιμοποιώντας το περιθλασίμετρο ακτινών –X (XRD). Επίσης, πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευτηκτότητας, παρουσία πρόσθετων υλικών, με τη χρήση θερμαινόμενου μικροσκοπίου οριζόντιου άξονα, με σκοπό την παρακολούθηση της συμπεριφοράς της τήξης της τέφρας, μετρώντας τις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες αρχικής παραμόρφωσης (IDT), μαλάκυνσης (ST), ημισφαιρίου (HT) και ροής (FT).

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Επίδραση της Ανόργανης Ύλης κατά την Καύση των Γαιανθράκων

2.1.1 Φαινόμενα επικαθίσεων και επισκωριάσεων στους κλιβάνους καύσης

Τα κύρια ανόργανα συστατικά του γαιάνθρακα είναι ανθρακικά και αργιλικά άλατα, σουλφίδια και θειικά άλατα, οξείδια και χλωρίδια. Η ανόργανη ύλη εμφανίζεται με τη μορφή λεπτών στρώσεων, ή φακών, ή αγγείων ή απολιθωμάτων και γεμίζει τις κοιλότητες των κυττάρων της οργανικής ύλης. Οι μορφές που είναι μέρος του υλικού από το οποίο σχηματίσθηκε ο γαιάνθρακας, είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με το οργανικό κλάσμα, αποτελούν την ενδογενή ανόργανη ύλη και δεν απομακρύνονται εύκολα. Οι μορφές που εισήχθησαν σαν σκόνη που μεταφέρθηκε από τον αέρα ή από το νερό ή σαν διαλυμένη ύλη κατά τη διαγένεση και μεταμόρφωση του γαιάνθρακα, αποτελούν την εξωγενή ανόργανη ύλη και απομακρύνονται με εμπλουτισμό. Τα ανόργανα συστατικά, κατά κανόνα, δεν καίγονται στις συνήθεις θερμοκρασίες καύσης των γαιανθράκων (>500 °C), παραμένουν ως υπόλειμμα και αναφέρονται ως τέφρα. Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των ανόργανων συστατικών στους γαιάνθρακες είναι ιδιαίτερα σημαντικός, αφού καθορίζει τις χρήσεις και τις συνθήκες κατεργασίας τους. Γενικά, η ανόργανη ύλη θεωρείται ανεπιθύμητη κατά τις διεργασίες καύσης του γαιάνθρακα [10].

Πιο συγκεκριμένα, ένα από τα προβλήματα που δημιουργούνται με την παρουσία της ανόργανης ύλης είναι οι επικαθίσεις και οι επισκωριώσεις στους κλιβάνους καύσης. Κατά την καύση του γαιάνθρακα, η ανόργανη ύλη υφίσταται πολύπλοκες φυσικές και χημικές μεταβολές με αποτέλεσμα να παράγεται ενδιάμεσο προϊόν τέφρας αποτελούμενο από αέρια, υγρά και στερεά. Ο όρος επικαθίσεις αναφέρεται σε κάθε μορφή εναπόθεσης τέφρας, τα ανόργανα συστατικά της οποίας αρχικά εξαερώθηκαν και εναποτέθηκαν σταδιακά. Οι επικαθίσεις έχουν ως αποτέλεσμα τον μειωμένο ρυθμό θερμότητας και την παρεμπόδιση της ροής των αερίων μέσα στη μονάδα. Οι επισκωριώσεις αναφέρονται στα φαινόμενα εναποθέσεων υπό μορφή τήγματος και συχνά απαντώνται σε τμήματα εκτεθειμένα σε φλόγα, σε αντίθεση με τις επικαθίσεις που συναντώνται κυρίως στα τμήματα μεταφοράς θερμότητας.

Οι επικαθίσεις κυρίως συμβαίνουν σε σωληνώσεις διασταυρωμένης ροής που αποτελούν διόδους ροής των προϊόντων καύσης και οι επιπτώσεις που δημιουργούν είναι πιο σοβαρές απ' ότι στις επιφάνειες των σωληνώσεων νερού του καυστήρα.

Οι επικαθίσεις ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες :

α) τις επικαθίσεις τηγμένης σκωρίας,

β) τις επικαθίσεις υψηλής θερμοκρασίας και

γ) τις επικαθίσεις χαμηλής θερμοκρασίας.

Οι επικαθίσεις τηγμένης σκωρίας πλούσιας σε πυρίτιο σχηματίζονται συχνά σε περιοχές υψηλής θερμοκρασίας του κλιβάνου, διότι οι αλκαλικές γαίες αντιδρούν με το

5

πυρίτιο ή το θείο και σχηματίζουν τήγμα. Το μεγαλύτερο ποσοστό σκωρίας συναντάται στις εσχάρες. Οι ρέουσες σκωρίες σχηματίζονται στα τοιχώματα και κυρίως σε επιφάνειες υψηλών θερμοκρασιών στην περιοχή της τροφοδοσίας του καυσίμου. Παρουσιάζονται κυρίως ως πετρώδεις, ινώδεις ή ταινιώδεις μορφές. Μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα ανάλογα με το μέγεθος, το σχήμα, τη σκληρότητα και την ταχύτητα των κολλωδών σωματιδίων που παρασύρονται από τα αέρια στις στερεές επιφάνειες.

Οι επικαθίσεις υψηλής θερμοκρασίας αναπτύσσονται στις επιφάνειες μεταγωγής θερμότητας σε περιοχές με αέρια μέτριας θερμοκρασίας, κυρίως στον υπερθερμαντήρα. Οι επικαθίσεις αυτές έχουν ισχυρές ιδιότητες προσκόλλησης και αποτελούνται από ένα στρώμα ιπτάμενης τέφρας. Κυρίως απορρέουν από αλκαλικά μέταλλα και πυροσυσσωματωμένη τέφρα. Η δημιουργία τους εξαρτάται από την πτητικότητα των αλκαλικών μετάλλων και των θειικών αλάτων. Επικαθίσεις υψηλής θερμοκρασίας συναντώνται κυρίως σε γαιάνθρακες χαμηλής τάξης, εξαιτίας της περιεκτικότητάς τους σε αλκαλικά συστατικά, τα οποία εξαερώνονται κατά τη διάρκεια της καύσης.

Οι επικαθίσεις χαμηλής θερμοκρασίας εμφανίζονται κυρίως στις επιφάνειες επαγωγής θερμότητας του θερμαντήρα του αέρα. Αποτελούνται από υψηλή περιεκτικότητα σε θειικά άλατα, αφού προκαλούνται από συμπύκνωση των ατμών νερού και παγιδεύουν την ιπτάμενη τέφρα. Επομένως, τα σωματίδια της τέφρας μεταβαίνουν στην υγρή φάση. Οι επικαθίσεις αυτές εξαρτώνται από το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων της τέφρας [8].

Τη μεγαλύτερη επίδραση στο πρόβλημα των επικαθίσεων εμφανίζουν οι τέφρες με περιεκτικότητες σε κάλιο και νάτριο. Όταν η περιεκτικότητα σε νάτριο είναι μεγαλύτερη από 3%, οι αργυλοπυριτικές ενώσεις του νατρίου που δημιουργούνται έχουν χαμηλά σημεία τήξης και τείνουν να σχηματίζουν συσσωματώματα. Οι ενώσεις του νατρίου εξαερώνονται από τα σωματίδια του εξανθρακώματος, χωρίς να αντιδράσουν με τα ανόργανα στοιχεία και εισέρχονται στην αέρια φάση με τη μορφή υδροξειδίων ή θειικών αλάτων. Ιδιαίτερα στους γαιάνθρακες χαμηλής τάξης, η περιεκτικότητα σε νάτριο τείνει να μειώσει την υψηλή αντιδραστικότητα της ιπτάμενης τέφρας, η οποία χρησιμεύει σαν απορροφητικό υλικό για το διοξείδιο του θείου που εκλύεται κατά την καύση του γαιάνθρακα. Επίσης, πολύ σημαντική επίδραση έχει η περιεκτικότητα σε διοξείδιο του πυριτίου, το οποίο σε συνδυασμό με το νάτριο σχηματίζει επικαθίσεις μεγάλου μεγέθους στις επιφάνειες εναλλαγής θερμότητας.

Όλων των ειδών οι εναποθέσεις επιφέρουν στους κλιβάνους τις εξής επιπτώσεις:

- Οι εναποθέσεις επιβραδύνουν την μεταφορά θερμότητας και οδηγούν τελικά σε πτώση της απόδοσης και παραγωγικότητας του καυστήρα, αν δεν έχει προβλεφθεί η δυνατότητα αφαίρεσης τους κατά το σχεδιασμό του καυστήρα.
- Οι εναποθέσεις μπορεί να αυξηθούν σε τέτοιο βαθμό, ώστε να είναι δύσκολη η ροή αέρα μέσω των σωληνώσεων και να προκληθεί μηχανική ζημιά.

- Συσσώρευση εναποθέσεων, για παράδειγμα στο σιλό και τις εσχάρες, υπό τη μορφή ποσοτήτων που δεν μπορούν να διαχειριστούν από την εγκατάσταση, οδηγεί σε πρόωρο κλείσιμο για συντήρηση και σχετίζεται με μείωση της διαθεσιμότητας της μονάδας.
- Οι εναποθέσεις σχετίζονται άμεσα με διαβρώσεις και άρα καταστροφή του εξοπλισμού.

Γενικά, οι εναποθέσεις τέφρας στους λέβητες κατά την καύση, επηρεάζουν τόσο την καθαρή αποδοτικότητα, όσο και τη στρατηγική της λειτουργίας, όλων των λεβήτων. 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 λεβήτων, καθώς και βλάβες στον εξοπλισμό. Η έκταση των προβλημάτων, τα οποία σχετίζονται με την τέφρα, εξαρτάται από την ποσότητα και τον τρόπο σύνδεσης των ανόργανων συστατικών στο γαιάνθρακα και το πρόσθετο καύσιμο, τις συνθήκες καύσης και τη γεωμετρία του συστήματος. Η σύνθεση της τέφρας επηρεάζει τη θερμοκρασία αποσκλήρυνσής της, το ιξώδες και τις επικαθίσεις. Τα συστήματα κλιβάνου-λέβητα σχεδιάζονται συνήθως κατά τρόπο, ώστε να διατηρούν τη θερμοκρασία καύσης κάτω από τους 900°C, για τη μείωση των επικαθίσεων και του σχηματισμού τηγμένων συσσωματώσεων. 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.

Ο σχηματισμός των εναποθέσεων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το σχεδιασμό και τις συνθήκες λειτουργίας του κλιβάνου. Υπάρχει μεγάλη ποικιλία στο σχηματισμό επισκωριώσεων και επικαθίσεων ανάλογα με τον τύπο των εσχάρων και του καυστήρα. Επίσης, σημαντικοί παράγοντες για τη δομή και το ρυθμό αύξησης των εναποθέσεων είναι η σύσταση της αέριας και στερεής φάσης, καθώς και η θερμοκρασία. Έχει παρατηρηθεί ότι οι επικαθίσεις λαμβάνουν χώρα σε αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες από την αρχική θερμοκρασία παραμόρφωσης [9].

2.1.2 Τεχνικές μείωσης εναποθέσεων στους κλιβάνους καύσης

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η εμφάνιση όλων των ειδών των εναποθέσεων προκαλούν διάφορα προβλήματα στην μονάδα και στον εξοπλισμό και κατ' επέκταση στην αποδοτικότητα του καυστήρα. Επομένως, είναι αναγκαίο να προβλεφθούν και να περιοριστούν όσο το δυνατόν περισσότερο.

Μια από τις μεθόδους, για τον περιορισμό των εναποθέσεων σε κλιβάνους καύσης που συνδέονται με την ανόργανη ύλη του γαιάνθρακα, είναι ο συντηρητικός σχεδιασμός του ύψους της επιφάνειας του κλιβάνου, ώστε να υπάρχει άφθονος χώρος για καύση και συνεπώς να μειωθεί η θερμοκρασία εξόδου του κλιβάνου. Επίσης, αν οι διαστάσεις της εστίας είναι αρκετά μεγάλες, ώστε τα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας να ψύχονται και η θερμοκρασία τους να είναι χαμηλή όταν προσκρούουν στις μεταλλικές επιφάνειες, οι εναποθέσεις θα είναι αρκετά περιορισμένες.

Μια άλλη μέθοδος είναι η εγκατάσταση φυσητήρων αιθάλης στα σημεία που αναμένονται να είναι προβληματικά. Ο φυσητήρας ατμού είναι ένας παραδοσιακός φυσητήρας αιθάλης, ο οποίος χρησιμοποιείται σήμερα στον μεγαλύτερο βαθμό. Ο αριθμός των τοποθετούμενων φυσητήρων πρέπει να είναι ικανοποιητικός, ανάλογα με τον καυστήρα και οι φυσητήρες να ελέγχονται τακτικά.

Η μέθοδος του εμπλουτισμού είναι συχνά απαραίτητη για τον καθαρισμό του γαιάνθρακα από όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ποσότητα ανόργανης και ορυκτής ύλης. Πυρίτες με μεγάλη πυκνότητα δεν είναι δύσκολο να απομακρυνθούν, εφόσον τα σωματίδια του διοξειδίου του σιδήρου είναι αρκετά ευμεγέθη για να απελευθερωθούν από τον γαιάνθρακα με θραύση. Οι άστριοι και οι πυρίτες απομακρύνονται περισσότερο μέσω επίπλευσης ή καταβύθισης [8].

Οι περισσότερες ενώσεις νατρίου τήκονται και ενίοτε εξατμίζονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 900°C. Οι ενώσεις αυτές διαχέονται στη ροή του καυσαερίου και στη συνέχεια συμπυκνώνονται με άλλα σωματίδια τέφρας σε μεταλλικές επιφάνειες και η θερμοκρασία τους ελαττώνεται. Το συμπυκνωμένο νάτριο παγιδεύει κόκκους ιπτάμενης τέφρας, με αποτέλεσμα να συντήκονται στην μεταλλική επιφάνεια. Το νάτριο στο ορυκτολογικό κλάσμα υπάρχει με τη μορφή χλωριούχου νατρίου ή θειικού νατρίου. Το τροφοδοτούμενο καύσιμο με περιεκτικότητα σε χλώριο μεγαλύτερη από 0.3% αναμένεται να παρουσιάσει έντονη τάση εναποθέσεων. Το νάτριο δεν είναι δυνατόν να απομακρυνθεί όταν χρησιμοποιούνται φυσικές μέθοδοι. Παρόλαυτα, με επιλεκτική εξόρυξη, ανάμειξη ή εναλλαγή ιόντων μπορεί να χρησιμοποιηθεί γαιάνθρακας με μειωμένη περιεκτικότητα σε νάτριο.

Είναι φανερό ότι, η τάση πρόσκρουσης σωματιδίων εξαρτάται από το μέγεθος, την πυκνότητα και στο σχήμα των σωματιδίων. Η λεπτότητα ενός υλικού καθορίζει πολλές

παραμέτρους λειτουργίας ή χημικές δράσεις, αφού η ταχύτητα μιας αντίδρασης εξαρτάται άμεσα από την επιφάνεια επαφής στερεού - αερίου. Το μέγεθος του γαιάνθρακα της τροφοδοσίας επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το μέγεθος των εναποθέσεων. Η θραύση του γαιάνθρακα σε μικρότερα μεγέθη παράγει μικρότερες και πιο αδύναμες επικαθίσεις.

Ένας εναλλακτικός τρόπος μείωσης των επικαθίσεων είναι η χρήση ορισμένων υλικών, τα οποία περιέχουν ασβέστιο ή μαγνήσιο και ονομάζονται "πρόσθετα" στο καύσιμο, με σκοπό τη μείωση της δυνατότητας ροής κάθε φάσης της τηγμένης τέφρας ή με περιεκτικότητα σε αλουμίνιο για το σχηματισμό υλικών υψηλού σημείου τήξης. Τα "πρόσθετα" μπορούν να επηρεάσουν επίσης τη δημιουργία εναποθέσεων, ενεργώντας σαν κέντρα συμπύκνωσης των ανόργανων συστατικών του καυσίμου, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο την ποσότητα της διαθέσιμης τηγμένης τέφρας για δημιουργία εναποθέσεων στις επιφάνειες των συσκευών εναλλαγής θερμότητας. Επίσης, τα αλκάλια δεσμεύονται σε κάποια ορυκτά, εμποδίζοντας την αλληλεπίδρασή τους με την τέφρα του καυσίμου και άρα τη δημιουργία εύτηκτων ενώσεων.

Ανάλογα με το είδος του "πρόσθετου", ο έλεγχος επικαθίσεων γίνεται είτε μέσω μιας χημικής διεργασίας αυτού και της τέφρας, ή λόγω αραίωσης των συγκεντρώσεων των μη επιθυμητών ουσιών της τέφρας. Τα περισσότερα "πρόσθετα" μετασχηματίζονται σε υλικά με πορώδη δομή, κατακρατώντας μέσα σε αυτή την τηγμένη τέφρα, η οποία έχει χαμηλό ιξώδες.

Ορισμένα από τα πιο χαρακτηριστικά "πρόσθετα" υλικά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία είναι ο δολομίτης, ο βωξίτης, ο γυψίτης και ο καολινίτης. Από τα "πρόσθετα" υλικά προτιμώνται περισσότερο αυτά τα οποία έχουν αργιλοπυριτική σύσταση.

Ο δολομίτης ως "πρόσθετο" υλικό μειώνει την ροή της τηγμένης τέφρας, αποτρέποντας τη δημιουργία εναποθέσεων στους κλιβάνους καύσης.

Ο ρόλος του βωξίτη ως "πρόσθετου" είναι πολύ σημαντικός, γιατί δεσμεύει τα οξείδια του θείου τα οποία δημιουργούν ενώσεις χαμηλού σημείου τήξης, προκαλώντας σοβαρές επιπτώσεις στα συστήματα καύσης. Η παρουσία του MgO οδηγεί στο σχηματισμό ενώσεων με υψηλό σημείο τήξης, ώστε να αποφεύγονται οι επικαθίσεις [15].

Ο γυψίτης χρησιμοποιείται ως "πρόσθετο", λόγω της ιδιότητάς του να αφυδατώνεται σε άμορφο Al₂O₃. Σε αυτή τη μορφή, ο γυψίτης αποτελεί υλικό με ιδιαίτερα πορώδη δομή, με ειδική επιφάνεια που φτάνει τα 88 m²/g. Η τηγμένη τέφρα χαμηλού ιξώδους, που σχηματίζεται, κατακρατείται μέσα στους πόρους του.

Ο καολινίτης αποτελεί ένα "πρόσθετο" ευρέως χρησιμοποιούμενο. Η δράση του ως πρόσθετο οφείλεται στο ότι αν θερμανθεί σε θερμοκρασίες 400-600 °C απελευθερώνει νερό και σχηματίζει ένα άμορφο μίγμα οξειδίων αργίλου (Al₂O₃) και πυριτίου (SiO₂), το οποίο ονομάζεται μετακαολινίτης, σύμφωνα με την αντίδραση :

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Al_2O_3 + 2SiO_2$$

9

Όταν ο μετακαολινίτης βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία, αντιδρά με χλωριούχα αλκάλια και τα κατακρατά. Η θεωρητική ικανότητά του στην απορρόφηση χλωριούχων αλκαλίων κυμαίνεται από 0.29-0.58 kg αλκαλίων/kg καολινίτη.

Μια άλλη μέθοδος ελέγχου των επικαθίσεων είναι η συν-καύση γαιανθράκων με άλλα καύσιμα, που περιέχουν κυρίως πυρίτιο, σίδηρο και αλουμίνιο και λιγότερο από 0.8% νάτριο με σκοπό τον περιορισμό των εναποθέσεων [9].

Παρόλο που ο κύριος μηχανισμός των επικαθίσεων και των επισκωριώσεων είναι αρκετά κατανοητός, δραστικά μέσα για την καταπολέμηση των φαινομένων αυτών, από τη στιγμή που το καύσιμο έχει εισαχθεί στον κλίβανο ή τον αντιδραστήρα δεν υπάρχουν. Τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας βασίζουν την επιλογή καυσίμων στο αν τα καύσιμα αυτά περιέχουν τέφρα χαμηλής περιεκτικότητας σε αλκαλικά μέταλλα και χλώριο, ώστε να αποφευχθούν οι επικαθίσεις στους κλιβάνους και τους καυστήρες. Η πρακτική αυτή εξαιρεί πολλά είδη καυσίμων που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας με μικρότερο κόστος και σε μερικές περιπτώσεις δεν ευνοείται η χρήση αγροτικών υπολειμμάτων και άλλων καυσίμων, τα οποία θα μπορούσαν να βελτιώσουν την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα σε τοπικό επίπεδο [12].

2.2 Συν-καύση Γαιανθράκων και Βιομάζας

Η βιομάζα που παράγεται κάθε χρόνο στον πλανήτη μας υπολογίζεται ότι ανέρχεται σε 172 δισεκ. τόνους ξηρού υλικού, με ενεργειακό περιεχόμενο δεκαπλάσιο της ενέργειας που καταναλίσκεται παγκοσμίως στο ίδιο διάστημα. Οι τεχνολογικά και οικονομικά αναπτυγμένες χώρες επιβάλλουν την αξιοποίηση της βιομάζας με νέες τεχνολογίες, ώστε να παράγεται ενέργεια υψηλής απόδοσης, με ελάχιστη περιβαλλοντική επιβάρυνση, από ενεργειακά προϊόντα χαμηλής ή αρνητικής αξίας, αλλά υψηλού ενεργειακού περιεχομένου.



Σχήμα 2.1. Η συμμετοχή της βιομάζας (%) στην παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας [14]

Η διεργασία της 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 της συν-καύσης μπορεί να επιφέρει θετικά αποτελέσματα, όσον αφορά το κόστος, την αποδοτικότητα και το ύψος των εκπομπών. Η βιομάζα παρουσιάζει ενεργειακό περιεχόμενο δεκαπλάσιο της ενέργειας που καταναλίσκεται παγκοσμίως στο ίδιο διάστημα. Το τεράστιο αυτό ενεργειακό δυναμικό παραμένει κατά το μεγαλύτερο μέρος του ανεκμετάλλευτο, καθώς, σύμφωνα με πρόσφατες εκτιμήσεις, μόνο το 1/7 της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας καλύπτεται από τη βιομάζα και αφορά κυρίως τις παραδοσιακές χρήσεις της (καυσόξυλα κλπ.).

Παρολαυτά, στις βιομηχανικές χώρες χρησιμοποιείται βιομάζα κυρίως στην μορφή βιομηχανικών, αγροτικών αλλά και αστικών αποβλήτων, για την παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας. Τα βασικά πλεονεκτήματα είναι ότι το σχετικό κόστος είναι χαμηλότερο και η αποδοτικότητα των μονάδων υψηλότερη, ενώ οι εκπομπές SO_X, NO_X και CO₂ μπορούν να μειωθούν αρκετά, λαμβάνοντας υπόψιν ότι η βιομάζα μπορεί να αντικαταστήσει το 10%-50% του γαιάνθρακα. 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 των φόρων από τις εκπομπές CO₂, την οποία μπορεί να επιφέρει [13].

Στην Ελλάδα η βιομάζα εμφανίζεται με τις μορφές:

- Βιομάζα δασικής προέλευσης όπως καυσόξυλα, ξυλάνθρακες, υπολείμματα επεξεργασίας ξύλου,
- Γεωργικά υπολείμματα αγρού, όπως άχυρο σιτηρών, υπολείμματα καλαμποκιού, κλαδοδέματα δενδρωδών καλλιεργειών,
- Οργανικό μέρος αστικών στερεών απόβλητων και αστικά λύματα,
- Αγροτοβιομηχανικά απόβλητα καθώς και απόβλητα των βιομηχανικών τροφίμων (τυροκομεία, πυρηνελαιουργεία, οινοποιεία κ.α.),
- Απόβλητα κτηνοτροφίας (ζωικά περιττώματα κ.α.).

Η χρήση της βιομάζας παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, λόγω των κλιματικών και περιβαλλοντικών επιπτώσεων της μεγάλης χρήσης των συμβατικών καυσίμων, καθώς και λόγω της ραγδαίας μείωσης των αποθεμάτων αυτών των καυσίμων. Κατά συνέπεια, επιφέρει και αύξηση της χρήσης των τοπικών καυσίμων. Επίσης, η ορθή λειτουργία των εγκαταστάσεων μπορεί να οδηγήσει σε μείωση των πτητικών οργανικών ενώσεων και των πολυαρωματικών γαιανθράκων.

Η συν-καύση μπορεί να διεξαχθεί με διάφορους τρόπους. Οι τρόποι διεξαγωγής της είναι οι εξής:

- Άμεση συν-καύση, όπου η προ-επεξεργασμένη βιομάζα τροφοδοτείται στον κλίβανο του λέβητα, είναι η απλούστερη και πιο οικονομική μέθοδος, αν και λιγότερο βελτιστοποιημένη,
- Έμμεση συν-καύση, κατά την οποία μετά από την αεριοποίηση της βιομάζας, το παραγόμενο αέριο καύσιμο τροφοδοτείται στον κλίβανο του γαιάνθρακα. Είναι πιο δαπανηρή γιατί χρειάζεται επιπλέον επένδυση σε τεχνολογία αεριοποίησης και απαιτούνται φίλτρα καθαρισμού και επεξεργασίας του αερίου πριν την καύση,
- Παράλληλη καύση, όπου η καύση της βιομάζας διεξάγεται σε ξεχωριστό λέβητα και ο παραγόμενος ατμός αναμιγνύεται με τον ατμό που παράγεται στους συμβατικούς λέβητες του γαιάνθρακα. Απαιτεί χρήση υψηλού ποσοστού βιομάζας αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοσδήποτε τύπος. Ο λέβητας βιομάζας θα ήταν καλό να λειτουργεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες για να αποφευχθούν τυχόν προβλήματα διάβρωσης. Η παράλληλη καύση χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία χαρτιού και πολτού και "in situ" προϊόντα επεξεργασίας, όπως φλοιοί και απόβλητα ξύλου [16].

2.2.1 Απόδοση μονάδων καύσης και περιβαλλοντικά οφέλη

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει επενδύσει με πολλούς τρόπους στην παραγωγή και αξιοποίηση της βιομάζας εδώ και αρκετά χρόνια, καθότι καλύπτει πολλαπλές ανάγκες σε ποικίλες περιοχές. Το δυναμικό της παραγωγής εναπόκειται σε πολλούς παράγοντες και διαφέρει σημαντικά από κράτος σε κράτος. Η θέρμανση είναι ο σημαντικότερος τομέας χρήσης της βιοενέργειας αυτή τη στιγμή στην Ευρώπη, καλύπτοντας περισσότερο από το 72% της συνολικής κατανάλωσης.

Για την εξασφάλιση του ενεργειακού εφοδιασμού της εκτός των ορυκτών καυσίμων, που είναι κυρίως εισαγωγές, αλλά και για την καταπολέμηση των κλιματικών αλλαγών, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έχει λάβει διάφορες πολιτικές πρωτοβουλίες. Μια εξ' αυτών είναι η υιοθέτηση της Πράσινης Βίβλου. Στα πλαίσια της Βίβλου προτείνονται για τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης:

- Η ανάπτυξη νέων και ανανεώσιμων μορφών ενέργειας (συμπεριλαμβανομένων και των βιοκαυσίμων),
- Η θέσπιση φορολογικών μηχανισμών για τον προσανατολισμό της ζήτησης προς καλύτερα ελεγχόμενες μορφές κατανάλωσης,

 Η εξισορρόπηση της πολιτικής προσφοράς μέσω δράσεων, που να είναι σαφώς υπέρ μιας πολιτικής για την ζήτηση.

Το τυπικό εύρος λειτουργίας των μονάδων συν-καύσης είναι μεταξύ 50 MWe και 700 MWe, με λίγες μονάδες μεταξύ 5 και 50 MWe. Η πλειοψηφία των μονάδων είναι εφοδιασμένες με λέβητες για κονιορτοποιημένο γαιάνθρακα [7].

Η τεχνολογία για την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας στον ελληνικό χώρο έχει προχωρήσει στον τομέα της καύσης. Συγκεκριμένα, η εφαρμογή που υπάρχει σήμερα, είναι η μικτή καύση ελαιοπυρηνόξυλου και λιγνίτη η οποία έχει δοκιμαστεί στις Μονάδες Ι και ΙΙ του Θερμικού Σταθμού της Μεγαλόπολης, ισχύος 125 MWe η κάθε μία, ενώ έχει εφαρμοστεί και η καύση απορριπτόμενης ξυλείας σε συνδυασμό με λιγνίτη σε λέβητα με κινούμενη εσχάρα.

Το Πανευρωπαϊκό Δίκτυο Βιοενέργειας αποτίμησε 21 εγκαταστάσεις συν-καύσης βιομάζας στη Φιλανδία, στη Σουηδία, στη Δανία, στη Γερμανία, στην Ιταλία, στην Αυστρία και στην Πορτογαλία. Οι εγκαταστάσεις αυτές συνκαίουν βιομάζα με τύρφη και απόβλητα. Σε εννιά από αυτές η βιομάζα συνκαίεται με γαιάνθρακα. Η συνεισφορά της βιομάζας σε λέβητες με εσχάρες κυμαίνεται από 20-95%, σε λέβητες ρευστοποιημένης κλίνης από 22-90%, σε εγκαταστάσεις με κονιοποιημένο καύσιμο από 3-20%, και εγκαταστάσεις με αεριοποίηση 3-8%, της συνολικής κατανάλωσης καυσίμου. Το μέγεθος αυτών των εγκαταστάσεων κυμαίνεται από <1 έως 300 MWth. Έχει βρεθεί ότι τα κύρια προβλήματα στην συν-καύση σχετίζονται με τη διαχείριση και την τροφοδοσία των καυσίμων. Οι περισσότερες τεχνολογίες συν-καύσης λειτουργούν ικανοποιητικά, αλλά είναι δύσκολο να ομογενοποιηθούν τα καύσιμα βιομάζας, που είναι κατάλληλα για καύση. Αυτά που έχουν υψηλό περιεχόμενο σε αλκάλια, είναι προβληματικά και η χρήση διαφορετικών καυσίμων βιομάζας μαζί με γαιάνθρακα απαιτεί επιπλέον έλεγχο και εξειδικευμένες τεχνολογίες διαχείρισης.

Στις Η.Π.Α. από το 1980, διάφορες δοκιμές συν-καύσης ολοκληρώθηκαν με επιτυχία σε πολλούς τύπους καυστήρων, σε εγκαταστάσεις που είχαν δυνατότητες από 15 έως 500MWe. Τα αποτελέσματα αυτών των επιδείξεων έδειξαν ότι οι κυκλωνικοί λέβητες είναι κατάλληλοι για την συν-καύση της βιομάζας αφού απαιτούν τις λιγότερες δυνατές μετατροπές. Οι κυκλωνικοί λέβητες συνκαίουν ξύλο σε ένα εύρος 1-10%. Οι καυστήρες για την καύση του γαιάνθρακα μπορούν να συνκαύσουν το ξύλο σε ένα εύρος 2-10%. Μέχρι το τέλος του 2012, η δυναμικότητα εγκατάστασης της ισχύος βιομάζας στις ΗΠΑ υπερέβη τα 10000 MW και η παραγωγική ικανότητα έχει προγραμματιστεί να αντιπροσωπεύει το 50% της συνολικής παραγωγής ενέργειας στο τέλος του 2050.

Στην Δανία, μια από τις μεγαλύτερες εγκαταστάσεις συν-καύσης βιομάζας με γαιάνθρακα είναι η μονάδα ηλεκτροπαραγωγής Studstrup. Έχει χωρητικότητα ηλεκτρικής ενέργειας 700 MW και τέθηκε σε λειτουργία το 1968. Το 2016, ο σταθμός παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος μετατράπηκε από σταθμό με κύριο καύσιμο τον άνθρακα σε σταθμό με χρήση της βιομάζας, είτε ως κύριο καύσιμο, είτε ως μίγμα καυσίμου με τον άνθρακα [17]. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιεί ως καύσιμο άνθρακα και σιτάρι σε αναλογία 20% [18].Επιτυγχάνει συνολική απόδοση 92%, ποσοστό που τον κάνει τον πιο αποδοτικό σταθμό του κόσμου [19]. Στο Σχήμα 2.2 φαίνεται η μονάδα ηλεκτροπαραγωγής.



Σχήμα 2.2. Μονάδα ηλεκτροπαραγωγής Studstrup [17]

Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζεται ο σταθμός παραγωγής ενέργειας Amer, στην Ολλανδία. Η μονάδα συμπαραγωγής λειτουργεί από το 1993 και παράγει ηλεκτρισμό και θερμότητα. Αυτή η μονάδα έχει επαρκή ικανότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας για περίπου ένα εκατομμύριο νοικοκυριά. Η θερμότητα που παράγεται στην ίδια μονάδα χρησιμοποιείται για τη θέρμανση θερμοκηπίων και τροφοδοτεί επίσης μερικές πόλεις. Οι κύριοι τύποι καυσίμων είναι ο σκληρός άνθρακας και η βιομάζα, τα οποία εισάγονται σε σκάφη και κονιοποιούνται σε σκόνη πριν από την καύση. Η βιομάζα διατίθεται σε μορφή ξύλου, δηλαδή συμπιεσμένα κομμάτια πριονιδιού. Για να καταστεί δυνατή η επεξεργασία των σφαιριδίων ξύλου, ο σταθμός παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας διαθέτει μια ειδική αποβάθρα εκφόρτωσης βιομάζας, με εγκαταστάσεις αποθήκευσης βιομάζας σε διαφορετικά σιλό. Η μονάδα λειτουργεί με απόδοση πάνω από 85% [20].



Σχήμα 2.3. Σταθμός παραγωγής ενέργειας Amer [21]

Αξιοσημείωτη μονάδα παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος είναι η DRAX στο Ηνωμένο Βασίλειο, η οποία παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.4. Είναι ένας μεγάλος σταθμός παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με βιομάζα και άνθρακα, στο Βόρειο Γιορκσάιρ της Αγγλίας. Έχει χωρητικότητα 2.6 GW για βιομάζα και χωρητικότητα 1.29 GW για άνθρακα. Η παραγωγική ικανότητα των 3906 MW είναι η υψηλότερη από κάθε σταθμό παραγωγής ενέργειας στο Ηνωμένο Βασίλειο, παρέχοντας περίπου το 6% της παροχής ηλεκτρικής ενέργειας του Ηνωμένου Βασίλειο. Ο σταθμός δοκίμασε την συν-καύση βιομάζας και γαιάνθρακα το καλοκαίρι του 2004. Ο σταθμός καίει ένα μεγάλο φάσμα βιομάζας, κυρίως συσσωματώματα ξύλου, ελαιοπυρήνων, κέλυφος από φιστίκι κλπ [22]. Ο σταθμός διαθέτει έξι λέβητες Babcock Power, οι οποίοι έχουν χωρητικότητα έως και 2200000 lb / h (277 kg / s) και απόδοση 95% [23].



Σχήμα 2.4. Μονάδα παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος DRAX [22]

Μια πρόσφατη έρευνα για την εφαρμογή της μικτής καύσης, παγκοσμίως, έδειξε ότι υπάρχουν περισσότεροι από 240 θερμοηλεκτρικοί σταθμοί που χρησιμοποιούν ως καύσιμα βιομάζα ή απορρίμματα μαζί με άνθρακα. Τα τελευταία 5-10 χρόνια έχει υπάρξει αξιοσημείωτη πρόοδος στην ανάπτυξη της συνδυασμένης χρήσης βιομαζικών υλικών σε ανθρακικούς σταθμούς παραγωγής ενέργειας.

Συγκεκριμένα, στην Κορέα η καύση βιομάζας με κονιοποιημένο άνθρακα σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής έχει ήδη εγκριθεί και βρίσκεται σε λειτουργία. Έρευνα έχει διεξαχθεί για την καύση διαφόρων υλικών βιομάζας και άνθρακα και έχουν εκτελεστεί πειράματα σε υπάρχοντες σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής. Σύμφωνα με τους κανονισμούς του 2012 που εφαρμόστηκαν στην Κορέα, η απαιτούμενη αναλογία των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας έχει αυξηθεί ετησίως και πρόκειται να αυξηθεί από το σημερινό 3% στο 10% το 2024. Διεξήχθη μια μελέτη με σκοπό τον προσδιορισμό της απόδοσης, όταν αναμειγνύεται βιομάζα με χαμηλής τάξης γαιάνθρακα. Χρησιμοποιήθηκαν πέντε είδη βιομάζας για την συνκαύση (πυρηνόξυλο, πυρήνες ροδάκινου, κέλυφος φοινικοπυρήνων, κέλυφος καρυδιών και βιολογικά απόβλητα). Όλες οι αποδόσεις του λέβητα κυμάνθηκαν από 86 – 88% [2].

Η Κίνα διαθέτει άφθονη ποσότητα βιομάζας με παραγωγικότητα περίπου 5 δισεκατομμυρίων τόνων ετησίως. Σήμερα, στις μονάδες συν-καύσης της βιομάζας στην Κίνα, η ισχύς φτάνει την τιμή των 3000 KW περίπου [1].



Σχήμα 2.5. Συμμετοχή της Κίνας στην συν-καύση στο τέλος του 2016 [2]

Στο σημείο αυτό αξίζει να επισημανθεί ότι η μικτή καύση γαιάνθρακα και βιομάζας έναντι σκέτου γαιάνθρακα, συνεπάγεται και πολλά περιβαλλοντικά οφέλη όπως:

- Μηδενικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), αφού θεωρείται ότι το βιογενές κλάσμα του εν λόγω καυσίμου είναι 100% (δηλαδή η ποσότητα CO₂ που εκλύεται κατά την καύση του βιοκαυσίμου είναι ίση με αυτή που απορροφήθηκε από το περιβάλλον μέσω του φαινομένου της φωτοσύνθεσης, αποδίδοντας έτσι μηδενικό ισοζύγιο εκπομπών). Συγκεκριμένα, στην Ελλάδα η μείωση των εκπομπών CO₂ είναι περίπου 140000tn/έτος,
- Σχεδόν πλήρης είναι και η απουσία του θείου από ξυλώδη καύσιμα, που είναι υπεύθυνο για την όξινη βροχή, και ελεγχόμενη η παρουσία του αζώτου από τις εκπομπές,
- Ορθή αξιοποίηση παραπροϊόντων και υπολειμμάτων γεωργικών και δασικών βιομηχανιών,
- Διαχείριση απορριμμάτων και αποβλήτων,
- Μονάδες παραγωγής ενέργειας από συμβατικά στερεά καύσιμα (άνθρακα, λιγνίτη)
 με βελτιωμένες τις εκπομπές ρύπων τους,
- Εφόσον μειώνεται η ποσότητα εξόρυξης γαιάνθρακα, μειώνεται και το περιβαλλοντικό κόστος της εξόρυξης.
- Η παράταση του χρόνου ζωής των κοιτασμάτων γαιάνθρακα. Στον Ελλαδικό χώρο η εξοικονόμηση λιγνίτη υπολογίζεται σε περίπου 210000 tn/έτος ανά λιγνιτική μονάδα εγκατεστημένης ισχύος 300MWe [7].

Από μια πρόσφατη έρευνα στην Κίνα, το κόστος παραγωγής ενέργειας των μονάδων συν-καύσης γαιάνθρακα με βιομάζα είναι σημαντικά υψηλότερο από αυτό της απλής καύσης του γαιάνθρακα και το LCOE (levelized cost of electricity) αυξήθηκε περίπου 8%. Οι ετήσιες εκπομπές CO₂ μειώθηκαν κατά 276000 τόνους, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες εκπομπές από καύση καθαρού γαιάνθρακα, οι ετήσιες εκπομπές SO₂ μειώθηκαν κατά 3562 τόνους και κατά 22.236 τόνους οι εκπομπές NO_x. Επίσης, 212000 τόνοι βιομάζας το χρόνο αντικατέστησαν 106000 τόνους γαιάνθρακα. Το γεγονός αυτό βοήθησε τόσο στον περιορισμό εξόρυξης του γαιάνθρακα, όσο και στην ανακύκλωση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως την βιομάζα [3].



Σχήμα 2.6. LCOE των μονάδων καύσης γαιάνθρακα και συν-καύσης με βιομάζα [3]

2.2.2 Επίδραση ανόργανης ύλης στη λειτουργία των μονάδων καύσης

Η χρήση καυσίμων βιομάζας σε σύγχρονα συστήματα καύσης μπορεί να δημιουργήσει σημαντικά προβλήματα κατά τη διάρκεια λειτουργίας τους, ακόμα και να οδηγήσει σε απενεργοποίηση των μονάδων, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο το λειτουργικό κόστος των μονάδων αυτών. Η πλειοψηφία των προβλημάτων αυτών συνδέεται με το χαμηλό σημείο ροής της τέφρας των βιοκαυσίμων, λόγω των μεγάλων ποσοστών της σε αλκαλικά μέταλλα, δηλαδή κάλιο και νάτριο και αλκαλικές γαίες, ασβέστιο και μαγνήσιο, καθώς επίσης και σε πυρίτιο, χλώριο και θείο, τα οποία θεωρούνται τα κυριότερα προβληματικά στοιχεία.

Παρακάτω, μελετώνται ξεχωριστά οι επιδράσεις των στοιχείων αυτών στην καύση.

 Επίδραση του καλίου: Οι βιομάζες περιέχουν κάλιο, το οποίο εξαερώνεται και ανασυντίθεται κατά την καύση, σχηματίζοντας οξείδια, υδροξείδια, χλωρίδια και θειικά, η παρουσία των οποίων εξαρτάται από τη σύσταση και το χρόνο παραμονής του καυσίμου στις συνθήκες καύσης. Τα παραπάνω συστατικά παρουσιάζουν πολύ χαμηλές θερμοκρασίες τήξης. Η συνεισφορά τους στις επικαθίσεις εξαρτάται από την πίεση εξαέρωσής τους. Όσον αφορά τη συμπεριφορά του καλίου, μπορεί να συμπυκνωθεί ομογενώς στις επιφάνειες των σωληνώσεων, δημιουργώντας ένα ρευστοποιημένο φλοιό ή μπορεί να συμπυκνωθεί ετερογενώς, προκαλώντας αρχικά το σχηματισμό κολλώδους επιφάνειας στην ιπτάμενη τέφρα και να προσκρούσει στη συνέχεια στην επιφάνεια των σωληνώσεων. Όταν το κάλιο υγροποιηθεί σε ένα σωματίδιο ιπτάμενης τέφρας, η θερμοκρασία τήξης και η κολλώδης υφή της επιφάνειάς του θα εξαρτώνται από τους ρυθμούς υγροποίησης και διάχυσης του καλίου στον πυρήνα του σωματιδίου και θα είναι μικρότερες από αυτές των κόκκων SiO₂ που εξαρχής βρίσκεται στο σωματίδιο. Το κάλιο είναι ένα πολύ ευκίνητο στοιχείο των φυτών και βρίσκεται σε νεότερους και αναπτυσσόμενους ιστούς σε μεγαλύτερο ποσοστό, από ότι στον κορμό ή τα κοτσάνια. Το γεγονός αυτό, σκιαγραφεί την τάση σε διάφορα είδη βιομάζας να προκαλούν επικαθίσεις. Έτσι, τα ξύλα από κορμούς αναμένεται να παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά από ένα φυλλώδες καύσιμο, όσον αφορά τις επικαθίσεις.

- <u>Επίδραση του νατρίου</u>: Το νάτριο έχει παρόμοια δράση με το κάλιο, αλλά είναι λιγότερο σημαντικό από το κάλιο στη δημιουργία επικαθίσεων.
- Επίδραση ασβεστίου και μαγνησίου: Τα στοιχεία αυτά έχουν την τάση να αντιδρούν με το θείο, το χλώριο, το φωσφόρο, καθώς και με διάφορα μέταλλα, όπως ψευδάργυρο, υδράργυρο. Απ' αυτές τις ενώσεις, δημιουργούνται συμπυκνώματα κατά την ψύξη των αερίων της καύσης υπό μορφή λεπτομερών σωματιδίων.
 Θεωρούνται σημαντικά, διότι συμβάλλουν στη δημιουργία επικαθίσεων στα τοιχώματα των λεβήτων καύσης.
- Επίδραση του θείου: Γενικά, τα βιοκαύσιμα, τα οποία είναι πλούσια σε θείο προκαλούν επικαθίσεις πλούσιες σε K₂SO₄ και CaSO₄. Το θείο, όπως και τα αλκάλια, εξαερώνεται κατά την καύση και υγροποιείται, αφού αντιδράσει με τα αλκάλια και το χλώριο στα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας ή απευθείας πάνω στις επιφάνειες που είναι παράλληλες στο ρέον αέριο, σχηματίζοντας μια λευκή επίστρωση. Το θείο με τη μορφή του CaSO₄ λειτουργεί ως σύνδεσμος μεταξύ των σωματιδίων που είναι προσκολλημένα στις σωληνώσεις των υπερθερμαντών.
- Επίδραση του χλωρίου: Κατά τη διάρκεια της καύσης παράγονται σταθερά αέρια, που περιέχουν χλώριο υπό μορφή αλκαλίων και υδροχλωρίου. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η καταλυτική δράση του χλωρίου στην αεριοποίηση των αλκαλίων. Το χλώριο είναι από τα λίγα στοιχεία που αντιδρούν εύκολα με τα πυριτικά αλκάλια. Η αντίδραση αυτή σχηματίζει αέριο, το οποίο είναι συγχρόνως σταθερό και πτητικό, ενώ έχει την ιδιότητα να προκαλεί την υγροποίηση των αερίων που βρίσκονται μέσα στον καυστήρα. Η περιεκτικότητα του χλωρίου καθορίζει το ποσό των αλκαλίων που

εξαερώνονται και μέσω αυτών το βαθμό των εναποθέσεων. Για το λόγο αυτό, η περιεκτικότητα του χλωρίου και των αλκαλίων σε ένα καύσιμο είναι πολύ σημαντικοί παράγοντες στο σχηματισμό των επικαθίσεων. Είναι αρκετά σύνηθες, καύσιμα με μεγάλη περιεκτικότητα σε αλκάλια και μικρή περιεκτικότητα σε χλώριο να προκαλούν λιγότερα προβλήματα επικαθίσεων, σε σύγκριση με καύσιμα μέσης συγκέντρωσης αλκαλίων και μεγαλύτερης συγκέντρωσης σε χλώριο.

Επίδραση του πυριτίου: Το πυρίτιο, υπό μορφή SiO₂ σχηματίζει εύτηκτα μίγματα χαμηλής θερμοκρασίας τήξης, αντιδρώντας με ενώσεις αλκαλίων. Έτσι, ενώ το SiO₂ ως ένωση τήκεται στους 1700°C, ως μίγμα 68% SiO₂ και 32% K₂O τήκεται στους 769°C. Σημειώνεται ότι το ποσοστό των αλκαλίων στις τέφρες βιομάζας, είναι της τάξεως του 25-35%. Οι επικαθίσεις σε ρευστοποιημένες κλίνες σε θερμοκρασίες 760-900°C αποτελούνται κυρίως από ενώσεις SiO₂[13].

Οι κυριότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:

$$2 \operatorname{SiO}_2 + \operatorname{Na_2CO_3} \rightarrow \operatorname{Na_2O.2SiO_2} + \operatorname{CO_2}$$
$$4 \operatorname{SiO}_2 + \operatorname{K_2CO_3} \rightarrow \operatorname{K_2O.4SiO_2} + \operatorname{CO_2}$$

Οι αντιδράσεις αυτές υποδεικνύουν ότι καλιούχα και νατριούχα άλατα αντιδρούν με το SiO₂ του υλικού της κλίνης, σχηματίζοντας εύτηκτα μίγματα χαμηλών σημείων τήξης.

Γενικότερα, επικαθίσεις προκαλούνται όταν η θερμοκρασία των αντιδράσεων μεταξύ των βασικών σωματιδίων με τις όξινες επιφάνειες του κλιβάνου είναι χαμηλότερη από τη θερμοκρασία του κλιβάνου.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Δείγματα και Πρόσθετα Υλικά

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν διάφορα δείγματα βιομάζας, δυο πρόσθετα υλικά και ένας λιγνίτης.

Τα βιομαζικά υλικά ήταν άγρια αγκινάρα, άχυρο σίτου και πυρήνες ροδάκινου και τα δυο πρόσθετα υλικά που αναμείχθηκαν με τα προαναφερόμενα βιομαζικά ήταν ο Βωξίτης και το Κλινόχλωρο σε διάφορες αναλογίες.

3.1.1. Συλλογή και προεπεξεργασία δειγμάτων

Η άγρια αγκινάρα παραχωρήθηκε από το ΚΑΠΕ (Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας). Το άχυρο σίτου προήλθε από την περιοχή της Πτολεμαΐδας και οι πυρήνες ροδάκινου από την Ένωση Αγροτικών Συνεταιρισμών Γιαννιτσών, (Πέλλα).

Το δείγμα του λιγνίτη προήλθε από το Λιγνιτικό Κέντρο Πτολεμαΐδας, της Μαυροπηγής (Κύριο Πεδίο).

Η επιθυμητή κοκκομετρία των βιομαζικών δειγμάτων ήταν -250μm έτσι ώστε να μη δημιουργηθούν φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας και μάζας κατά την καύση. Για το σκοπό αυτό όλα τα δείγματα αλέστηκαν στον μαχαιρόμυλο τύπου Pulverisette 15, της εταιρείας FRITSCH, με μαχαίρι κοπής και κόσκινο 0.25 mm ώστε να παραχθεί δείγμα με κοκκομετρία μικρότερη από 0.25 mm.

Στη συνέχεια, τα δείγματα ταξινομήθηκαν κατά μέγεθος κόκκων σε δονούμενα κόσκινα τύπου Analyssete 3 PRO της εταιρείας FRITSCH.

Τα πρόσθετα υλικά αναμείχθηκαν σε ποσοστά 3, 5 και 10 % κατά βάρος με τα βιομαζικά και τα παραχθέντα δείγματα κάηκαν στο φούρνο σε θερμοκρασίες 550 ή 900 °C, ανάλογα με την περαιτέρω χρήση τους, για την παραγωγή τεφρών. Μετά την επιθυμητή θερμοκρασία τα δείγματα παρέμειναν στο φούρνο για ένα ορισμένο χρονικό διάστημα, ώστε να σταθεροποιηθεί η απώλεια βάρους τους.

Τέλος, τα βιομαζικά υλικά αναμείχθηκαν με τον λιγνίτη Μαυροπηγής σε αναλογίες 30% κατά βάρος και ακολούθησε η παραπάνω διαδικασία καύσης στο φούρνο.

3.1.2 Χαρακτηρισμός δειγμάτων και πρόσθετων υλικών

Από την προσεγγιστική ανάλυση προσδιορίζονται η υγρασία, η τέφρα, τα πτητικά συστατικά και ο μόνιμος άνθρακας.

Το περιεχόμενο της υγρασίας καθορίζεται συμβατικά με τη μέτρηση της απώλειας του ποσοστού βάρους ενός θρυμματισμένου (< 250 μm) 0.5-1 g δείγματος μετά από θέρμανση για μια ώρα σε 110°C υπό κενό και σε αδρανή ατμόσφαιρα (ASTM D5142, D5373, D4239 για λιγνίτη και CEN/TC335 για βιομάζα). Το ποσοστό της υγρασίας υπολογίζεται από τον τύπο:

$$Υγρασία(\%) = \frac{Aρχικό Βάρος - Βάρος στους 110°C}{Aρχικό Βάρος} *100$$

Ο προσδιορισμός της τέφρας πραγματοποιήθηκε κατά τα πρότυπα ΕΝ 14775 για τα βιομαζικά υλικά, και ASTM D1102-84 για τους λιγνίτες, σύμφωνα με τα οποία κάθε ξηρό δείγμα (110°C) κάηκε σε θερμοκρασία 550°C και 780°C, αντίστοιχα. Έπειτα, η τέφρα που παράγεται μεταφέρθηκε σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, έως ότου να φτάσει σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και εν συνεχεία ζυγίστηκε ξανά. Ο υπολογισμός της τέφρας δίνεται από τη σχέση:

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

Το πτητικό περιεχόμενο ισούται με την απώλεια βάρους ενός ξηρού, θρυμματισμένου δείγματος διαστάσεων < 250 μm, όταν θερμαίνεται σε μια καθορισμένη θερμοκρασία, σε αδρανή ατμόσφαιρα, για έναν ορισμένο χρόνο.

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

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

Η στοιχειακή ανάλυση των γαιανθράκων συνίσταται στον ποσοτικό προσδιορισμό του άνθρακα (C), του υδρογόνου (H), του αζώτου (N), του θείου (S), και του οξυγόνου (O). Ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων C, H, N, S O έγινε με τη χρήση του αυτόματου στοιχειακού αναλυτή, τύπου Flash 200 Series, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific, στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Το ποσοστό του οξυγόνου υπολογίστηκε από τη διαφορά των C, H, N, S συμπεριλαμβανομένου του ποσοστού της τέφρας επί ξηρού, από το 100, όπως παρατηρείται από την παρακάτω σχέση:

$$O(\% \epsilon \pi i \xi \eta \rho o \dot{\upsilon}) = 100 - [C\% + H\% + N\% + S\% + \tau \dot{\varepsilon} \varphi \rho \alpha\%]$$

Ο προσδιορισμός της ανώτερης θερμογόνου δύναμης επί ξηρού, άνευ τέφρας, δίνεται από τον εξής τύπο:

HHV =
$$[(33.5(C) + 142.3(H) - 15.4(O) - 14.5(N)] *10^{-2} (MJ/Kg) [4]$$

όπου:

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

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω τα πρόσθετα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο Βωξίτης και το Κλινόχλωρο.

Ο Βωξίτης [διάσπορο (α-AlOOH), βαιμίτης (γ-AlOOH), γυψίτης (γ-Al(OH₃)) αιματίτης (α-Fe₂O₃), καολινίτης (Al₂Si₂O₅(OH)₄) και ανατάσης (TiO₂)] είναι πέτρωμα που περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις υδροξειδίων του αργιλίου. Είναι υπολειμματικός σχηματισμός που προκύπτει από την αποσάθρωση πετρωμάτων πλούσιων σε αργιλοπυριτικές ενώσεις. Το χρώμα του ποικίλει ανάλογα με την παρουσία ή απουσία συγκεκριμένων ορυκτών ή οξειδίων σιδήρου και μπορεί να εμφανίζεται ως κόκκινος, κίτρινος, γκρίζος ή λευκός. Το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο για τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία είχε κόκκινο με καστανοκόκκινο χρώμα [24].

Το Κλινόχλωρο ή Χλωρίτης, με χημικό τύπο ((Mg, Al, Fe)₆ [(Si, Al)₄ O₁₀](OH₈)), ανήκει στην ομάδα των φυλλοπυριτικών ορυκτών. Εμφανίζονται κυρίως σε σχιστολίθους με χαμηλό βαθμό μεταμόρφωσης και σε ιζηματογενείς αποθέσεις, κυρίως αργιλικές. Είναι επίσης προϊόντα εξαλλοίωσης εκρηξιγενών πετρωμάτων που περιέχουν μαρμαρυγίες καθώς και υδροθερμικών εξαλλοιώσεων. Το χρώμα του είναι κυρίως πράσινο σε διάφορες αποχρώσεις ενώ σπανιότερα είναι κίτρινο ή καστανό. Για την παρούσα πειραματική διαδικασία το Κλινόχλωρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν σε μια απόχρωση του πράσινου [25].

Η ορυκτολογική ανάλυση των πρόσθετων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του συστήματος αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD), τύπου D-8 Advance της εταιρίας Bruker στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

3.2 Μεθοδολογία Εκτέλεσης των Πειραμάτων

Τα πειράματα τα οποία εκτελέστηκαν για την παρούσα εργασία ήταν:

- Η ανάλυση ευτηκτότητας των δειγμάτων, με ή χωρίς την παρουσία των πρόσθετων υλικών, με τη χρήση του θερμαινόμενου μικροσκοπίου οριζόντιου άξονα, με σκοπό την συμπεριφορά της τήξης του κάθε δείγματος της βιομάζας ή των μιγμάτων βιομάζας με λιγνίτη,
- Η θερμοβαρυτική ανάλυση ή ανάλυση TGA με πειραματικό όργανο το θερμοζυγό, με σκοπό τη μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς των δειγμάτων βιομάζας ή λιγνίτη και των μιγμάτων τους κατά την καύση, με ή χωρίς την παρουσία των πρόσθετων υλικών,
- Οι ορυκτολογικές αναλύσεις των τεφρών των δειγμάτων βιομάζας, λιγνίτη και των μιγμάτων με τα πρόσθετα υλικά χρησιμοποιώντας το περιθλασίμετρο ακτίνων X (XRD), τύπου D-8 Advance της εταιρίας Bruker.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά όλες οι πειραματικές διαδικασίες καθώς και τα όργανα, η αρχή λειτουργίας τους και οι παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψιν για τα δείγματα σε κάθε διαδικασία.

3.3 Θερμική Ανάλυση Δειγμάτων Παρουσία Πρόσθετων Υλικών

3.3.1 Περιγραφή εξοπλισμού

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα της ανάλυσης TGA είναι ο θερμοζυγός τύπου TGA 6, της εταιρίας Perklin Elmer, ο οποίος βρίσκεται στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.1), τα κύρια μέρη του θερμοζυγού είναι το σύστημα θέρμανσης και ψύξης, ένας φούρνος και ο ηλεκτρονικός θερμοζυγός.



Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση του θερμοζυγού

Η θερμοκρασία του φούρνου του θερμοζυγού κυμαίνεται από 0 μέχρι 1000°C με ακρίβεια 2°C και το δείγμα θερμαίνεται με ρυθμό 0-100 °C/min. Η θέρμανση γίνεται με συνδυασμό ακτινοβολίας και βεβιασμένης κυκλοφορίας ενός φέροντος αερίου που διαπερνά τη διάταξη. Γύρω από το σύστημα θέρμανσης υπάρχει ένα σύστημα αυτόματης ψύξης, αποτελούμενο από ένα σωλήνα που περιβάλλει το φούρνο χρησιμοποιώντας νερό ως ψυκτικό μέσο. Το σύστημα είναι θερμικά μονωμένο και συνδέεται με σύστημα μέτρηση σήματος, το οποίο αποτελείται από έναν ηλεκτρονικό μικροζυγό.

Ο μικροζυγός και το σύστημα θέρμανσης συνδέονται με έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή, με σκοπό την καταγραφή του σήματος του μικροζυγού και τον έλεγχο της λειτουργίας του θερμοζυγού και του θερμοκρασιακού προγράμματος. Τα αποτελέσματα είναι

σε μορφή γραφημάτων, στα οποία απεικονίζεται η μάζα (TG καμπύλες) και ο ρυθμός μεταβολής μάζας (DTG καμπύλες) του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου που αναλύθηκε.

Αρχικά το δείγμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα και ύστερα στον υποδοχέα μέσα στο φούρνο. Ο υποδοχέας συνδέεται με το ζυγό μέσω ενός βραχίονα με δύο μέρη, αντισταθμιζόμενος από ένα απόβαρο. Ο βραχίονας στηρίζεται σε ηλεκτρικό πηνίο, που βρίσκεται σε μαγνητικό πεδίο, με τη θέση του να προσδιορίζεται από έναν οπτικό αισθητήρα, καθώς και οποιαδήποτε εκτροπή προκαλεί παροχή ρεύματος στο πηνίο. Η μάζα του δείγματος προσδιορίζεται από τη σχετική αλλαγή θέσης του βραχίονα από το σημείο αναφοράς του.

Τα αέρια που εισέρχονται στο θερμοζυγό είναι αέρια της ατμόσφαιρας της αντίδρασης (αέρας αν πρόκειται για καύση, ή άζωτο αν πρόκειται για πυρόλυση) και το φέρον αδρανές αέριο για τον καθαρισμό του θερμοζυγού.

3.3.2 Παράμετροι λειτουργίας και πειραματική διαδικασία

Για την εκτέλεση των πειραμάτων θερμοβαρυτικής ανάλυσης ήταν αναγκαίος ο προσδιορισμός ορισμένων βασικών παραμέτρων, όπως η κοκκομετρία και η μάζα του δείγματος που τοποθετείται στο δειγματοφορέα.

Αρχικά, όσον αφορά την κοκκομετρία, όσο πιο μικρή είναι τόσο πιο μεγάλος είναι ο λόγος επιφάνειας προς τον όγκο, με αποτέλεσμα να επιταχύνεται η διαδικασία της καύσης. Κύριο παράγοντα αποτελεί και η πυκνότητα του δείγματος στο δειγματοφορέα. Για να αποφευχθούν οι αποκλίσεις μεταξύ της θερμοκρασίας του δείγματος και της θερμοκρασίας του φούρνου, καθώς επίσης και η ανομοιόμορφη κατανομή μέσα στο δείγμα, η τοποθέτησή του υλικού θα πρέπει να γίνει με τη σωστή πυκνότητα, ώστε να μην επιφέρει μείωση θερμικής αγωγιμότητας, λόγω ύπαρξης θυλάκων αέρα μεταξύ στρωμάτων του υλικού, αλλά ούτε και να εμποδίζει την έξοδο των εκλυόμενων αερίων, προκαλώντας θερμοκρασιακή μετατόπιση της TG καμπύλης. Η μάζα του υλικού που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ήταν περίπου 20mg με μεγέθη κόκκων μικρότερα των 250 μm, που είναι και η κατάλληλη τιμή ώστε να αποφευχθούν φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Στο θερμοζυγό εκτελέστηκαν πειράματα πυρόλυσης και καύσης. Για την εκτέλεση των πειραμάτων πυρόλυσης διοχετεύτηκε στο φούρνο, αέριο άζωτο με ρυθμό ροής 35 mL/min. Το άζωτο χρησιμεύει στον έλεγχο της ατμόσφαιρας στο εσωτερικό του φούρνου, καθώς εκδιώκει τον αέρα από το εσωτερικό του. Επίσης, παρασύρει και απομακρύνει άμεσα τα πτητικά αέρια προϊόντα από το χώρο της αντίδρασης για την ελαχιστοποίηση των δευτερογενών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των αερίων προϊόντων και του θερμού στερεού. Για την εκτέλεση των πειραμάτων της καύσης, διοχετεύτηκε αέρας με ρυθμό 35 mL/min.

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

Τα θερμογραφήματα TGA αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό των σχετικών παραμέτρων καύσης, όπως την αρχική (T_i) και την τελική (T_f) θερμοκρασία καύσης, την μέγιστη θερμοκρασία T_{max} και τον ρυθμό απώλειας βάρους (R_{max}). Η αρχική θερμοκρασία υπολογίστηκε στο 1% της μετατροπής του δείγματος. Η αντιδραστικότητα (R_f) υπολογίστηκε σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$R_{f} = \frac{Rmax}{Tmax} *100$$

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

3.4 Αναλύσεις Ευτηκτότητας των Τεφρών Παρουσία των Πρόσθετων Υλικών

Η ανάλυση ευτηκτότητας πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του θερμαινόμενου μικροσκοπίου οριζόντιου άξονα (Σχήμα 3.2), στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, σύμφωνα με το πρότυπο CEN/ITS 15370 σε οξειδωτικές συνθήκες. Σκοπός αυτής της ανάλυσης είναι η παρακολούθηση της συμπεριφοράς της τήξης των τεφρών της βιομάζας και των μιγμάτων με τα πρόσθετα υλικά.

Η ανώτατη θερμοκρασία του μικροσκοπίου είναι μέχρι τους 1550 °C με ρυθμό ανόδου 9-13 °C/min.

Το πείραμα ξεκίνησε με μια πολύ μικρή ποσότητα τέφρας να τοποθετείται στην υποδοχή του θερμαινόμενου μικροσκοπίου με τη θερμοκρασία να αυξάνεται σταθερά. Η πρώτη μικρή αλλοίωση του δείγματος αναφέρεται ως σημείο αρχικής παραμόρφωσης, για το οποίο σημειώθηκε η θερμοκρασία, όπως επίσης και έγινε λήψη φωτογραφίας τη στιγμή της πρώτης αλλοίωσης. Με την πάροδο του χρόνου και την σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας, η αλλοίωση του δείγματος ήταν όλο και πιο εμφανής, μέχρι τη στιγμή που έφτασε στη μέγιστη θερμοκρασία ροής. Καθόλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας λήφθηκαν φωτογραφίες, καθώς και οι αντίστοιχες θερμοκρασίες του σημειώθηκαν είναι η θερμοκρασία της αρχικής παραμόρφωσης (initial deformation – IDT), η θερμοκρασία μαλάκυνσης

(softening – ST), η θερμοκρασία ημισφαιρίου (hemisphere – HT) και η θερμοκρασία ροής (flow – FT) όπου είναι και η τελική θερμοκρασία του δείγματος.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται το θερμαινόμενο μικροσκόπιο του εργαστηρίου.



Σχήμα 3.2: Θερμαινόμενο μικροσκόπιο οριζόντιου άξονα

3.5 Ορυκτολογικές Αναλύσεις των Τεφρών

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις των τεφρών πραγματοποιήθηκαν με το σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD), τύπου D-8 Advance της εταιρίας Bruker (Σχήμα 3.3) με την χρήση του λογισμικού DIFFRAC Evaluation και την βάση δεδομένων JCPDS το οποίο βρίσκεται στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων –Χ βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης ακτίνων –Χ πάνω στους κρυστάλλους, με σκοπό να προσδιοριστούν οι κρυσταλλικές φάσεις των ορυκτών. Είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος προσδιορισμού κρυσταλλικών φάσεων. Παράλληλα, γίνεται έλεγχος για το πόσο επηρεάζει η θερμοκρασία το σχηματισμό των κρυσταλλικών φάσεων.

Για να καταστούν τα δείγματα κατάλληλα για ανάλυση, λειοτριβήθηκαν στον αχάτη και η σκόνη που προέκυψε τοποθετήθηκε σε ειδικό πλαστικό υποδοχέα του περιθλασίμετρου με επιφάνεια μερικών cm². Αρχικά, δέσμη ακτίνων –Χ κατευθύνθηκε στο δείγμα, και οι ακτίνες υπόκειντο σε περίθλαση. Καθώς το δείγμα περιστρεφόταν στη δέσμη των ακτίνων, παρατηρήθηκε συμφασική ανάκλαση των ακτινών από την επιφάνειά του, αλλά μόνο σε ορισμένες γωνίες (2θ), για τις οποίες ο απαριθμητής κατέγραψε την ένταση τη ανακλώμενης ακτινοβολίας.

Για τη μέτρηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε λυχνία χαλκού τάσης 35kV και έντασης 35mA με καταμετρητή LynxEye και φίλτρο νικελίου. Οι συνθήκες μέτρησης ήταν 4-70°, βήμα 0.02° και χρόνο/βήμα 63s. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται το περιθλασίμετρο του εργαστηρίου το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την πειραματική διαδικασία.



Σχήμα 3.3: Περιθλασίμετρο τύπου D-8 Advance

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

4.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων Βιομάζας και Λιγνίτη

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 4.1, τα βιομαζικά υλικά περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό πτητικών συστατικών από το λιγνίτη Μαυροπηγής. Αυτό σημαίνει ότι οι βιομάζες καίγονται και αναφλέγονται ταχύτερα, καθώς η περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά συνεισφέρει στη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου. Το ποσοστό του μόνιμου άνθρακα αντιθέτως, φαίνεται ότι είναι μεγαλύτερο στο λιγνίτη απ' ότι στις βιομάζες, με εξαίρεση των πυρήνων ροδάκινου. Τέλος, το ποσοστό της τέφρας στα βιομαζικά υλικά είναι σε μικρότερο επίπεδο από το λιγνίτη Μαυροπηγής.

Δείγμα	Πτητικά	Μόνιμος άνθρακας	Τέφρα
Αγκινάρα (ΑΓΚ)	71.0	13.3	15.7
Άχυρο Σίτου (ΣΙΤ)	81.2	7.3	11.5
Πυρήνες ροδάκινου (PO)	76.3	18.6	5.1
Λιγνίτης Μαυροπηγής (Λ.Μ)	57.5	17.1	25.4

Πίνακας 4.1. Προσεγγιστική ανάλυση δειγμάτων (% επί ξηρού)

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 4.2, τα ποσοστά του αζώτου είναι κάτω από 2% με εξαίρεση την αγκινάρα, όπου φτάνει στο 2.8%. Αυτή η ένδειξη είναι οριακή για την πιθανότητα ύπαρξης εκπομπών των ενώσεων αζώτου στις θερμικές διεργασίες (πυρόλυση, καύση). Τα ποσοστά του θείου σε όλα τα δείγματα είναι αμελητέα και δεν αναμένονται να δημιουργήσουν προβλήματα εκπομπών SO₂ κατά την καύση. Η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη των βιομαζικών υλικών, είναι παρόμοια με αυτή του λιγνίτη. Το δείγμα της αγκινάρας παρουσιάζει την μικρότερη τιμή ΑΘΔ (19.2%) όσον αφορά τις βιομάζες.

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

Δείγμα	С	Н	Ν	S	0	A.Θ.Δ.* (MJ/Kg)
Αγκινάρα (ΑΓΚ)	41.2	6.1	2.8	0.2	34.0	19.2
Άχυρο Σίτου (ΣΙΤ)	46.9	7.1	1.0	-	33.5	23.2
Πυρήνες ροδάκινου (ΡΟ)	49.3	6.0	1.2	-	38.4	20.0
Λιγνίτης Μαυροπηγής (Λ.Μ)	49.9	5.5	1.6	0.5	26.6	25.7

*επί ξηρού άνευ τέφρας

Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζεται η ορυκτολογική ανάλυση (XRD) των τεφρών των μεμονωμένων δειγμάτων από την καύση τους στους 900°C. Ο χαλαζίας (SiO₂) βρίσκεται σε μεγάλη ποσότητα στο δείγμα άχυρου σίτου και πυρήνων ροδάκινου, καθώς επίσης και στον λιγνίτη Μαυροπηγής. Επίσης, σημαντική είναι η ποσότητα του ασβεστίτη (CaCO₃) στο δείγμα της αγκινάρας και στον λιγνίτη. Ακόμη, στην τέφρα του λιγνίτη παρουσιάζεται σημαντική ποσότητα ανυδρίτη (CaSO₄). Στους πυρήνες ροδάκινου, στο άχυρο σίτου και στο λιγνίτη εμφανίζονται μικρές ποσότητες αστρίων (αλβίτης, μικροκλινής, ορθόκλαστο), καθώς επίσης, στο άχυρο σίτου εμφανίζονται μικρές ποσότητες καλιούχων ορυκτών, όπως αρκανίτης (K₂SO₄), ενώ στους πυρήνες ροδάκινου και την αγκινάρα συλβίνης (KCl). Μικρή ποσότητα υδροξυαπατίτη (Ca₅(PO₄)₃(OH)) συναντάται στο άχυρο σίτου.

ΟΒΛΙΖΤΟ ΛΟΓΙΖΕΣ ΦΑΣΕΙΣ		ΔΕΙΓΜΑ					
OF INIOAOI IKEZ WAZEIZ	ΣΙΤ	РО	АГК	Л.М			
Χαλαζίας SiO ₂	+++	+++	++	+++			
Ασβεστίτης CaCO3	+	+	+	+			
Ανυδρίτης CaSO4	+			++			
Μοσχοβίτης $KAl_2(Si_3AlO_{10})(OH)_2$		+		+			
Μικροκλινής K(AlSi ₃)O ₈		+		+			
Φθοριοαπατίτης Ca ₅ (PO ₄) ₃ F			+				
Φαιρχιλντίτης K ₂ Ca(CO ₃) ₂	+						
Υδροξυαπατίτης Ca5(PO4)3(OH)	+						
Αιματίτης Fe ₂ O ₃			+	+			
Αρκανίτης Κ ₂ SO ₄	+						
Περίκλαστο MgO			+				
Αλβίτης ασβεστούχος (Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈				+			
Συλβίνης ΚCl			+				
Aλβίτης Na(AlSi3O8)	+	+					
Ορθόκλαστο KAlSi ₃ O ₈	+						
Κραουσίτης $KFe(SO_4)_2H_2O$			+				

Πίνακας 4.3. Ορυκτολογική ανάλυση τεφρών των αρχικών δειγμάτων βιομάζας και λιγνίτη

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

Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζεται η ορυκτολογική ανάλυση των μιγμάτων των βιομαζικών υλικών με τον λιγνίτη Μαυροπηγής, σε αναλογία 70:30, μετά από καύση στους 900 °C. Όπως φαίνεται, ο χαλαζίας (SiO₂) βρίσκεται σε μεγάλη ποσότητα στα μίγματα του άχυρου σίτου και των πυρήνων ροδάκινου, ενώ εμφανίζεται σε σημαντική ποσότητα στο μίγμα της αγκινάρας. Επίσης, σε σημαντική ποσότητα εμφανίζεται ο ασβεστίτης (CaCO₃) και στα τρία μίγματα. Μικρές ποσότητες αστρίων εμφανίζονται και στα τρία δείγματα με εξαίρεση το ορθόκλαστο (KalSi₃O₈), που παρουσιάζεται μόνο στο μίγμα του άχυρου σίτου. Και τα τρία μίγματα εμφανίζουν μικρές ποσότητες από ανυδρίτη (CaSO₄), περίκλαστο (MgO), γκελενίτη (Ca₂(Al(AlSi)O₇) και ανορθίτη (Ca_{.66}Na_{.34}Al_{1.66}Si_{2.34}O₈). Σε σύγκριση με τον Πίνακα 4.3, διαπιστώνεται ότι οι ορυκτολογικές φάσεις που προκύπτουν στα μίγματα είναι οι ίδιες με αυτές των μεμονωμένων δειγμάτων.

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΦΑΣΕΙΣ		ΔΕΙΓΜΑΤ	A
ΟΓΥΚΙΟΛΟΙΙΚΕΣ ΦΑΖΕΙΣ	Λ.Μ/ΣΙΤ	Л.М/РО	Λ.Μ/ΑΓΚ
Χαλαζίας SiO ₂	+++	+++	++
Ασβεστίτης CaCO3	+	+	+
Αιματίτης Fe ₂ O ₃	+	+	+
Φθοριοαπατίτης Ca ₅ (PO ₄) ₃ F			+
Αλβίτης ασβεστούχος (Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈			+
Μικροκλινής K(AlSi ₃)O ₈		+	+
Αρκανίτης K ₂ SO ₄	+		
Υδροξυαπατίτης Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	+		
Αλβίτης Na(AlSi ₃ O ₈)	+	+	
Ορθόκλαστο KAlSi ₃ O ₈	+		
Ανυδρίτης CaSO4	+	+	+
Μοσχοβίτης $KAl_2(Si_3AlO_{10})(OH)_2$	+	+	+
Περίκλαστο MgO	+	+	+
Γκελενίτης Ca ₂ (Al(AlSi)O ₇	+	+	+
Ανορθίτης νατριούχος (Ca,Na)Al,Si) ₄ O ₈	+	+	+

Πίνακας 4.4	C	ουκτολονικ	ή ανάλυση	τεφρών των	πινμάτων	Biouáča	ис кан <u>)</u>	ωνίτη
11ivukus 4.4.	C	ρυκιολογικ	ij uvuriooij	ι ιεφρων ιων	μιγμαιων	ρισμαςι	ις και /	uvyiiij

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

4.2 Θερμική Συμπεριφορά κατά την Καύση των Δειγμάτων παρουσία των Πρόσθετων Υλικών

4.2.1 Μεμονωμένα δείγματα

Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζονται οι καμπύλες καύσης των βιομαζικών υλικών με τα πρόσθετα υλικά, τον Βωξίτη και το Κλινόχλωρο. Όπως παρατηρείται, οι DTG καμπύλες χωρίζονται σε δυο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, το οποίο κυμαίνεται από 200-370 °C, η απώλεια μάζας του δείγματος σχετίζεται με την ολική αποσύνθεση της ημι-κυτταρίνης, σχεδόν σε όλη την αποσύνθεση της κυτταρίνης και στη μερική αποσύνθεση της λιγνίνης. Σε αυτό το στάδιο εκλύεται και απομακρύνεται η μεγαλύτερη ποσότητα της πτητικής ύλης. Το δεύτερο στάδιο, το οποίο κυμαίνεται από 400-520 °C, σχετίζεται με την αποσύνθεση της λιγνίνης και αντιστοιχεί στην καύση των δευτερογενών αερίων και του εξανθρακώματος. Όπως φαίνεται, οι καμπύλες καύσης των αρχικών υλικών είναι σχεδόν ταυτόσημες με αυτές των αναμειγμένων με τα πρόσθετα. Αυτό συμβαίνει γιατί η διάσπαση των πρόσθετων δεν είναι εμφανής, εξαιτίας του γαμηλού ρυθμού αντίδρασης. Στο δείγμα άγυρου σίτου στο πρώτο στάδιο, η κορυφή είναι υψηλότερη από τα δείγματα αγκινάρας και πυρήνων ροδάκινου, λόγω της υψηλότερης περιεκτικότητάς του σε κυτταρίνη και ημι-κυτταρίνη. Επίσης, στο δεύτερο στάδιο οι κορυφές των δειγμάτων άχυρου σίτου και πυρήνων ροδάκινου έχουν παρόμοια τιμή, ενώ της αγκινάρας φαίνεται να είναι υψηλότερη εξαιτίας της μεγαλύτερης περιεκτικότητάς της σε λιγνίνη.

Στις καμπύλες DTG των βιομαζικών υλικών αναμειγμένων με τα "πρόσθετα", στο δεύτερο στάδιο και συγκεκριμένα από τους 450 °C και μετά, οι κορυφές των διαγραμμάτων αντιστοιχούν και στην συμμετοχή των "πρόσθετων", τα οποία ευρίσκονται σε μικρή ποσότητα.







Σχήμα 4.1. Καμπύλες καύσεις DTG βιομαζικών υλικών με και χωρίς την παρουσία πρόσθετων. α. Δείγμα αγκινάρας και πρόσθετα, β. Δείγμα άχυρο σίτου και πρόσθετα, γ. Δείγμα πυρήνων ροδάκινου και πρόσθετα.

Στο Σχήμα 4.2. παρατίθενται οι καμπύλες DTG του βωξίτη και του κλινόχλωρου. Ο βωξίτης διασπάται σε γυψίτη [γ-Al(OH)3], βαιμίτη (γ-AlOOH) και διάσπορο (α-AlOOH). Η διάσπαση του γυψίτη προσδιορίζεται σε θερμοκρασία γύρω στους 280 °C και σχετίζεται με την απώλεια μάζας ομάδων OH [26]. Η διάσπαση του βαιμίτη ξεκινά στους 480 °C και ολοκληρώνεται στους 520 °C. Το διάσπορο χάνει το 12% της μάζας του κατά την αφυδροξυλίωση, σε θερμοκρασία περίπου 500-530 °C [27].

Το κλινόχλωρο περιέχει συνδυασμό αργιλοπυριτικής δομής με ασβέστιο και σίδηρο. Σύμφωνα με αναλύσεις, έχει αυξημένη περιεκτικότητα σε αργίλιο και λιγότερη σε σίδηρο [11]. Διασπάται σε ενστατίτη (MgSiO₃), φορστερίτη (Mg₂SiO₄), σπινέλιο (MgAl₂O₄) και νερό. Η διάσπαση του ενστατίτη λαμβάνει χώρα στους 838 °C, του φορστερνίτη στους 862 °C και του σπινέλιου στους 880 °C [5]. Στην DTG καμπύλη του κλινόχλωρου, δυο μικρές κορυφές που εμφανίζονται στις θερμοκρασίες 600 και 800 °C αντιστοιχούν στη διάσπαση του νερού [6].



Σχήμα 4.2. Καμπύλες καύσεις DTG των πρόσθετων υλικών, βωξίτη και κλινόχλωρου.

Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται όλες οι χαρακτηριστικές παράμετροι της καύσης των υπό εξέταση δειγμάτων, καθώς επίσης και παρουσία των πρόσθετων υλικών. Όπως παρατηρείται, οι θερμοκρασίες ανάφλεξης των βιομαζικών υλικών είναι σχεδόν παραπλήσιες με υψηλότερη του σίτου (160 °C), ενώ δεν παρουσιάζουν σχεδόν καμία αλλαγή με την παρουσία πρόσθετων. Η ανάφλεξη των πυρήνων ροδάκινου, που παρουσιάζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία (136 °C), υποδηλώνει ότι το υλικό περιέχει συστατικά που αποσυντίθενται εύκολα. Όσον αφορά την αντιδραστικότητα R_f, το άχυρο σίτου φαίνεται να είναι πιο αντιδραστικό σε σχέση με τα άλλα δυο βιομαζικά υλικά. Όπως παρατηρείται, η αντιδραστικότητα των δειγμάτων βιομάζας ελαττώθηκε σε μικρό βαθμό μετά την ανάμειξή τους με βωξίτη και κλινόχλωρο. Πιο συγκεκριμένα, η σειρά αντιδραστικότητας είναι: ΣΙΤ>ΣΙΤ/ΚΛΙΝ>ΣΙΤ/ΒΩΞ> ΑΓΚ> ΑΓΚ/ΒΩΞ> ΑΓΚ/ΚΛΙΝ> ΡΟ> ΡΟ/ΒΩΞ> ΡΟ/ΚΛΙΝ.

Δείγμα	T _i (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} (10 ² /min)	R _f (10 ² /min*K)	T _f (°C)		
Αγκινάρα (ΑΓΚ)	145	307	6.9	5.1	706		
Άχυρο Σίτου (ΣΙΤ)	160	316	10.9	11.6	538		
Πυρήνες ροδάκινου (PO)	136	315	5.0	4.1	549		
Βωξίτης							
Αγκινάρα (ΑΓΚ)	146	304	6.4	4.8	708		
Άχυρο Σίτου (ΣΙΤ)	157	312	10.6	7.7	541		
Πυρήνες ροδάκινου (PO)	138	319	4.7	3.5	543		
Βωξίτης	428	535	1.7	0.6	651		
		Κλινόχλο	ορο				
Αγκινάρα (ΑΓΚ)	137	305	6.2	4.6	712		
Άχυρο Σίτου (ΣΙΤ)	161	311	10.5	8.8	542		
Πυρήνες ροδάκινου (PO)	139	318	4.9	3.3	547		
Κλινόχλωρο	504	649	0.4	0.2	848		

Πίνακας 4.5. Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των δειγμάτων

4.2.2 Μίγματα λιγνίτη/βιομάζας

Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζεται η καμπύλη καύσης του δείγματος λιγνίτη Μαυροπηγής. Το πρώτο στάδιο ξεκινά στους 220 °C και σταματά στους 480 °C και το δεύτερο στάδιο φτάνει στους 750 °C. Ο λιγνίτης χρειάζεται μεγαλύτερη θερμοκρασία από τα βιομαζικά υλικά για να απελευθερωθούν τα πτητικά συστατικά του, τα οποία καίγονται σχετικά αργά κατά την διάρκεια του πρώτου σταδίου, μαζί με το εξανθράκωμα. Η απόδοση του εξανθρακώματος είναι υψηλότερη από εκείνη των βιομαζικών υλικών και στην συγκεκριμένη περίπτωση εξακολουθούσε να καίγεται μέχρι τους 600 °C. Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα, υπάρχει μια κορυφή στους 680 °C, η οποία σχετίζεται με την αποσύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου που περιέχεται στην τέφρα του. Η χαμηλή αντιδραστικότητα του εξανθρακώματος του λιγνίτη ευθύνεται για την ατελή καύση του στις μονάδες παραγωγής ενέργειας και για την ύπαρξη άκαυστου άνθρακα. Για το λόγο αυτό, παρουσιάζει αρκετό ενδιαφέρον η διερεύνηση του κατά πόσον τα βιομαζικά υλικά με υψηλότερη αντιδραστικότητα μπορούν να συνεισφέρουν και να επιταχύνουν το ρυθμό καύσης όταν αναμειχθούν με το λιγνίτη, το οποίο είναι πολύ σημαντικό για τις εφαρμογές συν-καύσης.



Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζονται οι καμπύλες καύσης των μιγμάτων του λιγνίτη Μαυροπηγής και των βιομαζικών υλικών σε αναλογίες 70:30. Όπως φαίνεται, η καμπύλη των μιγμάτων και στα τρία δείγματα βρίσκεται ανάμεσα στις καμπύλες των βιομαζικών υλικών και του λιγνίτη Μαυροπηγής, τείνοντας περισσότερο προς αυτή του λιγνίτη.

Επίσης, από τις καμπύλες DTG παρατηρείται η ετερογένεια της βιομάζας σε σχέση με τον λιγνίτη. Τα βιομαζικά υλικά εμφανίζουν περισσότερες κορυφές στις καμπύλες από το δείγμα του λιγνίτη Μαυροπηγής.









Στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζονται οι παράμετροι καύσης των μιγμάτων του λιγνίτη με τη βιομάζα. Όπως παρατηρείται, η θερμοκρασία ανάφλεξης, η οποία καθορίζεται από την ποσότητα των πτητικών συστατικών, την ενέργεια που απελευθερώνεται από αυτά, την αναλογία των Η/C και την σύσταση των καυσίμων, ελαττώθηκε με την ανάμειξη των βιομαζικών υλικών με τον λιγνίτη σε σχέση με τη θερμοκρασία ανάφλεξης των σκέτων βιομαζικών δειγμάτων. Επίσης, αναμιγνύοντας τον λιγνίτη με τα βιομαζικά υλικά, ο ρυθμός της καύσης του βελτιώθηκε, και ο δείκτης αντιδραστικότητας (R_f) αυξήθηκε σε σχέση με του λιγνίτη.

Πίνακας 4.6. Χαρακτηριστικές παράμετροι καύσης των μιγμάτων λιγνίτη Μαυροπηγής/βιομάζας

Δείγμα	T _i (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} (10 ² /min)	R _f (10 ² /min*K)	T _f (⁰C)
Л.М/АГК 70:30	140	384	4.5	3.0	711
Λ.Μ/ΣΙΤ 70:30	151	366	5.6	4.0	632
А.М/РО 70:30	135	369	4.4	3.5	701
Λ.Μ	131	391	4.1	2.5	713

4.3 Επίδραση των Πρόσθετων Υλικών στην Ευτηκτότητα των Τεφρών

4.3.1 Μεμονωμένα δείγματα

Στον Πίνακα 4.7 παρουσιάζεται η συμπεριφορά τήξης της τέφρας ως προς τις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες (IDT, ST, HT, FT) των αρχικών δειγμάτων βιομάζας και αναμεμειγμένων με τα πρόσθετα. Οι θερμοκρασίες παραμόρφωσης κυμάνθηκαν από 1010 °C έως 1050 °C, ενώ οι θερμοκρασίες ροής κυμάνθηκαν από 1190 °C έως και 1500 °C. Τη μεγαλύτερη θερμοκρασία παραμόρφωσης παρουσίασε το δείγμα της αγκινάρας, ενώ τη μικρότερη το άχυρο σίτου εξαιτίας της περιεκτικότητάς του σε αρκανίτη (σημείο τήξης 1070°C). Επιπλέον, το δείγμα των πυρήνων ροδάκινου εμφάνισε την υψηλότερη θερμοκρασία τήξης, ενώ το δείγμα της αγκινάρας τη χαμηλότερη. Αυτό συνέβη εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητας των πυρήνων ροδάκινου σε χαλαζία, του οποίου το σημείο τήξης είναι πάνω από 1700°C, ενώ το δείγμα της αγκινάρας περιέχει συλβίνη με σημείο τήξης τους 801°C και κραουσίτη με σημείο τήξης τους 156.6°C. (Πίνακας 4.3)

Μετά την προσθήκη βωξίτη και κλινόχλωρου σε αναλογίες 3% και 5%, το θερμοκρασιακό εύρος της αρχικής παραμόρφωσης των δειγμάτων κυμάνθηκε από 1146-1299 °C με υψηλότερη τιμή να κατέχει το δείγμα του άχυρου σίτου στην ανάμειξή του με 5% βωξίτη, ενώ την χαμηλότερη τιμή το δείγμα του άχυρου σίτου με ανάμειξη 3% κλινόχλωρο. Η θερμοκρασία ροής ξεκίνησε από 1321 °C στο δείγμα της αγκινάρας με 3% κλινόχλωρο και έφτασε μέχρι και πάνω από 1550 °C στο δείγμα του άχυρου σίτου με 5% βωξίτη. Όπως φαίνεται, η ανάμειξη των δειγμάτων βιομάζας με βωξίτη επέφερε μεγαλύτερες θερμοκρασίες τήξης από την ανάμειξή τους με κλινόχλωρο, με εξαίρεση την αγκινάρα η οποία στην ανάμειξή της με 5% βωξίτη και 5% κλινόχλωρο έφτασε σε παραπλήσια θερμοκρασία ροής (πάνω από 1500 °C). Αυτό συνέβη εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας του βωξίτη σε αργίλιο.

Συμπερασματικά, ανάλογα με το σύστημα καύσης και τη μέγιστη θερμοκρασία που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν αυτά τα βιομαζικά υλικά, το ποσοστό ανάμειξης του βωξίτη μπορεί να κυμαίνεται από 3 έως 5%. Όσον αφορά το δείγμα των πυρήνων ροδάκινου, η προσθήκη βωξίτη σε ποσοστό 3% φαίνεται να είναι ικανοποιητική.

Πίνακας 4.7. Σύγκριση των θερμοκρασιών τήξης της τέφρας των βιομαζικών υλικών και τω	ν
μιγμάτων με πρόσθετα βωξίτη και κλινόχλωρο.	

Δείγμα	Αρχική παραμόρφωση (IDT) (°C)	Μαλάκυνση (ST) (°C)	Ημισφαίριο (HT) (°C)	Ροή (FT) (°C)
ΑΓΚ	1050	1120	1178	1190
$A\Gamma K + 3\% B\Omega \Xi$	1209	1313	1382	1435
$A\Gamma K + 5\% B\Omega \Xi$	1205	1414	1443	>1500
$A\Gamma K + 3\% K\Lambda IN$	1162	1278	1297	1321
$A\Gamma K + 5\% K\Lambda IN$	1177	1366	1450	>1500
ΣΙΤ	1010	1080	1140	1240
$\Sigma IT + 3\% B\Omega \Xi$	1209	1362	1375	1515
$\Sigma IT + 5\% B\Omega \Xi$	1299	1509	>1550	>1550
$\Sigma IT + 3\% KAIN$	1146	1308	1312	1404
Σ IT + 5% K Λ IN	1199	1358	1372	1421
ΡΟΔ	1048	1253	1421	1500
$PO\Delta + 3\% B\Omega\Xi$	1225	1355	1445	1532
$PO\Delta + 5\% B\Omega\Xi$	1254	1363	1465	1532
$PO\Delta + 3\% KAIN$	1223	1338	1361	1420
$PO\Delta + 5\% KAIN$	1250	1359	1392	1470

Στα Σχήματα 4.5, 4.6 και 4.7, φαίνονται οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες του αρχικού δείγματος τέφρας της βιομάζας και μετά την προσθήκη βωξίτη και κλινόχλωρου σε αναλογίες 3% και 5%. Στο Σχήμα 4.5, και στις δυο αναλογίες των πρόσθετων, ο βωξίτης αυξάνει την θερμοκρασία ροής. Η διαφορά θερμοκρασίας της αρχικής παραμόρφωσης με τη θερμοκρασία ροής (IDT - FT) δηλώνει μείωση του ρυθμού επικαθίσεων στους λέβητες μετά τη χρήση των πρόσθετων. Πιο συγκεκριμένα, για το αρχικό δείγμα της αγκινάρας η διαφορά είναι 140°C, για το μίγμα αγκινάρας με βωξίτη είναι πάνω από 290°C και για το μίγμα αγκινάρας με βωζιτη είναι πάνω από 290°C.



Σχήμα 4.5. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες τήξης της τέφρας του αρχικού δείγματος αγκινάρας και αναμιγμένου με βωξίτη και κλινόχλωρο. α. Αγκινάρα και 3% των πρόσθετων. β. Αγκινάρα και 5% των πρόσθετων.

Στο Σχήμα 4.6, το μίγμα με το άχυρο σίτου και βωξίτη και στις δυο αναλογίες, φαίνεται πως επιφέρει μεγαλύτερες θερμοκρασίες αρχικής παραμόρφωσης και ροής της τέφρας.



Σχήμα 4.6. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες τήξης της τέφρας του αρχικού δείγματος άχυρου σίτου και αναμιγμένου με βωξίτη και κλινόχλωρο. α. Άχυρο σίτου και 3% των πρόσθετων. β. Άχυρο σίτου και 5% των πρόσθετων.

Στο Σχήμα 4.7 για το δείγμα των πυρήνων ροδάκινου, φαίνεται επίσης πως τα μίγματα της τέφρας με τον βωξίτη επιφέρουν μεγαλύτερες θερμοκρασίες τήξης. Ο ρυθμός επικαθίσεων και σε αυτή την περίπτωση αναμένεται να είναι μικρότερος με τη χρήση πρόσθετων.



Σχήμα 4.7. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες τήξης της τέφρας του αρχικού δείγματος πυρήνων ροδάκινου και αναμιγμένου με βωξίτη και κλινόχλωρο. α. Πυρήνες ροδάκινου και 3% των πρόσθετων. β. Πυρήνες ροδάκινου και 5% των πρόσθετων.

4.3.2 Μίγματα λιγνίτη/βιομάζας

Στον Πίνακα 4.8 παρουσιάζεται η συμπεριφορά τήξης της τέφρας ως προς τις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, για τα μίγματα των δειγμάτων της βιομάζας με τον λιγνίτη Μαυροπηγής, πριν και μετά τη χρήση πρόσθετων.

Το δείγμα του λιγνίτη Μαυροπηγής παρουσίασε θερμοκρασία ροής στους 1360°C εξαιτίας της περιεκτικότητάς του σε αργιλοπυριτικά ορυκτά και Fe₂O₃ με σημείο τήξης μεγαλύτερο από 1500°C (Πίνακας 4.3).

Και στα τρία μίγματα των βιομαζικών υλικών και του λιγνίτη, η αρχική παραμόρφωση (IDT) κυμάνθηκε από 1015°C έως 1069°C. Η αρχική παραμόρφωση κάθε μίγματος λιγνίτη/βιομάζας μειώθηκε κάπως σε σχέση με την αρχική παραμόρφωση του λιγνίτη (1120°C), εξαιτίας των περιεχόμενων αλκαλίων των βιομαζικών δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, υψηλότερη αρχική παραμόρφωση παρατηρήθηκε στο μίγμα πυρήνων ροδάκινου/λιγνίτη Μαυροπηγής (1069°C), ενώ χαμηλότερη τιμή παρατηρήθηκε στο μίγμα του άχυρου σίτου με τον λιγνίτη (1015°C).

Όπως φαίνεται, η θερμοκρασία της αρχικής παραμόρφωσης της τέφρας των μιγμάτων αυξήθηκε σημαντικά με τη χρήση πρόσθετων (207-250°C), με πιο υψηλές τιμές μετά την προσθήκη βωξίτη. Την μεγαλύτερη θερμοκρασία αρχικής παραμόρφωσης παρουσίασε το μίγμα πυρήνων ροδάκινου/λιγνίτη/5% βωξίτης (1276°C), ενώ την χαμηλότερη το μίγμα άχυρο σίτου/λιγνίτη/5% κλινόχλωρο (1240°C).

Επίσης, όσον αφορά τις θερμοκρασίες τήξης της τέφρας των μιγμάτων, το θερμοκρασιακό εύρος κυμάνθηκε από 1315°C έως και 1400°C. Η θερμοκρασία τήξης αυξήθηκε σε σχέση με του λιγνίτη κατά 40°C περίπου, με εξαίρεση το δείγμα της αγκινάρας, ακλουθώντας τη σειρά: Λ.Μ/ΡΟΔ> Λ.Μ/ΣΙΤ> Λ.Μ/ΑΓΚ.

Η χρήση πρόσθετων αύξησε αρκετά την θερμοκρασία ροής σε σχέση με τα μίγματα βιομάζας/λιγνίτη (από 12 έως 125°C) με υψηλότερη τιμή να φτάνει το μίγμα άχυρο σίτου/λιγνίτης Μαυροπηγής/5% βωξίτης (1550°C), και χαμηλότερη τιμή (1345°C) το μίγμα αγκινάρα/λιγνίτης Μαυροπηγής/ 5% κλινόχλωρο.

Δείγμα	Αρχική παραμόρφωση (IDT) (°C)	Μαλάκυνση (ST) (°C)	Ημισφαίριο (HT) (°C)	Poή (FT)(°C)
Λ.Μ	1120	1220	1335	1360
Λ.Μ/ΑΓΚ	1059	1200	1295	1315
Λ .M/A Γ K + 5% B Ω Ξ	1267	1380	1398	1423
Λ .M/AFK + 5% KAIN	1251	1326	1334	1345
Λ .M/ Σ IT	1015	1200	1290	1398
Λ .M/ Σ IT+ 5% B Ω E	1265	1492	1550	1550
Λ .M/ Σ IT+ 5% K Λ IN	1240	1328	1333	1410
Λ .M/PO Δ	1069	1200	1362	1400
Λ .M/PO Δ + 5% BQ Ξ	1276	1452	1460	1499
Λ .M/PO Δ + 5% KAIN	1254	1323	1332	1360

Πίνακας 4.8. Σύγκριση των θερμοκρασιών τήξης της τέφρας των μιγμάτων λιγνίτη και βιομάζας σε αναλογία 70:30 και των μιγμάτων λιγνίτη, βιομάζας και πρόσθετων.

Στα Σχήματα 4.8, 4.9, 4.10 παρατηρούνται σε διαγράμματα οι συμπεριφορές τήξης της τέφρας για το κάθε μίγμα με τα βιομαζικά υλικά, με ή χωρίς την παρουσία πρόσθετων. Το μίγμα με 5% βωξίτη κατείχε το υψηλότερο θερμοκρασιακό εύρος, ενώ ο λιγνίτης Μαυροπηγής βρίσκεται ενδιάμεσα των μιγμάτων. Η μεγαλύτερη διαφορά θερμοκρασίας της αρχικής παραμόρφωσης και της ροής (FT – IDT) δείχνει πως με τη χρήση πρόσθετων αναμένεται μείωση του ρυθμού επικαθίσεων σε κλιβάνους καύσης.



Σχήμα 4.8. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες τήξης τέφρας του λιγνίτη Μαυροπηγής, των μιγμάτων λιγνίτη και αγκινάρας (70:30) και των μιγμάτων λιγνίτη, αγκινάρας και πρόσθετων (5%).



Σχήμα 4.9. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες τήξης τέφρας του λιγνίτη Μαυροπηγής, των μιγμάτων λιγνίτη και άχυρου σίτου (70:30) και των μιγμάτων λιγνίτη, άχυρου σίτου και πρόσθετων (5%).



Σχήμα 4.10. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες τήξης τέφρας του λιγνίτη Μαυροπηγής, των μιγμάτων λιγνίτη και πυρήνων ροδάκινου (70:30) και των μιγμάτων λιγνίτη, πυρήνων ροδάκινου και πρόσθετων (5%).

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα βιομαζικά υλικά είχαν υψηλότερη περιεκτικότητα σε πτητική ύλη και χαμηλότερη σε τέφρα, σε σχέση με τον λιγνίτη Μαυροπηγής. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη των βιομαζικών δειγμάτων ήταν παραπλήσια με αυτή του λιγνίτη. Από την ορυκτολογική ανάλυση των τεφρών, προέκυψε ότι το άχυρο σίτου, οι πυρήνες ροδάκινου και ο λιγνίτης παρουσίασαν υψηλές συγκεντρώσεις SiO₂. Η άγρια αγκινάρα και ο λιγνίτης εμφάνισαν σημαντική ποσότητα CaCO₃. Οι ορυκτολογικές φάσεις των μιγμάτων ήταν ίδιες με αυτές των μεμονωμένων δειγμάτων.

Η καύση όλων των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες από 140°C έως 700°C περίπου. Τα βιομαζικά υλικά εμφάνισαν μεγαλύτερη ετερογένεια από τον λιγνίτη. Η μεγαλύτερη απώλεια μάζας συνέβη μεταξύ 200 και 370°C, ενώ για τον λιγνίτη μεταξύ 200 και 500°C. Η σειρά θερμοχημικής αντιδραστικότητας ήταν: άχυρο σίτου> αγκινάρα> πυρήνες ροδάκινου> λιγνίτης Μαυροπηγής. Όσον αφορά τη συν-καύση του λιγνίτη Μαυροπηγής και των βιομαζικών υλικών, ο ρυθμός καύσης αυξήθηκε με τη συμμετοχή της βιομάζας, ενώ παράλληλα η τελική θερμοκρασία καύσης των μιγμάτων μειώθηκε σε σχέση με αυτή του λιγνίτη. Η θερμοχημική αντιδραστικότητα στα μίγματα της βιομάζας με τον λιγνίτη ακολούθησε τη σειρά: λιγνίτης Μαυροπηγής/άχυρο σίτου> λιγνίτης Μαυροπηγής/ αγκινάρα.

Μετά τη χρήση "πρόσθετων", βωξίτη και κλινόχλωρου, στα βιομαζικά υλικά, το θερμοκρασιακό εύρος της καύσης ήταν παραπλήσιο με αυτό των αρχικών, ενώ η αντιδραστικότητα μειώθηκε σε σχέση με τα αρχικά υλικά. Η θερμοχημική αντιδραστικότητα ακολούθησε τη σειρά: άχυρο σίτου/κλινόχλωρο> άχυρο σίτου/βωξίτης> αγκινάρα/βωξίτης> αγκινάρα/κλινόχλωρο> πυρήνες ροδάκινου/βωξίτης> πυρήνες ροδάκινου/κλινόχλωρο.

Κατά τη μελέτη της συμπεριφοράς τήξης της τέφρας, το δείγμα της αγκινάρας εμφάνισε την πιο υψηλή αρχική θερμοκρασία παραμόρφωσης (1050°C), ενώ το άχυρο σίτου την χαμηλότερη (1010°C). Η θερμοκρασία ροής των τεφρών των βιομαζικών υλικών, κυμάνθηκε από 1190°C, στο δείγμα της αγκινάρας, έως και 1500°C, στο δείγμα των πυρήνων ροδάκινου. Το δείγμα της αγκινάρας είχε τον υψηλότερο ρυθμό τήξης μεταξύ των δειγμάτων, ενώ οι πυρήνες ροδάκινου τον χαμηλότερο. Όσον αφορά τα μίγματα του λιγνίτη Μαυροπηγής και των βιομαζικών υλικών, οι θερμοκρασίες ροής αυξήθηκαν σε σχέση με το μεμονωμένο δείγμα του λιγνίτη έως 40°C, με εξαίρεση το μίγμα της αγκινάρας και ο ρυθμός τήξης μειώθηκε.

Μετά την προσθήκη βωξίτη και κλινόχλωρου, σε ποσοστά 3 και 5%, στα αρχικά βιομαζικά δείγματα, παρατηρήθηκε ακόμα περισσότερη μείωση του ρυθμού τήξης της τέφρας, καθώς επίσης και αύξηση της θερμοκρασίας παραμόρφωσης έως και 290 °C και ροής έως και 300°C περίπου, σε σχέση με τα μεμονωμένα δείγματα. Με την ανάμειξη των "πρόσθετων" στα μίγματα του λιγνίτη Μαυροπηγής και βιομάζας, οι θερμοκρασίες αρχικής παραμόρφωσης αυξήθηκαν σε σχέση με αυτές των αρχικών μιγμάτων έως και 250°C και οι θερμοκρασίες ροής έως και 150°C περίπου. Επίσης, ο ρυθμός τήξης της τέφρας μειώθηκε συγκριτικά με τα μίγματα λιγνίτη και βιομάζας.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη βιβλιογραφία

 Jingqi Sun, Dong Sun, Sen Guo, Evaluation on the Efficiency of Biomass Power Generation Industry in China, The Scientific World Journal, Article ID 831372, Vol. 214, 2014

[2] Tae-Young Mun, Tefera Zelalem Tumsa, Uendo Lee, Performance Evaluation of Cofiring various kinds of Biomass with low rank coals in a 500 Mwe coal-fired power plant, Elsevier Journal, University of Science Technology, Republic of Corea, vol. 115(P1), pages 954-962, 2016

[3] Yan Xu , Kun Yang, Jiahui Zhou and Guohao Zhao, Coal-Biomass Co-Firing Power Generation Technology: Current Status, Challenges and Policy Implications, MDPI, Open Access Journal, vol. 12, issue 9, 1-18, 2020

[4] Demirbas MF, Microalgae as a feedstock for biodiesel, Energy Educ. Sci Technol, chapter1. Introduction, page 11, 2010

[5] The upper thermal stability of clinochlore, Mg₅Al[AlSi₃O₁₀](OH)₈, at 10–35 kb PH₂O,
Hubert Staudigel & Werner Schreyer, Contributions to Mineralogy and Petrology, vol.
61, pages187–198, 1977

[6] Development of Microporosity in Chlinochlore upon heating, F. Villieras, J. Yvon, J.M. Cases, P. de Donato, F. Lhote and R. Baeza, Clays and Clay Minerals vol. 42, 1994

Ελληνική βιβλιογραφία

[7] Δ.Βάμβουκα, Βιομάζα, Βιοενέργεια και Περιβάλλον, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ, 2009

[8] Δ.Βάμβουκα, Αντιρυπογόνος χρήσις γαιανθράκων, Εκδόσεις ΙΩΝ, 2002

[9] Δ. Βάμβουκα, Νέες Τεχνολογίες Αξιοποίησης Γαιανθράκων για Παραγωγή Ενέργειας, Κεφάλαιο 3, Σημειώσεις Τεχνολογίας Αξιοποίησης Στερεών Καυσίμων

[10] Δ.Βάμβουκα, Σ.Σφακιωτάκης, Ο ρόλος των στερεών καυσίμων στην παγκόσμια αγορά ενέργειας, Σημειώσεις Εξευγενισμού Γαιανθράκων, 2016

[11] Δ.Ζωγράφος, Μείωση των Επικαθίσεων, Επισκωριώσεων και Συσσωματώσεων Κατά την Καύση Αγροτικών Υπολειμμάτων σε Ρευστοποιημένη Κλίνη, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Ιούνιος 2005

Διαδικτυακές πηγές

[12] https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/1374/1/02_chapter_4.pdf

[13] http://www.cres.gr/kape/publications/pdf/CleanCOALtech/7.Papamichail_Sygkafsi.pdf 9

[14] http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass_guide.pdf

[15] http://ikee.lib.auth.gr/record/80317/files/gri-2007-899.pdf

[16] http://www.cres.gr/kape/index_gr.htm 12

[17] https://en.wikipedia.org/wiki/Studstrup Power Station

[18]https://www.unece.org/fileadmin/DAM/timber/workshops/2007/belgrade/Presentations/or avainen2.pdf

[19]http://www.wplgroup.com/aci/wp-content/uploads/sites/2/2017/04/EBPe7-Dong-Energy-Exclusive-Site-Visits.pdf

[20] https://www.group.rwe/en/our-portfolio/our-sites/amer-power-plant

[21]https://en.wikipedia.org/wiki/Amercentrale#/media/File:Amercentrale_Geertruidenberg.j

pg

[22] https://en.wikipedia.org/wiki/Drax_Power_Station

[23]https://www.google.com/search?q=drax+power+station&sxsrf=ALeKk005EpQXmV2vQ 4XnLYe6Kt_UCZqw:1591086485938&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwidnb SG2LpAhXQN8AKHYWiA2EQ_AUoAXoECBsQAw&biw=1366&bih=608#imgrc=PIN_3

dYIp2EzNM

[24] https://en.wikipedia.org/wiki/Bauxite

[25] https://en.wikipedia.org/wiki/Chlorite_group

[26]http://users.uoa.gr/~econom/thalis/Coordinator/Papers/LASKOU-

%20Thermal%20%20characterization%20of%20bauxite%20samples,%202006.pdf

[27]<u>https://www.researchgate.net/profile/Theo_Kloprogge/publication/27463539_Thermal_d</u> ecomposition_of_bauxite_minerals_Infrared_emission_spectroscopy_of_gibbsite_boehmite_ and_diaspore/links/00463533a1a1562daa000000/Thermal-decomposition-of-bauxiteminerals-Infrared-emission-spectroscopy-of-gibbsite-boehmite-and-diaspore.pdf